

سنتز، مشخصه‌یابی و ارزیابی عملکرد غشاهای میکروفیلتراسیون کاتیونی پوشش داده شده با نانوکامپوزیت اکسید روی/کیتوسان/اکسید نقره در حذف باکتری استافیلوکوس اورئوس از آب

سیدبهنام غفاری^۱، محمدحسین صراف زاده^{۲*}

۱- پژوهشگر پسادکتر، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- استاد، کرسی یونسکو در بازیافت آب، دانشکده مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

*نویسنده مسئول: sarrafzdh@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲/۰۷/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۲

چکیده

در این پروژه اصلاح سطحی غشاهای میکروفیلتراسیون برای توسعه سیستم‌های گندزدایی آب ارزان برای مناطقی که از عدم دسترسی مناسب به آب آشامیدنی رنج می‌برند، انجام گردید. از دو استراتژی برای حذف باکتری‌ها استفاده شده است. گیرانداختن آنها از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی باکتری‌ها با سطح کاتیونی غشاء و اثرات ضدباکتریایی نانوکامپوزیت اکسید روی/کیتوسان/اکسید نقره که در مقایسه با نانوذرات نقره، به کار رفته در تحقیقات پیشین، بسیار ارزان‌تر است. پوشش کاتیونی حاوی نانوذرات بر روی سطح میکروفیلتراسیون پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)، از طریق پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین در حضور نانوذرات انجام گردید. نانوذرات و غشاهای تولیدی از طریق روش‌های مشخصه‌یابی همچون XRD، FTIR، FE-SEM، EDAX، آنالیز زاویه‌تماس و آزمون‌های آنتی‌باکتریال مطالعه شدند. نتایج مطالعات نشان داد که اصلاح سطحی غشاهای منجر به بهبود آب دوستی آنها (از زاویه تماس ۱۳۶ به ۷۶ درجه) و کاهش نه چندان شدید شار آب خروجی (۳۷ درصد کاهش شار) شده است. پتانسیل حذف عوامل بیماری‌زا از طریق حذف باکتری استافیلوکوس اورئوس بررسی گردید. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی غشاهای منجر به حذف نزدیک به ۹۹/۹۸٪ از باکتری فوق شده است و این غشاهای می‌توانند به عنوان روشی برای توسعه سیستم‌های غشایی برای

کلمات کلیدی: نانوذرات آنتی‌باکتریال، گندزدایی آب، غشاءهای میکروفیلتراسیون، نانوکامپوزیت‌های اکسید روی، کیتوسان.

Synthesis, characterization and performance evaluation of cationic microfiltration membranes coated with ZnO/CS/Ag₂O nanoparticles for *S. aureus* removal from water

Seyed-Behnam Ghaffari¹, Mohammad-Hossein Sarrafzadeh^{2*}

1- Postdoctoral researcher, UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Professor, UNESCO Chair on Water Reuse, School of Chemical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author: sarrafzdh@ut.ac.ir

Received: 19/06/2023

Revised: 22/10/2023

Accepted: 13/11/2023

Abstract

In the present study, the surface modification of polymeric microfiltration (MF) membranes was done to develop cheap water disinfection systems for areas that suffer from a lack of access to drinking water. Two strategies have been used to remove bacteria. Their capture occurs through the electrostatic interaction of bacteria with the cationic surface of the membrane and the antibacterial effects of zinc oxide/chitosan/silver oxide nanocomposite, which is much cheaper compared to silver nanoparticles used in previous reports. Polytetrafluoroethylene (PTFE) microfiltration, with an average pore size of 450 nm, was modified through the polymerization of polydopamine (PDA) and polyethyleneimine (PEI), and the incorporation of ZnO/CS/Ag₂O nanoparticles. The nanoparticles and membranes were analyzed through various characterization methods such as XRD, FTIR, FE-SEM, EDAX, contact angle, zeta potential and antibacterial tests. The results showed that the surface modification of the membranes significantly enhanced their hydrophilicity. Moreover, no considerable reduction in water flux was detected (37% decrease in flux). The bacterial removal efficiency (*S. aureus*) after filtration with the modified membrane was estimated at about 99.98%, which met WHO standards for drinking water. Therefore, the modified MF membrane can be considered a platform for developing cheap gravity-driven technologies to supply safe water to people.

Keywords: ZnO-based nanocomposites, Chitosan, Antibacterial nanoparticles, Microfiltration membranes, Water disinfection

۱- مقدمه

پاتوژن‌ها یا عوامل بیماری‌زای موجود در آب مانند باکتری‌ها، ویروس‌ها، پروتوزوئرها می‌توانند موجب بروز بیماری‌های گوناگون از بیماری‌های خفیف تا شدید در انسان‌ها و به خصوص کودکان شوند (Farhadkhani et al., 2021). اثربخشی و هزینه‌های روش‌های گندزدایی آب نیز مسئله مهمی است. همچنین توسعه روش‌هایی ساده، کم هزینه و قابل استفاده عموم بدون نیاز به تجهیزات پیچیده می‌تواند در شرایط اضطرار به عنوان یک پدافند غیرعامل در نظر گرفته شود. روش‌های معمول تصفیه آب برای حذف عوامل بیماری‌زا مانند به کار بردن اشعه ماورای بنفش و استفاده از گندزداها و اکسیدان‌های شیمیایی همچون کلر، برای حذف یا غیرفعال کردن باکتری و ویروسها کاملاً موثر است. این روش‌ها نیاز به تجهیزات خاص داشته و نگرانی‌های مهمی در خصوص تولید محصولات جانبی سمی مانند کتون‌ها، آلدهیدها و یون‌های کلرات در مورد روش استفاده از گندزداها و اکسیدان‌ها وجود دارد (Linden et al., 2019). استفاده از فیلتراسیون غشایی جهت حذف عوامل بیماری‌زا موثر است. حذف این میکروارگانیسم‌ها توسط سیستم‌های اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) تقریباً به صورت کامل صورت می‌پذیرد. ولی سیستم‌های فیلتراسیون با اندازه حفرات بزرگ مانند میکروفیلتراسیون (MF) به طور کامل برای این منظور موثر نیستند (Nasir et al., 2022). در تحقیقات بیان شده است که عواملی همچون باکتری‌های کروی یا میله‌ای شکل نیز می‌توانند از طریق تغییر شکل از حفرات کوچکتر از اندازه خود عبور کرده و وارد آب خروجی شوند (Gaveau et al., 2017). با این حال انرژی بالای مورد نیاز روش‌های UF، RO و NF چالشی اساسی است و از این منظر سیستم‌های میکروفیلتراسیون دارای مزیت بسیار مهمی هستند. سیستم‌های میکروفیلتراسیون با اندازه حفرات درشت به دلیل شار جریان بالا و عدم نیاز به فشار بالا و توانایی عملیاتی شدن در منازل با هزینه پایین می‌توانند به عنوان یک گزینه استراتژیک قلمداد شوند (Sinclair et al., 2018). چالش دیگر مربوط به نوع جریان فیلتراسیون است. غشاءهای میکروفیلتراسیون به صورت جریان "انتهای بسته" به کار گرفته می‌شوند که فاقد آب دورریز در جریان‌های مماسی رایج برای غشاءهای با اندازه حفرات کوچکتر از میکروفیلتراسیون می‌باشند.

توسعه فیلترهای بدون نیاز به مصرف انرژی برای گندزدایی از آب مورد توجه محققین و سازمان‌های جهانی همچون اتحادیه اروپا قرار گرفته است. در یکی از سیستم‌هایی که به تولید محصول رسیده و امکان استفاده از آن در کشورهای فقیر در حال مطالعه است، گندزدایی آب از طریق فعالیت لایه زیستی (biofilm) تشکیل شده بر روی فیلتراسیون‌های غشایی صورت می‌پذیرد (Peter, 2015).

