

روشی سریع و جدید برای ساخت نانوکامپوزیتهای بنتونیت/دی اکسید تیتانیوم با

خاصیت بازدارندگی رشد میکروبی

فاطمه آقازاده چورس

گروه علوم و صنایع غذایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سراب

محمد قربان پور و راضیه شایق

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی

(دریافت مقاله ۹۴/۰۳/۲۳- پذیرش مقاله : ۹۴/۰۸/۲۴)

چکیده

یکی از روشهای مدرن برای گندزدایی آب، استفاده از نانوفناوری است. مشکل اصلی در استفاده از این فناوری جهت گندزدایی آب، در دسترس بودن تولیدکنندگانی است که بتوانند مقادیر فراوانی از نانومواد را با قیمت مناسب و کیفیت مطلوب تامین کنند. برای تحقق این امر، تحقیق حاضر روشی ساده و ارزان را ارائه می‌کند. بدین منظور، نانوکامپوزیتهای دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت از طریق قراردادن بنتونیت در دی‌اکسیدتیتانیوم در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و ۷۰۰ °C بمدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه تهیه شدند. برای سنتز این نانوکامپوزیت از هیچ عامل احیا کننده و یا ماده شیمیایی به غیر از دی‌اکسیدتیتانیوم استفاده نشد. نانوکامپوزیت دی‌اکسیدتیتانیوم/بنتونیت ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی، اسپکتروفتومتر، تفرق اشعه ایکس و طیف نگاری فلورسانس اشعه ایکس مورد ارزیابی قرار گرفتند. با روش ارائه شده در این تحقیق سنتز نانوذرات با اندازه تقریباً یکنواخت حدود ۹۹/۶-۹۶/۷ نانومتر و تثبیت همزمان آنها بر روی پایه بنتونیتی در زمانی کمتر از ۶۰ دقیقه میسر شد. آنالیز تفرق اشعه ایکس نشانگر این موضوع بود که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم سنتز شده دارای فاز آاناتاز است. بررسی خواص ضد میکروبی این نانوکامپوزیت نشانگر توانایی بازدارندگی رشد آنها بر ضد باکتری اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس بود.

واژه‌های کلیدی: دی‌اکسیدتیتانیوم، بنتونیت، ضد میکروب، نانوکامپوزیت.

A novel and quick method for synthesis of antibacterial bentonite/titanium dioxide nanocomposites

F. Aghazade Choras

Department of food science, Islamic Azad University-Sarab Branch

M. Ghorbanpour and R. Shayegh

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Mohaghegh Ardabili

(Received 13 June 2015, accepted 15 November 2015)

Abstract

Production of nonmaterial by an appropriate price and good quality is the main problem in using of nanotechnology. For achieving this discipline, present study proposed a simple and cost effect method. Nanocomposites of bentonite/titanium dioxide nanocomposites were synthesized for using as an antibacterial material by a prompt and simple alkaline ion exchange method. The preparation of nanocomposite was achieved by heating a mixture of TiO₂ and bentonite at 500, 600 and 700 °C for 30 and 60 minute. For synthesis of these nanocomposites, no reduction agent or chemical material not used except TiO₂ and bentonite. The nanocomposites were characterized by XRD, XRF, SEM and DRS. SEM observations confirmed the formation of TiO₂ particles on the clay surfaces with the mean average size of about 96.7-99.6 nm at less than 60 min. The XRD analysis showed the presence of anatase structure of TiO₂ nanoparticles within the clay mineral layers. The nanocomposite have antibacterial effect on the S. aureus and E. coli bacteria.

Key words: Titanium dioxide, Bentonite, Antibacterial, Nanocomposites.

E-mail of corresponding author: Ghorbanpour@uma.ac.ir.

مقدمه

یکی از آلودگیهای بسیار عمده و خطرناک منابع آب، آلودگیهای بیولوژیکی است. آب می تواند به انواع میکروارگانیسمها اعم از انواع باکتریها، انگلها، قارچها و ویروسها آلوده شود. آلودگی عمده و شایع آب، آلودگیهای باکتریایی و انگلی است که به طرق مختلف این باکتریها را باید از بین برد. روشهای گوناگونی برای گندزدایی منابع آب وجود دارد که بطور کلی به دو دسته شیمیایی و فیزیکی تقسیم می شوند. از روشهای رایج شیمیایی می توان به کلر زنی و استفاده از ازن و از روشهای رایج فیزیکی می توان به حرارت دهی، فیلتراسیون و پرتو دهی اشاره کرد. در روشهای متداول تصفیه آب از انواع اکسیدانهای قوی (نظیر کلر) به عنوان ترکیبات گندزدا جهت حذف پاتوژنها (باکتریها و ویروسها) در مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از این ترکیبات می تواند منجر به تولید فرآوردههای جانبی سمی همانند تری هالومتانها، اسیدهای هالو استیک و آلدئیدها شود. بنابراین به عوامل گندزدای جدیدتر نیاز است.