در کنار اصلاح فیلترهای متشکل از نانوالیافها، اصلاح سطحی فیلترهای میکروفیلتراسیون سلولزی و غشاءهای سرامیکی و پلیمری یکی از روش‌هایی است که اخیراً توجه محققین را برای توسعه سیستم‌های غشایی ارزان و بدون نیاز به انرژی به خود جلب کرده است. یک استراتژی، اصلاح سطحی غشاءها با پلیمرهای کاتیونی به منظور تولید غشاءهای کاتیونی است. برهمکنش الکترواستاتیکی سطح غشاء با بار مثبت با غشاء باکتری و ویروس‌ها با بار منفی منجر به گیرانداختن این عوامل بیماری‌زا و افزایش بازده حذف آنها می‌شود (Ottenhall et al., 2018). با این حال به منظور رسیدن بازده حذف این عوامل به استانداردهای سخت گیرانه سازمان بهداشت جهانی (حذف بیش از ۹۹/۹۹ درصد)، توجه محققین در سالهای بسیار اخیر به استفاده از نانوذرات با خاصیت ضد میکروبی جلب شده است. تلفیق این دو استراتژی نشان داده است که میزان حذف حتی ویروس‌ها را می‌توان به بیش از ۹۹/۹۹ درصد رساند. در حقیقت در هر دو این استراتژی‌ها، لایه فعال سطحی مسئول اصلی حذف عوامل بیماری‌زا است. بیشترین استفاده محققین از نانوذرات نقره بوده است که به عنوان عامل ضد میکروبی قوی شناخته شده است و بیشتر از هر نانوساختاری خاصیت ضدباکتریایی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است (Menichetti et al., 2023). اتصال نانوذرات نقره به سطح غشاء سرامیکی از طریق مولکول‌های 3-aminopropyltriethoxysilane منجر به افزایش راندمان حذف باکتری‌ها تا نزدیک به ۱۰۰ درصد شده است (Wafy et al., 2023). به منظور تولید فیلترهای ارزان قیمت، اصلاح سطحی کاغذهای فیلتری سلولزی از طریق پلیمرهای کاتیونی و نانوذرات نقره نیز انجام شده است. چنانچه پوشش این فیلترها با پلیمرهای پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین و نانوذرات نقره، راندمان حذف را تا ۹۹٪ افزایش داده است. هر چند استحکام مکانیکی فیلترهای کاغذی از فیلترهای پلیمری و سرامیکی ضعیف‌تر است (Chien et al., 2021). سینکدر و همکارانش نشان دادند که اصلاح غشای پلی‌سولفونی با نانوذرات نقره و نانوذرات مس، منجر به بهبود قابل توجه راندمان حذف ویروس‌ها می‌شود (Sinclair et al., 2019). استفاده از نانوذرات در کنار ایجاد بار مثبت سطحی از این نظر نیز با اهمیت است که سیستم‌های غشایی بر پایه پلیمرهای کاتیونی به دلیل جذب ذرات با بار منفی با مشکل انسداد شدید مواجه‌اند. همچنین این پلیمرها با گذشت زمان پایدار نبوده و کارایی خود را از دست می‌دهند. در نتیجه در کنار توجه برای ارتقای پتانسیل حذف عوامل بیماری‌زا باید به رفع مشکلات معمول غشاءهای پلیمری، همچون آبدوستی پایین آنها نیز توجه کرد. جین و همکارانش فیلترهای کاغذی را با انواع نانوذرات شامل نانوذرات اکسید نقره، اکسید روی و اکسید مس پوشش داده‌اند و نتیجه گیری کرده‌اند که فیلترهای پوشش داده شده با نانوذرات اکسید نقره بالاترین فعالیت ضدباکتریایی را داشته‌اند (Jain et al., 2018). با این حال مطالعه فوق تنها به مطالعه خواص ضدباکتریایی فیلترها با استفاده از روش انتشار دیسک محدود شده است.

یکی از نانومواد که امروزه برای بهبود خواص غشاءها در تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه محققین قرار گرفته است، نانوذرات اکسید روی (ZnO) است. بهبود آبدوستی، افزایش شار و کاهش گرفتگی غشاءها از دلایل استفاده از نانوساختارهای اکسید روی است

(Shen et al., 2020). همچنین خواص فتوکاتالیستی، پایداری بالا، سمیت پایین، قابلیت تولید انواع اشکال و سطح ویژه بالای نانوساختارهای اکسید روی امتیاز ویژه‌ای برای کاربرد آنها در اصلاح غشاءها محسوب می‌شود (Sheikh et al., 2020). از سوی دیگر خواص ضد میکروبی، ضد سرطانی و سمیت شناسی نانوساختارهای اکسید روی سال‌ها است که در مطالعات گوناگون بررسی شده است (Mendes et al., 2022, Ghaffari et al., 2024, Ghaffari et al., 2019). هدف مطالعات گسترده‌ای نیز افزایش خواص ضد میکروبی آنها بوده است. استراتژی‌های بررسی شده شامل استفاده از پلیمرها و عوامل فعال سطحی برای مهندسی سطح نانوساختارها و کنترل اندازه و تمایل آنها برای آگلومره شدن، آرایش نانوساختارهای اکسید روی و تولید کامپوزیت‌هایی بر پایه اکسید روی بوده است (Abede et al., 2020). در نتیجه نانوساختارهای اکسید روی کاندیدای مناسبی برای اصلاح سطحی غشاءهای میکروفیلتراسیون برای حذف عوامل بیماری‌زا است.

در این تحقیق برای حذف باکتری‌ها از طریق میکروفیلتراسیون‌ها، از هر دو استراتژی جذب الکترواستاتیکی آنها (از طریق تولید غشاءهای کاتیونی) و فعالیت ضد میکروبی نانوساختارهای بر پایه اکسید روی استفاده شده است. استفاده از نانوذرات اکسید روی به جای نقره می‌تواند هزینه ساخت این فیلترها را کاهش دهد. چنانچه پیش‌ماده نیترات روی برای تولید نانوساختارهای اکسید روی در حدود بیست برابر ارزان‌تر از نیترات نقره که پیش‌ماده معمول تولید نانوذرات نقره است، می‌باشد. همچنین سمیت نانوذرات اکسید روی کمتر از نقره است (Hidayat et al., 2023). در نتیجه برای اولین بار اصلاح سطحی میکروفیلتراسیون پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) با استفاده از پلی‌دوپامین (PDA) و پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) و در حضور نانوکامپوزیت اکسیدروی/کیتوسان/اکسید نقره صورت پذیرفت. در کنار حذف عوامل بیماری‌زا، بهبود آب دوستی غشاء شدیداً آب‌گریز PFTE نیز از اهداف این تحقیق بوده است. حذف باکتری‌ها باید در زمان بسیار کوتاه و در پی تماس با نانوساختار صورت بپذیرد که اصطلاحاً مکانیزم کشندگی تماسی خوانده می‌شود (Imani et al., 2020). جهت افزایش خاصیت ضدباکتریایی و قدرت کشندگی تماسی باکتریایی نانوذرات اکسید روی، کامپوزیتی تشکیل شده از نانوذرات اکسید روی، کیتوسان و اکسید نقره تولید گردید. کیتوسان نه تنها یک عامل ضدباکتریایی ارزان قیمت است (Ibrahim et al., 2023)، بلکه امکان اتصال نانوذرات به سطح غشاءها را می‌تواند بهبود بخشد. درصد وزنی نقره در کامپوزیت فوق تنها ۷ درصد بوده است. نانوساختار کامپوزیتی سنتز شده و غشاءهای اصلاح شده توسط روش‌های متعدد مشخصه‌یابی مطالعه و پتانسیل حذف عوامل بیماری‌زا از طریق حذف باکتری استافیلوکوس اورئوس که دارای شکلی کروی و با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر است (Jahed et al., 2014)، بررسی گردید. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی غشاء منجر به بهبود قابل ملاحظه آب دوستی، عدم کاهش شدید شار آب خروجی و حذف باکتری‌ها تا میزان مورد نیاز بر اساس استانداردهای سازمان بهداشت جهانی گردیده است و

غشاءهای تولیدی می‌توانند جهت توسعه سیستم‌های تصفیه آب آشامیدنی در منازل و اماکنی که دسترسی به آب آشامیدنی سالم ندارند، مورد استفاده قرار گیرند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

کلرید روی، سود، نیترات نقره و اسید استیک ساخت شرکت مرک (Merck)، کیتوسان (low molecular weight)، دوپامین هیدروکلرید و پلی‌اتیلن‌ایمین (با وزن جرمی در حدود ۱۵۰۰۰) ساخت شرکت سیگماآلدریچ (Sigma-Aldrich) بوده است. غشاءهای میکروفیلتر PTFE از شرکت filtraTECH فرانسه و با میانگین اندازه حفرات ۴۵۰ نانومتر خریداری شده است.

۲-۲- تولید نانو کامپوزیت اکسیدروی/کیتوسان/اکسید نقره (ZnO/CS/Ag₂O)

تولید کامپوزیت اکسید روی و کیتوسان بر اساس فرآیند اصلاح شده بر پایه مطالعه غفاری و همکاران (Ghaffari et al., 2020) و در حضور پیش‌ماده نیترات نقره انجام گردید. ابتدا یک گرم کلرید روی به همراه ۷ میلی‌لیتر نیترات نقره ۰/۱ مولار و ۰/۱ گرم کیتوسان (low molecular weight) در ۵۰ میلی‌لیتر محلول آبی اسید استیک ۱٪ حل شدند. سپس قطره قطره محلول ۲ مولار هیدروکسی سدیم (سود) به محلول اضافه گردید تا pH محلول بر روی ۱۲ تنظیم شود. سپس ظرف واکنش برای مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. پس از جداسازی با سانتریفیوژ (دور ۷۰۰۰ بر دقیقه و برای ۱۵ دقیقه) و چندین مرتبه شست‌وشو با آب مقطر، نمونه به مدت ۲۰ ساعت و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک گردید. فرآیند یک مرتبه نیز بدون حضور کیتوسان و نیترات نقره انجام گردید که محصول به نام ZnO نام گذاری گردید.

۲-۳- اصلاح سطحی غشاءهای PTFE

جهت پلیمریزاسیون دوپامین (PD) و پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) و تشکیل لایه پلی‌دوپامین (PDA) و PEI و در نتیجه تولید غشاءهای کاتیونی از حلال تریس با pH= ۸/۵ استفاده شد. شرایط بهینه ایجاد لایه کاتیونی بر اساس مطالعه چین و همکارانش انتخاب شده است (Chien et al., 2021). ۲۰ میلی‌گرم PA و ده میلی‌گرم PEI در ۱۰ میلی‌لیتر حلال تریس حل گردید و سپس غشاءها به صورت دایره‌ای شکل و با قطر ۴۵ میلی‌متر از طریق فیچگی بریده شده و در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول ذکر شده قرار گرفت. سپس بشر در شیکرانکوباتور و در دمای محیط قرار داده شد. پس از دو ساعت غشاءها از محلول خارج شده و با آب مقطر چندین مرتبه شست‌وشو داده شده‌اند و در نهایت در هوا خشک گردیدند.

برای تولید غشاهای کاتیونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت ZnO/CS/Ag₂O مقدار ۲۰ میلی‌گرم از نانوذرات به ۱۰ میلی‌لیتر حلال تریس حاوی دوپامین (۲۰ میلی‌گرم) اضافه گردید. سپس محلول برای بیست دقیقه تحت سونیکیشن (مدل حمامی) قرار گرفت. بعد از آن ده میلی‌گرم PEI به محلول حاوی نانوذرات اضافه شد. در نهایت غشاهای به همان صورتی که در فرآیند بالا ذکر گردید، در محلول قرار گرفته و پس از دو ساعت با آب شسته شده و در هوا خشک گردیدند.

۴-۲- مشخصه‌یابی محصولات و مطالعه اثر اصلاح سطحی غشاهای بر نرخ شار آب خروجی از غشاهای

جهت مطالعه ساختار بلوری نانوذرات از آزمون پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction (XRD); Philips PW1730) با تفنگ مس ($\lambda \text{ K}\alpha 1 = 1.54 \text{ \AA}$) استفاده شده است. جهت مطالعه پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها از آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز (FTIR; Thermo Avatar) در ناحیه طول موج 4000 تا 400 cm^{-1} استفاده گردید. مطالعه تعیین اندازه ذرات و بررسی سطح غشاهای از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM; Tescan Mira3 and Zeiss Sigma 300) انجام گردید. همچنین برای آنالیز شیمیایی ذرات و غشاهای از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDAX) استفاده شد. پتانسیل زتا ذرات با استفاده از دستگاه ZetaPlus از شرکت Brookhaven Instrument انجام گردید. پتانسیل زتا غشاهای نیز از طریق دستگاه Electrokinetic Analyzer (SurPASS, Anton Paar Ltd, Austria) مطالعه شد. برای بررسی اثر اصلاح سطحی غشاهای بر شار خروجی نمونه‌های غشایی از یک ماژول جریان متقاطع با قابلیت تنظیم فشار استفاده گردید. فشار اعمالی برابر ۴ بار بوده است. شار جریان خروجی برای مطالعه اثر اصلاح سطحی غشاهای در زمان ۳۰ دقیقه محاسبه شده است. شار بر اساس رابطه زیر (رابطه ۱) بدست آمده است.

$$J = \frac{\Delta V}{\Delta t \times Am} \quad (1)$$

در این رابطه A سطح موثر غشاء بر حسب m^2 ، ΔV حجم آب تراوش یافته بر حسب L ، Δt زمان بر حسب ساعت و J شار جریان تراوش یافته بر حسب $L/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ (LMH) می‌باشد. جهت اندازه‌گیری دقیق‌تر مقدار حجم آب تراوش یافته، اندازه‌گیری حجم از طریق اندازه‌گیری وزن آب تراوش یافته با استفاده از ترازوی دیجیتال و با دقت دو رقم اعشار اندازه‌گیری شد.

۲-۵- بررسی اثرات ضد باکتریایی و حذف باکتری‌ها نانوذرات و غشاهای

۲-۵-۱- آزمون تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) نانوذرات

در ابتدا از باکتری‌های موردنظر (*E. coli* و *S. aureus*) در محیط کشت مولر هینتون براث، کشت تازه تهیه شد. سپس مقداری از هر باکتری در سرم فیزیولوژی استریل حل گردید تا کدورتی برابر با ۰/۱ تهیه شود که برابر با نیم مک‌فارلند است. از طرف دیگر، غلظت‌های مختلفی از نمونه (از یک میلی‌گرم در میلی‌لیتر تا غلظت‌های کمتر) با استفاده از محیط کشت مولر هینتون براث در حجم یک میلی‌لیتر تهیه و استریل گردید. در انتها به هر یک از نمونه‌ها، حجمی از باکتری موجود در سرم فیزیولوژی اضافه گردید که میزان باکتری‌ها برابر با صدهزار باکتری در میلی‌لیتر شود و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. همچنین یک گروه کنترل مثبت (محیط کشت به همراه باکتری) و یک گروه کنترل منفی (محیط کشت و ماده مورد تست) در نظر گرفته شده است. بعد از ۲۴ ساعت کدورت باکتری‌ها بررسی شد و نمونه‌هایی که در آن کدورت رشد باکتری مشاهده نگردید، برای تعیین MIC در نظر گرفته شدند. همچنین برای تعیین MBC، نمونه‌هایی که کدورت مشاهده نشده بود در محیط کشت مولر هینتون آگار کشت داده شد و در صورت عدم رشد باکتری، آن غلظت MBC در نظر گرفته گردید.

۲-۵-۲- آزمون دیسک دیفیوژن و اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد از غشاءها

ابتدا از نمونه‌ها دیسکی با قطر ۵ میلی‌متر تهیه گردید و سپس با استفاده از اشعه ماورای بنفش استریل گردیدند. سپس باکتری *S. aureus* تازه کشت داده شده (با کدورت OD=۰/۱ در سرم فیزیولوژی استریل) با استفاده از سوآپ استریل به صورت انبوه کشت داده شد (در محیط کشت مولر هینتون آگار). در مرحله بعد نمونه‌ها به همراه یک دیسک آنتی‌بیوتیک آمپی‌سیلین (با غلظت ۳ میکروگرم در دیسک) به عنوان کنترل مثبت و یک دیسک خالی به عنوان کنترل منفی با فاصله‌های مناسب در محیط آگار قرار داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. سپس قطر هاله عدم رشد توسط خط‌کش اندازه‌گیری شدند.

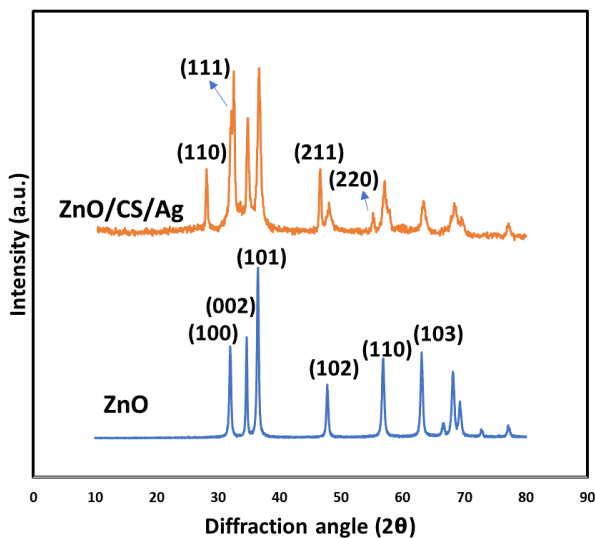
۲-۵-۳- مطالعه پتانسیل حذف باکتری‌ها از طریق غشاءها

بازده حذف باکتری از طریق فیلترکردن یک میلی‌لیتر از سوسپانسیون حاوی باکتری *S. aureus* با کدورت OD=۰/۱ و با غلظت صد و پنجاه هزار باکتری، محاسبه شده است. فیلتراسیون از طریق فیلترهای سرسرنگی متغیر انجام شده است. غشاء به صورت دایره‌ای با قطر ۲۵ سانتی‌متر از طریق قیچی بریده شده و پس از استریل کردن از طریق اشعه ماورای بنفش در داخل سیستم فیلتراسیون سرسرنگی قرار داده می‌شود و سپس محلول حاوی باکتری از فیلتر عبور داده می‌شود. از محلول فیلترشده نمونه‌برداری (پنج میکرولیتر)، در صورت لزوم رقیق‌سازی و در محیط کشت جامد (محیط کشت مولر هینتون آگار) کشت داده می‌شود. پس از ۲۴

ساعت انکوبه کردن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، کلونی‌های تشکیل شده در هر میلی‌لیتر شمارش می‌شود.