روشهای جدیدتر در گندزدایی آب بر پایه استفاده از نانوذرات است. در حال حاضر تحقیقات زیادی برای استفاده از نانو تکنولوژی در زمینه ضد عفونی آب انجام می شود (۱). بر اساس تحقیقات موجود، تعدادی از یونهای فلزی (نقره، مس و روی) و نانوذرات اکسیدهای فلزی (اکسیدتیتانیوم و اکسیدروی) دارای خاصیت ضد میکروبی هستند (۲-۷). در میان نانوذرات، تیتانیوم دی اکسید یا تیتانیا یک ماده شناخته شده است و با توجه به ثبات ساختار شیمیایی، زیست سازگاری، خواص فیزیکی، نوری و الکتریکی مناسب کاربرد بسیار زیادی یافته است (۸،۹،۲۰).

از ویژگیهای منحصر به فرد تیتانیا فوتوکاتالیست بودن آن است که آلایندهها را شکسته و ترکیبات آلی مضر را به مولکولهای ساده از قبیل دی اکسید کربن و آب تبدیل می کند. در واقع، دی اکسیدتیتانیوم توسط مکانیسمهای مختلفی منجر به مرگ باکتریها می شود؛ این مکانیسمها

عبارتند از: اتصال به کوآنزیم آ موجود در داخل باکتریها و ممانعت از تنفس آنها، ایجاد اختلال در غشاء و دیواره باکتریها و در نهایت نشت یون کلسیم درون آنها (۱۰-۱۲). روشهای مختلفی برای سنتز نانوذرات همانند تجزیه شیمیایی، تشعشع میکروویو، سونوشیمی، احیای شیمیایی، سولووترمال و الکتروشیمی گزارش شده است ولیکن این روشها معمولاً نیاز به استفاده از سورفکتانتها و احیا کننده دارند که این مواد معمولاً سمی و هزینه بر هستند. همچنین اکثر این روشها شامل چندین مرحله بوده و چندین ساعت تا چند روز طول می کشند (۱۳-۱۴).

از سوی دیگر، جداسازی نانوذرات پس از استفاده، بدلیل اندازه ریزشان دشوار بوده و باقی ماندن آنها در آب می تواند برای سلامتی انسان و یا محیط زیست مضر باشد. در غیر این صورت خود نانوذرات می توانند منجر به آلودگی آب شوند. با توجه به این مسایل، ترکیب نانوذرات با مواد دیگر زیست سازگار، پایدار و بی اثر ضروری است تا از مزایای نانوذرات در کاربردهای مختلف بتوان استفاده نمود. بنابراین این ذرات را با توجه به خاصیت آنتی باکتریال آنها می توان با پایههای مختلف مخلوط کرد و نانوکامپوزیت حاصل را در تصفیه آب استفاده نمود و بدین وسیله از فساد میکروبی آن جلوگیری نمود. یکی از این پایهها بنتونیت است. بنتونیت یک ماده از دسته رسها است و از کانیهای متورم شونده تشکیل شده که بیشتر مونت موریلونیت و به مقدار کمی بیدلایت هستند (۱۵).

به تازگی تنها گروههای کمی به مطالعه در زمینه ساخت کامپوزیتهای با خاصیت ضد میکروبی بر پایه تیتانیوم دی اکسید اقدام کرده اند. در این زمینه کوباکا و همکارانش روش تولیدی را توصیف کردند که در آن با فرآیند ذوب پلیمر اتیل وینیل الکل، فیلمهای نانوکامپوزیت اتیل وینیل الکل/تیتانیوم دی اکسید را با مقادیر مختلف تیتانیوم دی اکسید ساختند. این نانوکامپوزیت دارای خاصیت عالی ضد میکروبی علیه تعداد زیادی باکتریهای گرم مثبت و گرم منفی بودند (۱۶). در تحقیقی دیگر، این گروه با استفاده از

۷۰۰ غوطه ور شد. پس از زمان مورد نظر و سرد شدن، نمونه‌ها توسط آب و با کمک اولتراسوند شسته شده و پس از فیلتراسیون در آون خشک شدند.

برای راحتی، نمونه‌های تهیه شده بر اساس زمان و دمای مورد استفاده نامگذاری شدند. بدین منظور بتونیت تماس داده شده با دی اکسید تیتانیوم مذاب بمدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای °C ۵۰۰، بمدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای °C ۶۰۰ و بمدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دمای °C ۷۰۰ بترتیب نمونه‌های ۱ تا ۶ نامگذاری شدند.

شناسایی نانوکامپوزیتهای بتونیت/دی اکسید تیتانیوم
تغییرات مورفولوژی نانو کامپوزیتهای بتونیت/دی اکسید تیتانیوم توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (LEO 1430VP, Germany) بررسی شد. طیف جذب نور و ساختار کریستالی نانوکامپوزیت بتونیت/دی اکسید تیتانیوم تهیه شده، قبل و بعد از تثبیت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم توسط دستگاه اسپکتروفتومتر طیف جذبی (Korea Sinco S4100) و تفرق اشعه ایکس (EQuinox 3000) مورد ارزیابی قرار گرفت.

آنالیز طیف نگاری میکرو فلورسانس اشعه ایکس (EDXRF) توسط دستگاه (XMF-104 X-ray Micro Analyzer) انجام شد. برای این منظور، نمونه‌ها در یک محل مشخص و ارتفاع ثابت از پایه نگهدارنده قرار گرفتند. دما طی انجام آزمایشات در محدوده °C ۳۲-۳۴ کنترل شد. ولتاژ و جریان دستگاه بترتیب ۳۰ kV و ۳۰ μA به مدت ۵۰ S تنظیم شد.

خواص ضد باکتری نانو کامپوزیت بتونیت دی اکسید تیتانیوم

به منظور ارزیابی اثر ضد باکتری نانوکامپوزیت تهیه شده از روش شیک فلاسک استفاده شد. بدین منظور، ازکشت تازه باکتریهای اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس کدورت نیم مک فارلند تهیه و از رقت ۱/۱۰ به لوله آزمایش حاوی

ایزوتاکتیک پروپیلن و نانوذرات تیتانیوم دی اکساید نانوکامپوزیتی با هزینه کمتر با خاصیت ضد میکروبی تولید نمودند (۱۷،۱۸). چن و همکارانش (۷) نانوکامپوزیت مونت موریلینت/اکسید تیتانیوم بهمراه تنادیوم را با روش سل ژل تهیه نمودند و خاصیت فتوکاتالیستی آن را مورد ارزیابی قرار دادند.

مشکل اصلی در استفاده از فناوری نانو برای تصفیه آب، در دسترس بودن تامین کنندگانی است که بتوانند مقادیر فراوانی از نانومواد با قیمت مناسب را تامین نمایند. در این مطالعه برای تحقق این امر، گروه ما از روش تبادل یونی قلیایی اصلاح شده استفاده نموده است. در تبادل یونی قلیایی بتونیت را به نمک فلز مورد نظر در حالت مذاب اضافه می کنند. در این حالت سدیم موجود در بتونیت از ساختار آن خارج شده و فلز موجود در نمک مذاب جایگزین آن می شود (۱۹،۲۰). در روش اصلاح شده ارایه شده در این تحقیق، برای اولین بار، ما بجای استفاده از نمک حاوی تیتانیوم از پودر دی اکسید تیتانیوم استفاده نمودیم. پودر دی اکسید تیتانیوم مذاب پس از شدن بعنوان حلال عمل می کند و در این هنگام ذرات شروع به تشکیل شدن می کنند. بنظر می رسد در این حالت نمک مذاب این روش بسیار ساده و سریع بوده و نیاز به ابزار و تجهیزات گرانها ندارد. علاوه بر این، در این روش نیاز به محلولسازی و یا افزودن عوامل شیمیایی مختلف همانند عوامل احیاکننده و سورفکتانت نیست.

مواد و روشها

بتونیت فعال از کارخانه گوهر خاک خاور (ایران، میانه) خریداری شد. مولر هیتون براث، نوترینت آگار و اکسید تیتانیوم از کمپانی مرک تهیه شد. باکتری اشرشیاکلی (PTCC 1270) و استافیلوکوکوس (PTCC 1112) از سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران تامین شد.

تهیه نانو کامپوزیت بتونیت دی اکسید تیتانیوم

بتونیت در حمام مذاب دی اکسید تیتانیوم (با نسبت وزنی ۱ : ۱) به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه در دماهای ۵۰۰، ۶۰۰ و °C

خلاصه، با تغییرات دما و زمان می توان تعداد نانوذرات تشکیل شده بر روی پایه بتونیتی را کنترل کرد. لیکن این تغییرات بر روی اندازه نانوذرات تاثیر معناداری ندارد.

جدول ۱. میانگین اندازه نانوذرات تشکیل شده بر روی بتونیت.

نمونه	میانگین اندازه ذرات
۱	$42/2 \pm 99/6$
۲	$27/3 \pm 97/7$
۳	$38/1 \pm 96/7$
۴	$31/3 \pm 97/8$
۵	$29/1 \pm 96/9$
۶	$47/4 \pm 99/4$