۳- نتایج و بحث

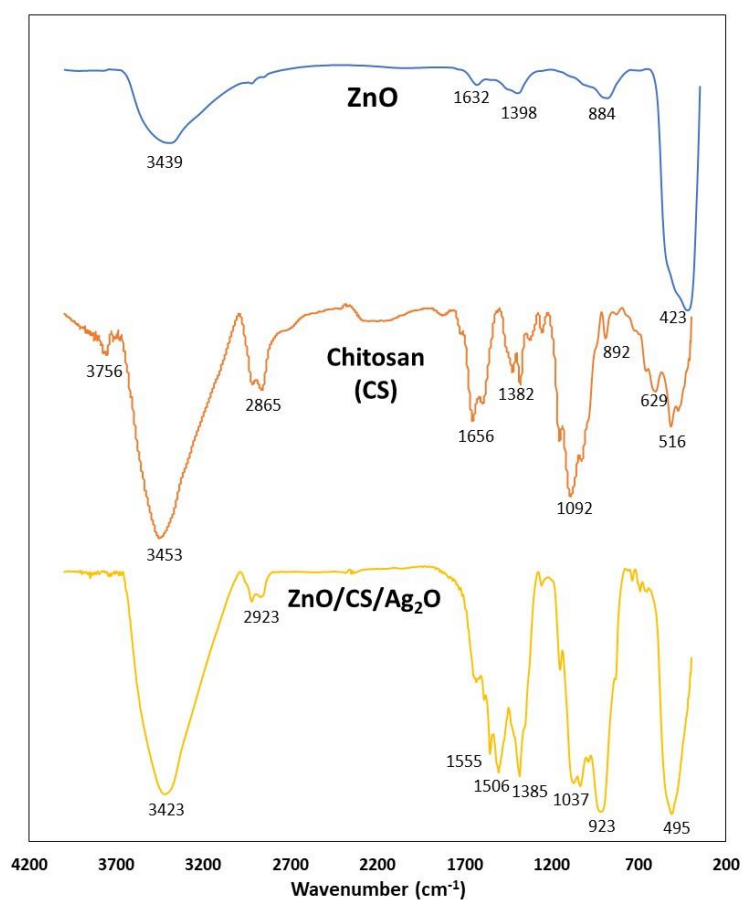
نتایج آنالیز XRD جهت مطالعه فازی این کامپوزیت در شکل ۱ نشان داده شده است. در نمونه ای که بدون حضور کیتوسان و نیترات نقره سنتز شده است (نمونه ZnO)، تمامی پیک‌ها متعلق به ساختار وورتزیت اکسید روی بر اساس داده‌های مرجع JCPDS به شماره ۱۴۵۱-۳۶ است (Moghaddam et al., 2014). صفحات کریستالوگرافیک متناظر با هر پیک نیز مشخص شده است. مکانیزم تشکیل اکسید روی در محلول‌های کلریدی در مطالعه غفاری و همکاران به صورت جامع مورد بررسی قرار گرفته است (Ghaffari et al., 2012). تمامی پیک‌های مربوط به ساختار اکسید روی در نمونه ZnO/CS/Ag₂O با مقدار کمی جابجایی نیز مشاهده می‌شود. در کنار این پیک‌ها، پیک‌های دیگری مربوط به فاز اکسید نقره (Ag₂O) با کارت مرجع JCPDS با شماره ۱۳۹۳-۷۶ ظاهر شده است. عدم ظهور پیک‌هایی مربوط به کیتوسان نشان می‌دهد که کیتوسان به صورت فاز بی‌شکل یا آمورف در ساختار وجود دارد.



شکل ۱- طیف‌های آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های ZnO/CS/Ag₂O و ZnO

شکل ۲ نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نمونه ZnO، کیتوسان و ZnO/CS/Ag₂O را نشان می‌دهد. FTIR تکنیک مناسبی برای بررسی پیوندهای شیمیایی و بررسی تغییرات شیمیایی سطحی ذرات بدست آمده پس از هر مرحله از فرآیند است. طیف مادون قرمز تمامی نمونه‌ها در تعدادی پیک مشترک است. ظهور پیک په‌ن در محدوده 3050 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} نشان دهنده حضور پیوند OH در تمامی نمونه‌ها است. به غیر از گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح، این پیک مربوط به پیوندهای OH مولکول‌های آب باقی مانده در ساختار شیمیایی محصولات است. همچنین در تمامی محصولات سنتز شده یک پیک نسبتاً شدید و

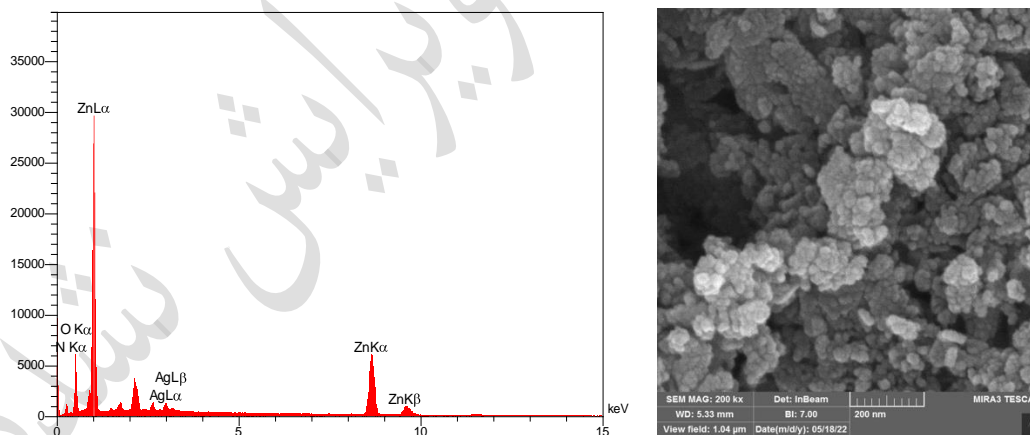
بلند در محدوده 420 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند میان اکسیژن و روی و یا بین اکسیژن و نقره است. پیک مشترک ظهور کرده در 1398 cm^{-1} مربوط به پیوند C-OH است. جهت تایید حضور کیتوسان در ساختار نانوکامپوزیت، طیف FTIR کیتوسان نیز نشان داده شده است. پیک بلند ظاهر شده در 3453 cm^{-1} مربوط به پیوندهای NH_2 و OH است. پیک ظاهر شده در 1656 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه اکسیژن و کربن (C=O)، 1599 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آمین ($-\text{NH}_2$)، 1382 cm^{-1} ناشی از پیوند COO و در حدود 1092 cm^{-1} مربوط به گروه C-O است. در طیف نمونه $\text{ZnO/CS/Ag}_2\text{O}$ ، پیک‌های بلند متعددی مربوط به ساختار شیمیایی کیتوسان با مقداری جابجایی ظاهر شده است. این پیک‌ها اتصال و وجود کیتوسان در کامپوزیت را تایید می‌کنند.



شکل ۲- طیف های آزمون FTIR از نمونه ZnO ، کیتوسان و $\text{ZnO/CS/Ag}_2\text{O}$

تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و طیف آنالیز EDAX از نمونه $\text{ZnO/CS/Ag}_2\text{O}$ در شکل ۳ نشان داده شده است. همان گونه که در تصویر در بزرگنمایی ۲۰۰ هزار برابر مشاهده می‌شود، ذرات به صورت تقریباً کروی و با میانگین حدود ۳۰ نانومتر بوده‌اند که در کنار هم تشکیل کلوخه داده‌اند. در طیف EDAX پیک‌های مربوط به عناصر روی، اکسیژن، نقره، کربن و نیتروژن مشاهده می‌شود.

میزان تقریبی عنصر روی در حدود ۴۸ درصد وزنی، اکسیژن ۳۱ درصد وزنی، کربن در حدود ۱۱ درصد وزنی، نقره ۷ درصد وزنی و نیتروژن ۳ درصد وزنی بوده است. حضور عناصر بخش‌های مختلف کامپوزیت مجدداً تولید موفقیت آمیز کامپوزیت را تایید می‌کند. پتانسیل ضدباکتریایی نانوکامپوزیت به دست آمده از طریق آزمون تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) بر روی دو باکتری گرم منفی *E. coli* و گرم مثبت *S. aureus* مورد مطالعه قرار گرفتند و نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، میزان MIC پس از کامپوزیت‌سازی با کیتوسان و یا کیتوسان و اکسید نقره کاهش یافته است. کمترین میزان MIC مربوط به کامپوزیت ZnO/CS/Ag₂O است. در نتیجه اثرات ضد باکتریایی با کامپوزیت‌سازی تقویت شده است. MBC تنها برای این ذرات و در غلظت ۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر مشاهده شد. همچنین اثرات ضدباکتریایی ذرات بر روی باکتری‌های گرم مثبت قوی‌تر بوده است. به دلیل غشاء چند لایه و پیچیده باکتری‌های گرم منفی، آنها در برابر نفوذ نانوذرات مقاوم تراند. اثرات ضدباکتریایی اکسید نقره شناخته شده است (Menichetti et al., 2023). با این حال درصد وزنی نقره به منظور کاهش هزینه تولید نانوکامپوزیت محدود شده است که در این کامپوزیت بر اساس نتایج آزمون EDAX تنها هفت درصد وزنی بوده است. از آن سو، کیتوسان مولکولی زیست سازگار است که اثرات ضد میکروبی بر روی گستره وسیعی از میکروب‌ها را از خود نشان داده است و محققین برای تقویت اثرات ضدباکتریایی نانو ساختارها، نانوکامپوزیت‌های کیتوسان/نانوذرات را توسعه داده‌اند (Kukushkina et al., 2021). بر اساس نتایج، در این مرحله جهت پوشش‌دهی غشاءها برای حذف باکتری‌ها، ذرات ZnO/CS/Ag₂O انتخاب گردیدند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف EDAX از نمونه ZnO/CS/Ag₂O

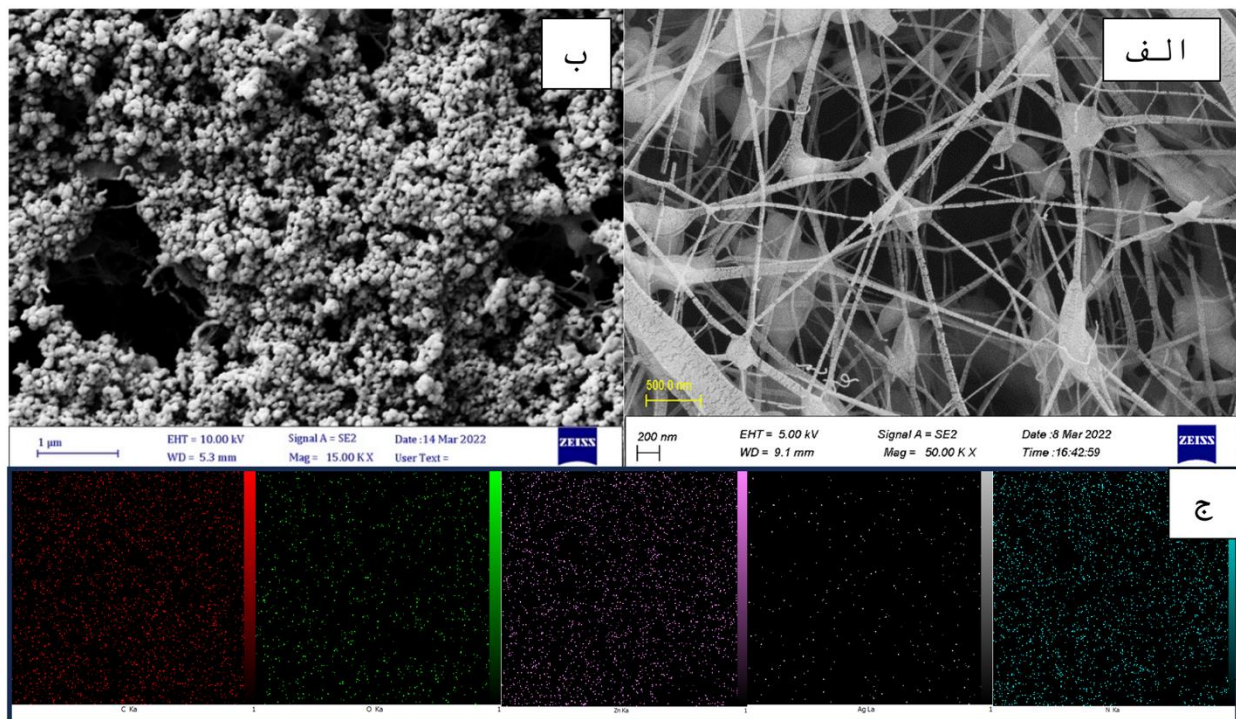
تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاءها، قبل و بعد از اصلاح کاتیونی و پوشش‌دهی با نانوذرات، در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین آنالیز عنصری میپینگ از سطح غشاء اصلاح شده، پراکندگی عناصر روی، کربن، اکسیژن، نقره و نیتروژن روی سطح غشاء را نشان می‌دهد. در تصویر سطح غشاء اصلاح نشده، رشته‌های PTFE و حفرات سطحی نمایان هستند. میانگین اندازه حفرات

غشاءها ۴۵۰ نانومتر گزارش شده است. در تصویر غشاء اصلاح شده، به خوبی مشاهده می‌شود که نانوذرات سطح غشاء را پوشش داده‌اند. با این حال کماکان سطح غشاءها متخلخل است و حفرات بزرگ میکرومتری بسته نشده‌اند. هرچند میزان تخلخل سطحی به دلیل اصلاح سطح کاتیونی و پوشش‌دهی با نانوذرات کاهش یافته است. تصاویر آنالیز عنصری مپینگ نشان می‌دهد که عناصر روی و نقره به صورت یکنواخت بر روی سطح غشاءها پراکنده شده‌اند. همچنین حضور و پراکندگی نیتروژن، حضور گروه‌های کاتیونی آمین ناشی از پلیمریزاسیون دوپامین و و پلی‌اتیلن ایمین را تایید می‌کند.

جدول ۱- نتایج آزمون تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) نمونه‌های ZnO/CS، ZnO

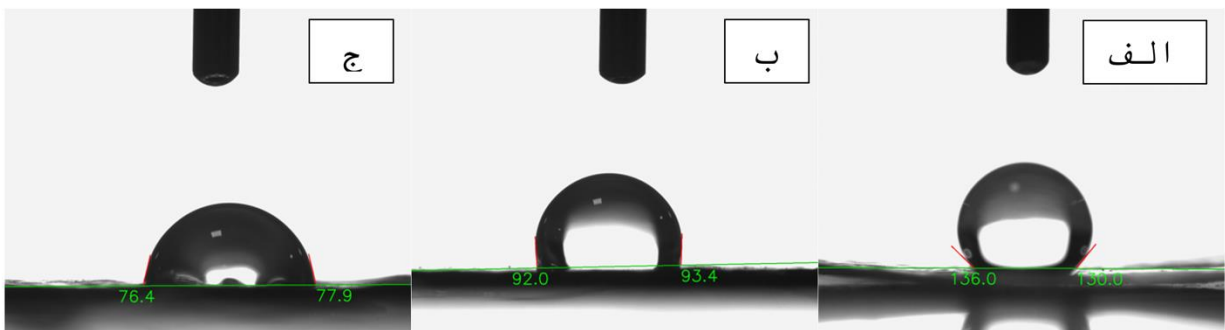
ZnO/CS/Ag₂O بر روی دو باکتری گرم منفی *E. coli* و گرم مثبت *S. aureus*.

نمونه	Strains			
	<i>S. aureus</i> (ATCC 29213)		<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	
	MBC (µg/ml)	MIC (µg/ml)	MBC (µg/ml)	MIC (µg/ml)
ZnO NPs	۱۰۰۰<	۱۰۰	۱۰۰۰<	۱۳۰۰
ZnO/CS	۱۰۰۰<	۵۰۰	۱۰۰۰<	۷۵۰
ZnO/CS/Ag ₂ O	۱۰۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰	۵۰۰



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از (الف) غشاء اصلاح نشده و (ب) غشاء اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O. (ج) تصاویر آنالیز عنصری مپینگ از غشاء اصلاح شده.

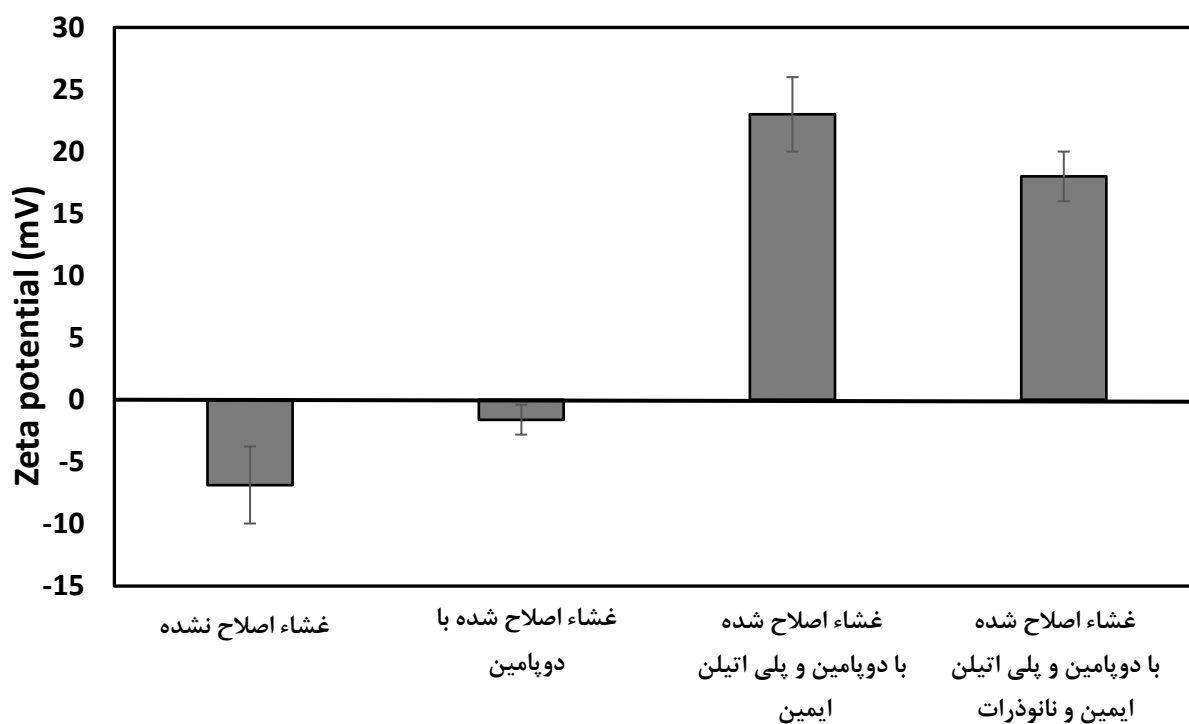
نتایج آنالیز تعیین زاویه تماس آب در شکل ۵ نشان داده شده است. غشاهای PTFE به شدت آب گریز می‌باشند. چنانچه زاویه تماس آب در حدود ۱۳۵ درجه است. در نتیجه اصلاح سطحی آن با PDA و PEI می‌تواند آب دوستی آن را نیز بهبود ببخشد. زاویه تماس آب پس از اصلاح کاتیونی غشاء در حدود ۹۳ درجه بوده است که کاهش قابل توجهی نسبت به غشاء اصلاح نشده نشان داده است. در مطالعات دیگری نیز گزارش شده است که اصلاح سطحی غشاء با پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین باعث کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش آبدوستی سطح غشاهای پوشش داده شده می‌شود (Yang et al., 2011). کاهش زاویه تماس تا حد زیادی به گروه‌های قطبی (گروه‌های هیدروکسیل و آمین) مرتبط است. زاویه تماس در شار عبوری از غشاء تاثیرگذار است، زیرا آبگریزی لایه سطحی غشاء، بیشترین کاهش شار را ایجاد می‌کند. با اتصال نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O آب دوستی سطح غشاهای PTFE نسبت به غشاهای کاتیونی بهبود بیشتری یافته است. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است. زاویه تماس غشاهای برای نمونه پوشش داده شده با نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O به صورت میانگین ۷۵ درجه بوده است. این امر می‌تواند منجر به افزایش شار و کاهش گرفتگی در غشاهای گردد.