شکل ۲ طیف جذب نور بتونیت، تیتانیا و نانوکامپوزیتهای را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود ماده دی اکسید تیتانیوم دارای دو پیک در طول موجهای حدود ۳۴۵ و ۳۰۹ نانومتر است. بتونیت نیز دارای یک پیک در طول موج حدود ۳۱۶ نانومتر است. همانطور که شکل ۲ نمایش می دهد طیف جذبی نانوکامپوزیتهای دارای مشابهت با طیف جذبی تیتانیا و بتونیت اولیه است. طیف این نانوکامپوزیتهای دارای دو پیک در طول موجهای حدود ۳۴۸ و ۳۱۹ نانومتر است. با مقایسه طیف حاصل از نانوکامپوزیتهای با طیف بتونیت و تیتانیای اولیه می توان نتیجه گرفت که پیک موجود در طول موج حدود ۳۴۸ نانومتر به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تشکیل شده بر روی بتونیت و پیک دوم با بتونیت اولیه ارتباط دارد. با افزایش زمان و دمای تبادل یونی، پیک ۳۴۸ نانومتر دچار تغییر شده است. این پیک برای نمونه ۱ بشکل یک شانه مشاهده می شود. افزایش بیشتر زمان تبادل یونی موجب افزایش شدت این پیک شده، بطوری که در مورد نمونه ۶ ارتفاع این پیک بیش از پیک ۳۱۹ نانومتر شده است.

۵ سی سی محیط کشت مایع مولر هیتتون براث استریل افزوده شد. در ادامه، مقدار ۰/۰۵ گرم از هر نانوکامپوزیت داخل لوله آزمایش ریخته و لوله ها داخل انکوباتور 37°C بمدت ۲۴ ساعت انکوبه شدند. سپس از لوله های فوق رقت سریال تهیه شد و از هر رقت ۱۰۰ میکرون بر روی محیط کشت جامد نوترینت آگار کشت داده شد. تعداد باکتریها با استفاده از ضرب تعداد پرگنه در عکس رقت ضربدر ۱۰ (بعلت محاسبه در ۱ mL) محاسبه گردید. میزان درصد بازدارندگی باکتریها در مجاورت نانوکامپوزیتها طبق معادله (۱) محاسبه گردید:

$$\text{معادله (۱)} \quad \text{درصد بازدارندگی رشد} = (B-A)/B$$

در این فرمول B تعداد کلنی باکتریها بعد از ۲۴ ساعت در عدم حضور و A در حضور نانوکامپوزیت در یک میلی لیتر محیط کشت مورد استفاده است.

نتایج و بحث

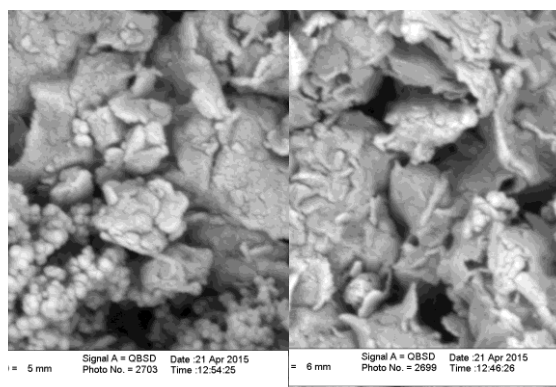
رنگ و شکل ظاهری بتونیت پس از تثبیت ذرات دی اکسید تیتانیوم تغییر قابل ملاحظه ای نداشت. شکل ۱ عکسهای میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/بتونیت را نشان می دهد. همانطور که از شکل ۱ مشاهده می شود، با قرار دادن بتونیت در تیتانیای مذاب، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی سطح آنها تشکیل شده است. تعداد نانوذرات تشکیل شده بر روی نمونه تهیه شده در دمای 500°C بسیار محدود است. افزایش زمان و دمای تماس بتونیت با تیتانیای مذاب تاثیری مثبت بر روی تعداد نانوذرات و تاثیر بسیار اندکی بر روی اندازه نانوذرات تشکیل شده داشته است. این امر را می توان با مقایسه نمونه تهیه شده در دمای 500°C و 700°C اثبات نمود. نمونه تهیه شده در دمای 700°C به مدت ۱ ساعت تا حد زیادی از نانوذرات پوشانده شده است. جدول ۱ میانگین اندازه نانوذرات تشکیل شده را نشان می دهد. همانطور که این جدول مشخص می کند اندازه ذرات تشکیل شده در محدوده ۹۹/۶-۹۶/۷ nm است. بطور

نانوکامپوزیتهای حاصل از زمان تبادل یونی در دماها و زمانهای مختلف، موجب تغییر قابل ملاحظه ای در طول موج جذب و تیزی پیکها و در نتیجه غیریکنواختی توزیع اندازه ذرات نشده است. این نتایج با نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی مطابقت دارد.

شکل ۳. طیف میکرو فلورسانس اشعه ایکس حاصل از بنتونیت و نمونه ۶ نمایش می دهد. بنتونیت اولیه دارای عناصر آهن، مس و روی بوده است. پس از انجام تبادل یونی قلیایی، نانوکامپوزیت حاصل دیگر دارای مس و روی نبوده، مقدار آهن موجود در آن نیز نسبت به بنتونیت اولیه کاهش یافته و پیک جدید مربوط به تیتانیوم مشاهده می شود (طیف نانوکامپوزیتهای دیگر نیز مشابه شکل ب-۸ هستند). بنابراین می توان نتیجه گرفت که در ضمن تبادل یونی قلیایی عناصر مس و روی موجود در بنتونیت از ساختار آن خارج شده و دی اکسید تیتانیوم جایگزین آن شده است.