شکل ۵- تصاویر آزمون تعیین زاویه تماس آب (الف) غشاء اصلاح نشده (ب) غشاء اصلاح شده با PDA و PEI و (ج) غشاء اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O.

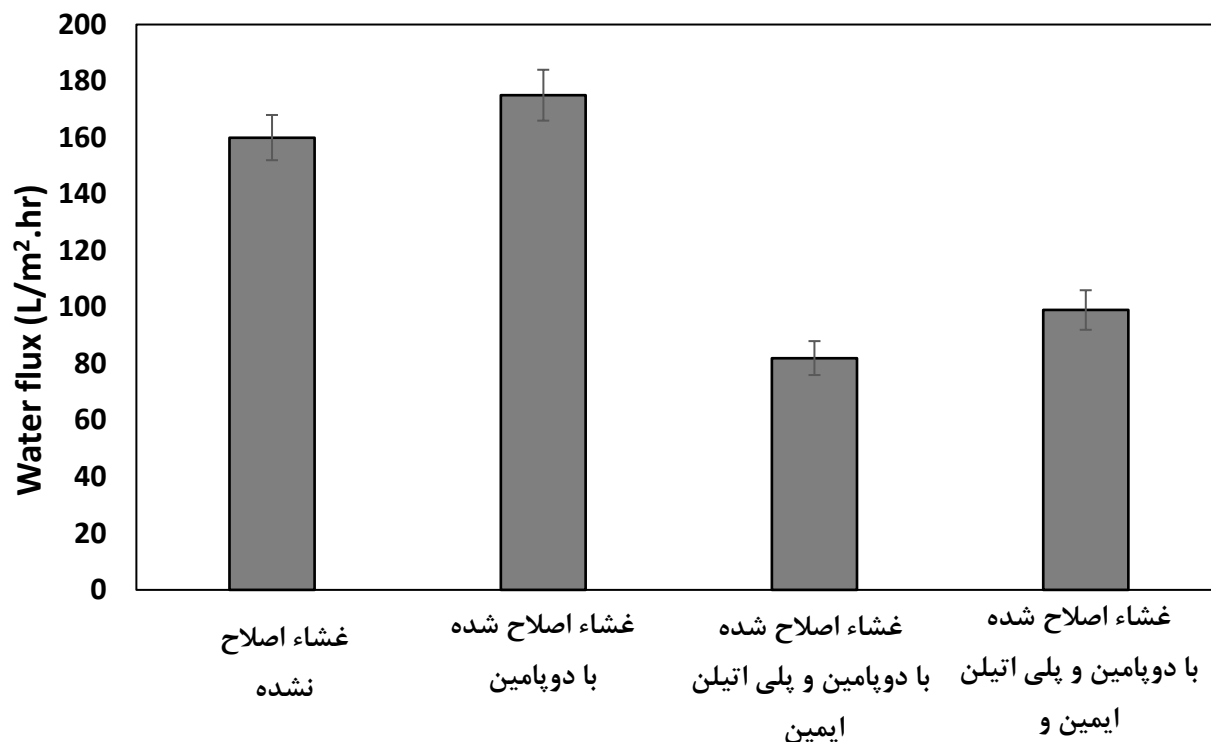
هدف اصلی از اصلاح سطحی غشاءها با PDA و PEI ایجاد لایه کاتیونی سطحی و اتصال بهتر نانوذرات به سطح غشاء بوده است. در نتیجه از سطح غشاءهای اصلاحی، آزمون تعیین پتانسیل زتا گرفته شد تا ایجاد لایه کاتیونی بهتر مطالعه شود. بار سطحی غشاءها قبل و بعد از اصلاح سطحی مورد بررسی قرار گرفت تا حصول بار مثبت سطحی جهت جذب میکروبه‌ها مورد تایید قرار گیرد. نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا در نمودار شکل ۶ نشان داده شده است. این آزمون در pH=۷ انجام شده است. همانگونه که نشان داده شده است، بار غشاء اصلاح نشده در این pH در حدود منفی ۶/۸ mV بوده است. پس از اصلاح سطحی با پلی‌دوپامین بار سطحی کمتر شده است. با این حال کماکان بار سطحی منفی ۱/۶ mV می‌باشد. در نتیجه اصلاح سطحی با دوپامین به تنهایی برای استفاده از استراتژی به دام افتادن میکروبه‌ها روی سطح غشاء مناسب نبوده است. با اضافه شدن پلی‌اتیلن‌ایمین به محلول حاوی دوپامین به میزان قابل توجهی بار سطحی تغییر کرده و مثبت ۲۳ mV شده است. در نتیجه استفاده از هر دو عامل کاتیونی پلی‌اتیلن‌ایمین و

دوپامین، روش مناسبی برای ایجاد لایه سطحی کاتیونی بوده است. با اضافه شدن نانوذرات و به دلیل بار سطحی منفی آنها، بار کل سطحی غشاء اندکی تا میزان ۱۸ mV کاهش یافته است.



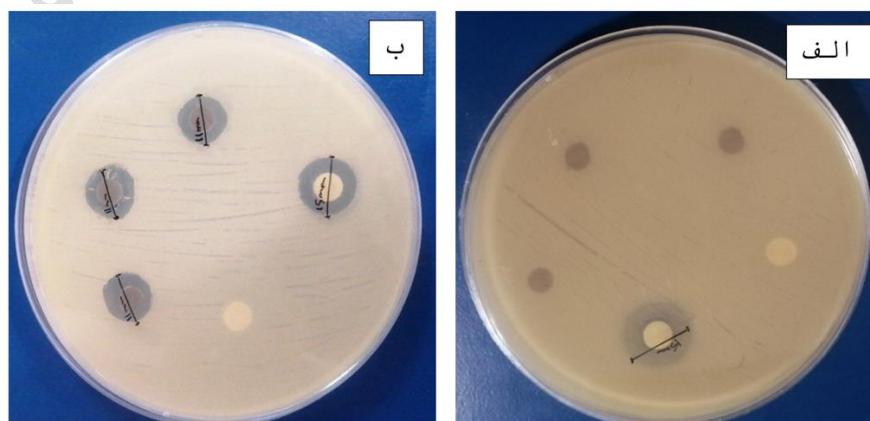
شکل ۶- پتانسیل زتا غشاء اصلاح نشده و انواع غشاءهای اصلاح شده.

جهت بررسی اثر اصلاح سطحی بر روی شار جریان خروجی غشاءهای PTFE از یک ماژول جریان متقاطع استفاده شده است. نتایج میزان شار در غشاء اصلاح نشده و غشاءهای اصلاح شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با اصلاح غشاءها با دوپامین میزان شار از ۱۶۰ تا ۱۷۵ L/m².hr افزایش یافته است. این امر به دلیل افزایش آبدوستی غشاءها بوده است. با این حال با اضافه شدن PEI شار کاهش یافته است (۸۲ L/m².hr). این امر احتمالاً به دلیل کاهش حجم حفرات سطحی و اندازه آنها بوده است. با اضافه شدن نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O شار مجدداً مقدار کمی افزایش یافته است (۹۹ L/m².hr). افزایش آب دوستی غشاءها دلیل احتمالی این افزایش بوده است. در نتیجه میزان کاهش شار پس از اصلاح نسبت به غشاء اصلاح نشده در حدود ۳۸ درصد بوده است.