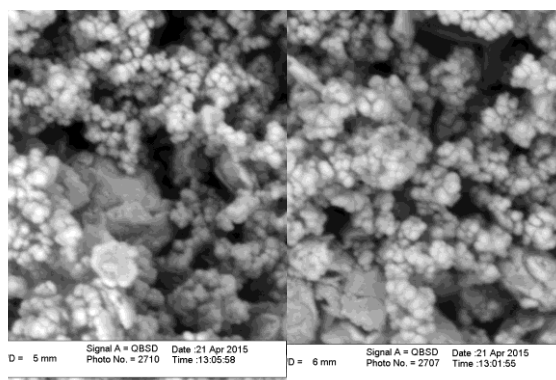
شکل ۴ منحنی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیتهای تیتانیا/بنتونیت را نمایش می دهد. بر این شکل و شکل ۳-آ، بنتونیت حاوی مونت موریلینیت ($2\theta = 0^\circ$ و $2\theta = 20^\circ$) و برخی مواد معدنی مربوط به آن همانند کوآرتز ($2\theta = 26^\circ$) است. با کمک این شکل می توان به وجود فازهای مختلف تیتانیوم با کمک این شکل می توان به وجود فازهای مختلف تیتانیوم نانوکامپوزیت سنتز شده پی برد. در این شکل پیکهای موجود در زوایای 25.034° ، 47.074° ، 37.09° و 54.08° نشان دهنده فاز آنتاز است (۲۲-۲۴). هیچ پیک مرتبط با فاز روتیل تیتانیا ($2\theta = 27.04^\circ$) در نانوکامپوزیت دیده نمی شود. فاز آنتاز بدلیل خواص فیزیکی و شیمیایی و پایداری مناسب مزایای بیشتری دارد.

جدول ۲ نتایج تست آنتی باکتریال و درصد بازدارندگی رشد نانوکامپوزیتهای تیتانیا/بنتونیت را بر ضد دو باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان می دهد.



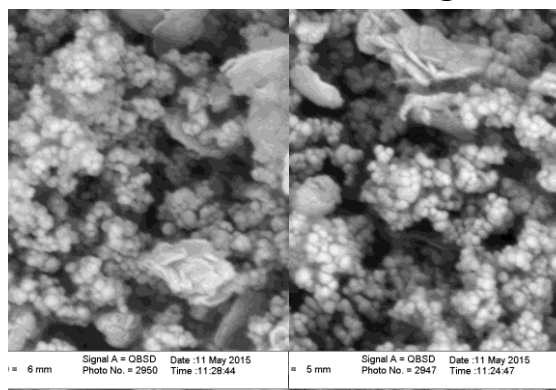
(ب)

(الف)



(د)

(ج)

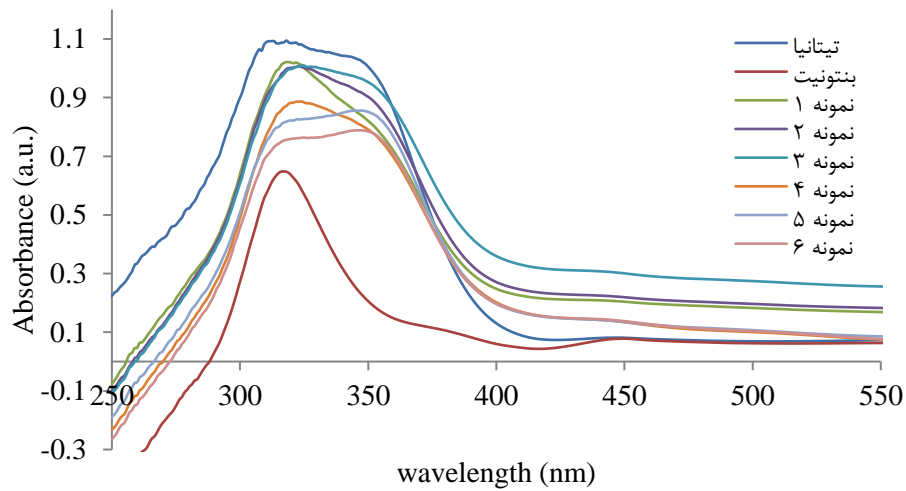


(ز)