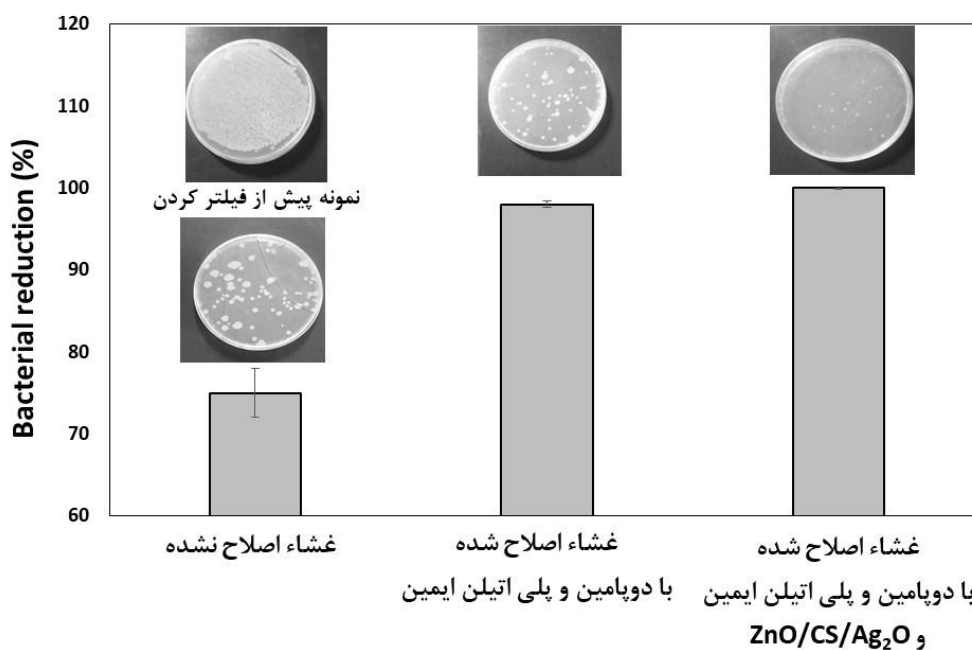
شکل ۷- شار جریان خروجی آب از غشاء اصلاح نشده و انواع غشاءهای اصلاح شده بدست آمده از طریق یک ماژول جریان متقاطع با فشار اعمالی ۴ بار و در زمان ۳۰ دقیقه.

خواص ضد باکتریایی غشاءها ابتدا از طریق روش تعیین قطر هاله عدم رشد بر روی باکتری *S. aureus* بررسی گردید. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. نمونه کنترل مثبت مربوط به آنتی بیوتیک آمپی سیلین است که هاله عدم رشدی در حدود ۱۵ میلی متر ایجاد کرده است. همانگونه که ملاحظه می شود، غشاءهای اصلاح شده با PDA و PEI هاله عدم رشد قابل ملاحظه‌ای از خود نشان نداده‌اند. با اضافه شدن نانو ذرات ZnO/CS/Ag₂O به لایه فعال سطحی، هاله عدم رشد به اندازه تقریبی ۱۱ میلی متر ایجاد شده است که در مقایسه با نمونه کنترل مثبت، پتانسیل ضد باکتریایی مناسبی از خود نشان داده است.



شکل ۸- نتایج آزمون دیسک دیفیوژن و اندازه‌گیری هاله عدم رشد بر روی باکتری *S. aureus* (الف) غشاءهای اصلاح شده با PDA و PEI و (ب) غشاء اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag₂O. نمونه کنترل مثبت مربوط به آنتی بیوتیک آمپی سیلین است که هاله عدم رشدی در حدود ۱۵ میلی‌متر ایجاد کرده است. در هر دو پلیت هر نمونه سه بار تکرار شده است.

بازده حذف باکتری‌ها از طریق فیلترکردن یک میلی‌لیتر از محلول حاوی $1/5 \times 10^5$ CFU/mL باکتری *S. aureus* (که شکلی کروی با اندازه ای در حدود ۵۰۰ نانومتر دارند)، مطالعه گردید. نتایج میزان کاهش در غلظت باکتری‌ها پس از فیلترکردن با غشاءها در شکل ۹ نشان داده شده است. تصاویر کلونی‌های تشکیل شده در پلیت‌ها بدون رقیق‌سازی نیز در شکل مشاهده می‌شود. پس از عبور دادن محلول از غشاء اصلاح نشده، میزان حذف باکتری‌ها در حدود ۷۵ درصد بوده است. با اصلاح کاتیونی غشاءها، میزان کاهش بار میکروبی به ۹۸ درصد رسیده است که نزدیک به پایین‌ترین حد موثر برای حذف باکتری‌ها است. پس از پوشش‌دهی غشاءها با نانوذرات، میزان حذف در حدود ۹۹/۹۸ درصد بوده است. این میزان برابر با استاندارد لازم برای حذف باکتری‌ها از منظر سازمان بهداشت جهانی است (Ottenhall et al., 2018).



شکل ۹- نتایج آزمون بررسی میزان کاهش بار باکتریایی *S. aureus* پس از فیلترکردن با غشاءهای تولیدی. کلونی‌های تشکیل شده در پلیت‌ها پس از فیلترکردن در نمودار نشان داده شده است. هنگامی که میزان کلونی‌ها زیاد بوده یا هر کدام از کلونی‌ها از بیش از یک کلونی تشکیل شده باشد، ابتدا محلول فیلتر شده را رقیق کرده و سپس کشت باکتری و شمارش کلونی‌ها صورت گرفته است.

تا به حال اکثر مطالعات صورت گرفته به منظور توسعه غشاهای میکروفیلتراسیون برای حذف عوامل بیماری‌زا جهت تصفیه آب آشامیدنی، صنایع غذایی و پزشکی، مربوط به توسعه غشاهای سرامیکی میکروفیلتراسیون بوده است (Goswami et al., 2020). اگر چه در مطالعات تلاش شده است تا هزینه ساخت این غشاهای سرامیکی کاهش پیدا کند. با این حال غشاهای پلیمری و کاغذی بسیار ارزان‌تر از غشاهای سرامیکی‌اند (Shen et al., 2020).

مزیت استفاده از فیلترهای کاغذی سلولزی جدای از ارزان بودن، طبیعت زیستی آنها است. اگرچه در مقایسه با غشاهای پلیمری استحکام مکانیکی پایینی دارند. در صورت استفاده از فیلترهایی کاغذی برای حذف مناسب باکتری‌ها، به دلیل اندازه حفرات بزرگ آنها از چندین لایه فیلتر به صورت همزمان استفاده می‌شود. چنانچه اوتنهال و همکارانش فیلترهای کاغذی سلولزی را با پلیمر پلی‌وینیل‌پیرولیدون برای ایجاد لایه کاتیونی اصلاح کرده‌اند (Ottenhall et al., 2018). مطالعه آنها نشان داده است که برای حذف باکتری *E. coli* تا میزان ۹۹/۹ درصد حداقل باید ۱۰ لایه از فیلترها استفاده بشود. نرخ جریان آب در ۱۰ لایه از فیلتر اصلاح‌شده در حدود ۸۰ درصد پایین‌تر از فیلتر تک‌لایه اصلاح نشده بوده است. با این حال نرخ تصفیه آب کماکان در حدود ۵ میلی بر دقیقه بوده است که برای تولید آب آشامیدنی بدون نیاز به انرژی و برای مصارف خانگی و در محل مناسب است. در نتیجه در مقایسه با سیستم فیلتراسیون توسعه یافته در تحقیق حاضر، میزان افت نرخ آب خروجی بیشتر بوده است. در مطالعه چین و همکارانش (Chien et al., 2021)، هنگامی که فیلترهای کاغذی با پلیمرهای PEI/PDA و نانوذرات نقره پوشش داده شده‌اند، تنها ۱۰ درصد افت نرخ شار تصفیه آب مشاهده شده است. هرچند میزان تصفیه آب در حدود ۹۹ درصد بوده است که کمتر از بازده فیلتراسیون تحقیق انجام شده در این مقاله است.