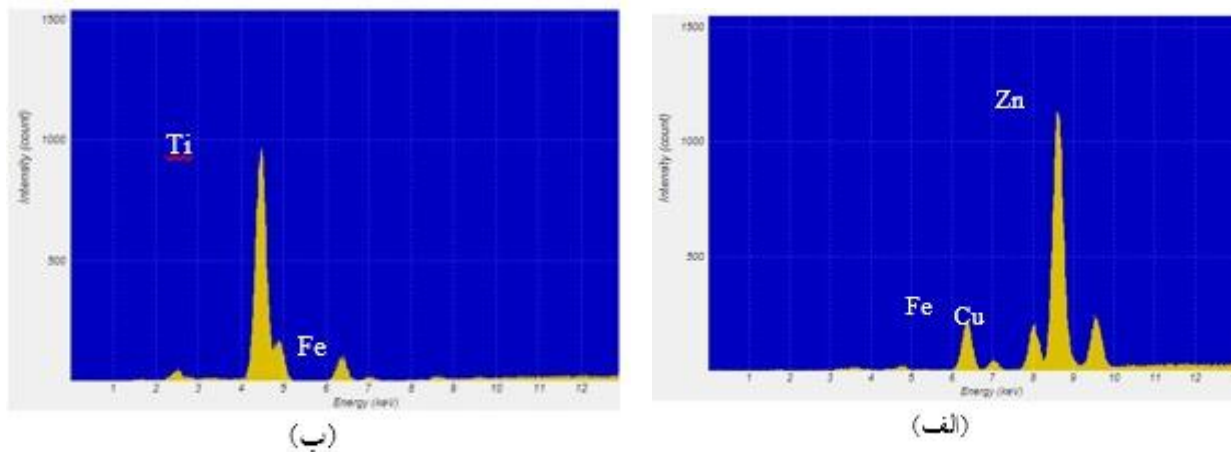
(ر)

شکل ۱. عکس میکروسکوپ نانوکامپوزیتهای نمونه شماره ۱ (الف)، ۲ (ب)، ۳ (ج)، ۴ (د)، ۵ (ر) و ۶ (ز).

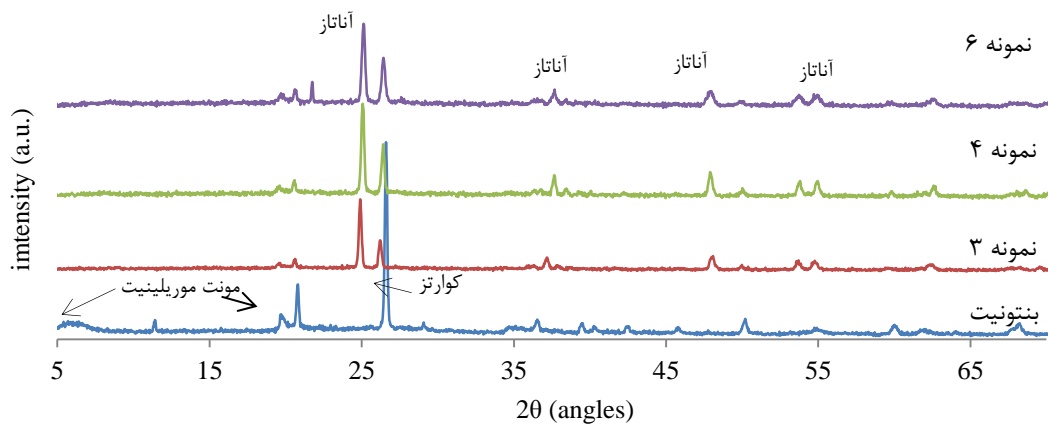
این امر را با توجه به شکل ۱ می توان با افزایش مقدار نانوذرات تشکیل شده بر روی بنتونیت توجیه نمود. بر اساس گزارشات موجود، شکل نمودار طیف جذب نانوذرات با اندازه، مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات تناسب دارد (۱۹،۲۱). هر اندازه توزیع اندازه ذرات یکنواخت تر باشد پیک حاصل تیزتر و متقارنتر خواهد بود. بر این اساس



شکل ۲. نمودار طیف جذب دی اکسید تیتانیوم، بنتونیت و نانوکامپوزیتهای دی اکسید تیتانیوم/بنتونیت.



شکل ۳. طیف میکرو فلورسانس اشعه ایکس حاصل از بنتونیت (ا) و نمونه ۶ (ب).



شکل ۴. منحنی پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیتهای تیتانیا/بنتونیت.

تولید شده و خاصیت آنتی باکتریال این نانوذرات تقویت شود (۲۵). لیکن بر اساس نتایج این تحقیق نانوکامپوزیتهای دی اکسید تیتانیوم/ بتونیت قادرند جلوی تکثیر طبیعی باکتری‌ها را گرفته و منجر به کاهش زیادی در تعداد باکتریها شوند یا بعبارت دیگر دارای تاثیر بازدارندگی رشد است.

جدول ۲. درصد بازدارندگی نانوکامپوزیتهای دی اکسید تیتانیوم/ بتونیت علیه باکتری اشرشیاکلی.

درصد بازدارندگی رشد		
اشرشیاکلی	استافیلوکوکوس اورئوس	
۰/۰۰	۰/۰۰	بتونیت
۹۹/۳۸	۴۰/۰۰	۱
۹۹/۹۸	۸۷/۰۰	۲
۹۹/۹۹	۸۷/۲۹	۳
۹۹/۴۳	۹۸/۷۱	۴
۹۹/۹۵	۹۷/۱۴	۵
۹۹/۹۵	۹۸/۰۴	۶

نتیجه گیری

نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/ بتونیت از طریق قراردادادن بتونیت در دی اکسید تیتانیوم مذاب در دماها و زمانهای مختلف تهیه شد. برای سنتز این نانوکامپوزیت از هیچ عامل احیا کننده و مرحله محلول سازی استفاده نشد. نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/ بتونیت ساخته شده توسط میکروسکوپ الکترونی و اسپکتروفتومتر مورد ارزیابی قرار گرفت. با روش ارایه شده در این تحقیق سنتز نانوذرات با اندازه تقریباً یکنواخت حدود ۹۹/۶-۹۶/۷ نانومتر و تثبیت همزمان آنها بر روی پایه بتونیتی در زمانی کمتر از ۶۰ دقیقه میسر شد. آنالیز تفرق اشعه ایکس نشانگر این بود که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم سنتز شده دارای فاز آاناتاز بوده اند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده دارای

همانطور که از جدول ۱ مشاهده می شود بتونیت اولیه دارای خاصیت ضد میکروبی نیست. در عدم حضور نانوکامپوزیت تیتانیا/بتونیت، محیط کشت استافیلوکوکوس اورئوس دارای $10^8 \times 6/1$ باکتری و محیط کشت اشرشیاکلی دارای $10^7 \times 7/0$ باکتری در ثانیه صفر و محیط کشت استافیلوکوکوس اورئوس دارای $10^{12} \times 5/0$ باکتری و محیط کشت اشرشیاکلی دارای $10^{13} \times 7/3$ باکتری پس از ۲۴ ساعت انکوباسیون بودند. پس از قرار دادن نانوکامپوزیتها در مجاورت باکتری‌های مورد آزمایش و با گذشت ۲۴ ساعت مشاهده گردید که تعداد باکتری‌ها در مقایسه با محیط دارای رشد کمتری بوده اند. با توجه به نتایج حاصله، باکتری گرم منفی اشرشیاکلی دارای مقاومت بیشتری نسبت به باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس بوده است. نمونه ۴ تا ۶ نانوکامپوزیتهای تیتانیا/بتونیت دارای بیشترین درصد بازدارندگی رشد علیه اشرشیاکلی به میزان بیش از ۹۷٪ بوده اند. این در حالی است که تمامی نانوکامپوزیتها دارای اثر بازدارندگی به مقدار بیش از ۹۹٪ بر ضد استافیلوکوکوس اورئوس بودند. بنابراین با رجوع به شکل ۱ می توان نتایج بازدارندگی رشد و تفاوتهای آن را تفسیر نمود. همانطور که پیشتر ذکر شد با افزایش زمان و دمای تبادل یونی قلیایی، تعداد نانوذرات تشکیل شده بر روی پایه بتونیتی افزایش می یابد و در نتیجه اثر بازدارندگی رشد نانوذره تشکیل شده بیشتر می شود.

با مقایسه نتایج حاصل از نانوکامپوزیتهای دی اکسید تیتانیوم/ بتونیت با نتایج حاصل از تحقیقات قبلی انجام شده با استفاده از نانوذرات دیگر همانند نانوذرات مس، نانوذرات روی و نانوذرات نقره می توان نتیجه گرفت که نانوذرات تیتانیوم دارای خاصیت آنتی باکتریال ضعیفتری هستند. این امر را می توان با خاصیت فتوکاتالستی تیتانیوم اکسید اصلاح نمود. بدین منظور باید از تابش نور ماورای بنفش استفاده نمود تا در محیط کشت بر اساس خاصیت فتوکاتالستی تیتانیوم اکسید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل

Solar-Assisted Water Disinfection System, Environmental Science and Technology, 28 (2002) 934-938.

11. F. Chen, X. Yang, F. Xu, Q. Wu and Y. Zhang, *Photocatalytic Bactericidal Effect and Organic Matter Degradation of TiO₂ Part I: Observation of Phenomena*, Environment Science and Technology, 43 (2009) 1180-1184.

12. P. Maness, S. h. Smolinski, D. M. Blake, Z. h. Huang, E. J. Wolfrum and W. A. Jacoby, *Bacterial Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an understanding of its killing mechanism*, Applied and Environmental Microbiology, 65 (1999) 4094-4098.

13. W. Zhang, L. Zou and L. Wang, *Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review*, Applied Catalysis A: General, 371 (2009) 1-9

14. A. Y. Shan, T. I. M. Ghazi, S. A. Rashid, *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 389 (2010) 1-8.

15. P. Malakul, K. R. Srinivasan and H. Y. Wang, *Metal adsorption and desorption characteristics of surfactant-modified clay complexes*, Ind. Eng. Chem, 37 (1998) 4296-4301.

16. A. Kubacka, C. Serrano, M. Ferrer, H. Lundsford, P. Bielecki, M. L. Cerrada, M. Fernandez-Garcia and M. Fernandez-Garcia, *High-performance dual-action polymer-TiO₂ nanocomposite films via melting processing*, Nano Lett., 7 (2007) 25-29.

17. A. Kubacka, M. L. Cerrada, C. Serrano, M. Fernández-García, M. Ferrer, M. Fernández-García, *Light-driven novel properties of TiO₂-modified polypropylene-based nanocomposite films*, Nanosci. Nanotechnol, 8 (2008) 32-41.

18. A. Kubacka, M. Ferrer, M. L. Cerrada, C. Serrano, M. Sánchez-Chaves, M. Fernández-García, A. de Andrés, R. J. Jiménez-Rioboó, F. Fernández-Martín and M. Fernández-García, *Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin Films*. Appl. Catal. B: Environ., 89 (2009) 441-447.

19. Z. W. Dong, X. C. Yang, Z. H. Li, J. X. Xu, K. J. Liu, C. F. Zhang, G. J. You, Y. L. Yan and S. X. Qian, *Ultrafast dynamics of copper nanoparticles embedded in soda-lime silicate glass fabricated by ion exchange*, Thin Solid Films, 517 (2009) 6046-6049.

بیشترین درصد بازدارندگی رشد علیه باکتری اشرشیاکلی به میزان بیش از ۹۷٪ بوده اند. این در حالی است که تمامی نانوکامپوزیتهای دارای اثر بازدارندگی به مقدار بیش از ۹۹٪ بر ضد استافیلوکوکوس اورئوس بودند.

مراجع

1. M. Moritz and M. Geszke-Moritz, *The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles*, Chemical Engineering Journal, 228 (2013) 596-613.

2. L. Zhao, H. Wang, K. Huo, L. Cui, W. Zhang, H. Ni, Y. Zhang, Z. Wu and P. K. Chu, *Antibacterial nano-structured titania coating incorporated with silver nanoparticles*, Biomaterials, 32 (2011) 5706-5716.

3. A. Top and S. Ulku, *Silver, zinc and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity*, Appl. Clay Sci., 27 (2004) 13-19.

4. G. Özdemir, M. H. Limoncu and S. Yapar, *The antibacterial effect of heavy metal and cetylpyridinium-exchanged montmorillonites*, Appl. Clay Sci, 48 (2010) 319-323.

5. K. Kawahara, K. Tsuruda, M. Morishita and M. Uchida, *Antibacterial effect of silver zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions*, Dent. Mater, 16 (2000) 452-455.

6. Y. Wang, X. Xue and H. Yang, *Modification of the antibacterial activity of Zn/TiO₂ nanomaterials through different anions doped*, Vacuum, 101 (2014) 193-199

7. K. Chen, J. Li, W. Wang, Y. Zhang, X. Wang and H. Su, *The preparation of vanadium-doped TiO₂-montmorillonite nanocomposites and the photodegradation of sulforhodamine B under visible light irradiation*, Applied Surface Science, 257 (2011) 7276-7285.

8. J. Liu, X. Li, S. Zuo and Y. Yu, *Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites*, Applied Clay Science, 37 (2007) 275-280.

9. U. diebold, *Structure and properties of TiO₂ surfaces*, a brief review, Appl. Phys. A 76 (2002) 1-7.

10. C. Wei, W. Y. Lin, Z. Zainal, N. E. Williams, K. Zhu, A. P. Kruzic, R. L. Smith and K. Rajeshwa, *Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a*

20. Y. Ti, F. Qiu, Y. Cao, L. Jia, W. Qin, J. Zheng and Gerald Farrell, *Photoluminescence of copper ion exchange BK7 glass planar Waveguides*, Mater. Sci., 43 (2008) 7073–7078.

۲۱. قربان پور محمد، تاثیر ضخامت و دمای حرارت دهی بر روی مورفولوژی و پاسخ تشدید پلاسمون سطح متمرکز نانو ساختار دولایه طلا/نقره، علوم و مهندسی سطح، ۲۲ (۱۳۹۳) ۶۳-۷۰.

22. G. Fu, P. S. Vary and C. T. Lin, *Anatase TiO₂ Nanocomposites for Antimicrobial Coatings*, Phys. Chem. B, 109 (2005) 8889-8898.

23. E. Rossetto, D. I. Petkowicz, J. H. Z. dos Santos, S. B.C. Pergher and F. G. Penha, *Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue*, Applied Clay Science, 48 (2010) 602–606.

24. S. Ghodke, S. Sonawane, R. Gaikawad and K. C. Mohite, *Tio₂/Nanoclay Nanocomposite for Phenol Degradation in Sonophotocatalytic Reactor*, Chemical Engineering, 90 (2012) 1153-1159.

25. Ghorbanpour M., *Synthesis, characterization, and antimicrobial activity of alkaline ion exchanged Zn/bentonite nanocomposites*, Central South University, accepted23(4)787-792.