در خصوص استفاده از غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون مطالعات محدودتر بوده است. یکی از استراتژی‌ها برای حذف عوامل بیماری‌زا، بهینه‌سازی مشخصات فیزیکی غشاهای همانند اندازه حفرات از طریق تغییر در غلظت پلیمر پایه و دیگر مواد شیمیایی اضافه‌کننده مانند مواد حفره‌ساز در محلول قالبگیری است. برزین و همکارانش با تغییر غلظت پلیمر پلی‌اتر سولوفن، تری‌اتیل‌گلایکول و پلی‌وینیل‌پیرولیدون موفق شدند تا غشاهای میکروفیلتراسیون با قابلیت حذف کامل باکتری‌ها را توسعه دهند. نتایج آنها نشان داده است که در غلظت‌های بالای تری‌اتیل‌گلایکول که منجر به تولید غشاء با اندازه حفرات کوچکتر شده است، حذف باکتری‌ها کامل است. با این حال شار خروجی آب نسبت به غشاهایی که حفرات درشت‌تری دارند، شدیداً افت می‌کند. در این تحقیق میزان دقیق حذف آب محاسبه نشده و تنها به عبارت کامل و یا غیرکامل بسنده شده است (Barzin et al., 2018). حسینی و همکارانش نیز باکتری‌ها را از طریق تغییر در غلظت پلیمر و دیگر عوامل موثر در تولید غشاء پلیمری پلی‌اکریل‌نیتریل تا میزان ۹۹/۹۹ درصد

حذف کرده‌اند. با این حال استراتژی فوق منجر به کاهش اندازه حفرات و افت شار خروجی آب از ۲۸ تا ۵۰ درصد و همچنین نیاز به فشار عملیاتی بیش از فشار اتمسفری شده است (Hosseini et al., 2021).

استراتژی دیگری که در این تحقیق نیز از آن استفاده شده است، اصلاح سطحی غشاءهای پلیمری است. سینکلو و همکارانش از پوشش‌های پلی‌الکترولیتی کاتیونی برای اصلاح سطحی غشاءهای میکروفیلتراسیون پلی‌سولفون با اندازه حفرات ۴۵۰ نانومتر برای گیرانداختن میکروب‌ها استفاده کرده‌اند. کاهش ۴۳ درصدی در نرخ شار جریان پس از پوشش‌دهی با PEI مشاهده شده است. در نتیجه در این مطالعه نیز کاهش شار خروجی آب مشاهده شده است. با این حال استفاده از ترفتال‌آلدهید به عنوان پیونددهنده عرضی و اتصال PEI به صورت لایه به لایه، میزان کاهش نرخ شار را تا حدود ۲۲ درصد کاهش داده است (Sinclair et al., 2019).

۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این پروژه غشاءهای میکروفیلتراسیون کاتیونی پوشش داده شده با نانوذرات آنتی‌باکتریال اکسید روی/کیتوسان/اکسید نقره به منظور تولید سیستم‌های گندزدایی آب بدون نیاز به انرژی تولید شدند. پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین (PDA) و پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) بر روی سطح غشاء منجر به ایجاد لایه کاتیونی (با پتانسیل زتا در حدود ۱۸ mV) به منظور جذب الکترواستاتیکی باکتری‌ها گردید. این لایه همچنین باعث اتصال مناسب نانوذرات شده است. کامپوزیت‌سازی نانوذرات اکسید روی با کیتوسان و اکسید نقره منجر به افزایش خاصیت ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی گردید. چنانچه میزان MIC ذرات در برابر باکتری استافیلوکوکس اورئوس به حدود یک چهارم کاهش یافته است. نتایج مطالعات نشان از بهبود آب دوستی غشاء (از زاویه تماس ۱۳۶ به ۷۶ درجه)، عدم افت شدید شار آب خروجی پس از اصلاح سطحی (۳۷ درصد کاهش شار) و حذف باکتری *S. aureus* تا میزان حدود ۹۹/۹۸٪ بوده است. این سیستم گندزدایی ساده با توانایی عملیاتی شدن در فشار اتمسفری می‌تواند به عنوان یک گزینه استراتژیک و پدافند غیرعامل نیز قلمداد شوند. همچنین می‌تواند به عنوان روشی مناسب برای تصفیه آب برای جمعیتی که در مناطق محروم با مشکل تامین آب شرب مواجه هستند، تلقی شود. در مطالعات تکمیلی پتانسیل این سیستم غشایی برای حذف دیگر عوامل بیماری‌زا مانند ویروس‌ها بررسی خواهد شد.

۵- تقدیر و تشکر

بدینوسیله از حمایت‌های مالی صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (طرح شماره ۹۹۰۰۹۲۷۱) در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را داریم.

Abebe, B., Zereffa, E.A., Tadesse, A. and Murthy, H.C., (2020), "A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation", *Nanoscale research letters*, 15(1), 1-19, <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03418-6>.

Barzin, J., Safarpour, M., Kordkatooli, Z. and Vahedi, M., (2018), "Improved microfiltration and bacteria removal performance of polyethersulfone membranes prepared by modified vapor-induced phase separation", *Polymers for Advanced Technologies*, 29(9), 2420-2439, <https://doi.org/10.1002/pat.4352>.

Chien, H.W., Tsai, M.Y., Kuo, C.J. and Lin, C.L., (2021), "Well-dispersed silver nanoparticles on cellulose filter paper for bacterial removal", *Nanomaterials*, 11(3), 595, <https://doi.org/10.3390/nano11030595>.

Gaveau, A., Coetsier, C., Roques, C., Bacchin, P., Dague, E. and Causserand, C., (2017), "Bacteria transfer by deformation through microfiltration membrane", *Journal of membrane science*, 523, 446-455, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.10.023>.

Ghaffari, S.B., Sarrafzadeh, M.H., Fakhroueian, Z. and Khorramizadeh, M.R., (2019), "Flower-like curcumin-loaded folic acid-conjugated ZnO-MPA- β -cyclodextrin nanostructures enhanced anticancer activity and cellular uptake of curcumin in breast cancer cells", *Materials Science and Engineering: C*, 103, 109827, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109827>.

Ghaffari, S.B. and Moghaddam, J., (2012), "Precipitation of various shapes of nanosized zinc oxide from zinc chloride solutions by neutralization with MgO and Ca(OH)₂ as non-transparent basic agents", *Journal of the Iranian Chemical Society*, 9, 687-692, <https://doi.org/10.1007/s13738-012-0095-2>.

Ghaffari, S.B., Sarrafzadeh, M.H., Salami, M. and Alvandi, A., (2024), "A comparative study of the action mechanisms and development strategies of different ZnO-based nanostructures in antibacterial and anticancer applications", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 91, 105221, <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.105221>.

Ghaffari, S.B., Sarrafzadeh, M.H., Salami, M. and Khorramizadeh, M.R., (2020), "A pH-sensitive delivery system based on N-succinyl chitosan-ZnO nanoparticles for improving antibacterial and anticancer activities of curcumin", *International journal of biological macromolecules*, 151, 428-440, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.141>.

Goswami, K.P. and Pugazhenth, G., (2020), "Credibility of polymeric and ceramic membrane filtration in the removal of bacteria and virus from water: A review", *Journal of environmental management*, 268, 110583, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110583>.

Hidayat, M.I., Adlim, M., Suhartono, S., Hayati, Z. and Bakar, N.H.H.A., (2023), "Comparison of antibacterial properties between chitosan stabilized silver and zinc oxide nanoparticles immobilized on

white silica beads”, *South African Journal of Chemical Engineering*, 45, 111-119, <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.05.001>.

Hosseini, S.S., Khodadadi, H. and Bakhshi, B., (2021), “Fabrication, tuning and performance analysis of polyacrylonitrile (PAN)-derived microfiltration membranes for bacteria removal from drinking water”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 38, 32-45, <https://doi.org/10.1007/s11814-020-06666-3>.

Ibrahim, N.A., Ameen, H.A. and Eid, B.M., (2023), “Green synthesized chitosan and ZnO nanoparticles for sustainable use in multifunctionalization of cellulosic fabrics”, *Polymer Bulletin*, 1-20, <https://doi.org/10.1007/s00289-023-04887-2>.

Imani, S.M., Ladouceur, L., Marshall, T., Maclachlan, R., Soleymani, L. and Didar, T.F., (2020), “Antimicrobial nanomaterials and coatings: Current mechanisms and future perspectives to control the spread of viruses including SARS-CoV-2”, *ACS nano*, 14(10), 12341-12369, <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05937>.

Jahed, Z., Lin, P., Seo, B.B., Verma, M.S., Gu, F.X., Tsui, T.Y. and Mofrad, M.R., (2014), “Responses of Staphylococcus aureus bacterial cells to nanocrystalline nickel nanostructures”, *Biomaterials*, 35(14), 4249-4254, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2014.01.080>.

Jain, S., Bhanjana, G., Heydarifard, S., Dilbaghi, N., Nazhad, M.M., Kumar, V., Kim, K.H. and Kumar, S., (2018), “Enhanced antibacterial profile of nanoparticle impregnated cellulose foam filter paper for drinking water filtration”, *Carbohydrate polymers*, 202, 219-226, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.130>.

Kukushkina, E.A., Hossain, S.I., Sportelli, M.C., Ditaranto, N., Picca, R.A. and Cioffi, N., (2021), “Ag-based synergistic antimicrobial composites. A critical review”. *Nanomaterials*, 11(7), 1687, <https://doi.org/10.3390/nano11071687>.

Linden, K.G., Hull, N. and Speight, V., (2019), “Thinking outside the treatment plant: UV for water distribution system disinfection”, *Accounts of Chemical Research*, 52(5), 1226-1233, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00060>.

Mendes, C.R., Dilarri, G., Forsan, C.F., Sapata, V.D.M.R., Lopes, P.R.M., de Moraes, P.B., Montagnolli, R.N., Ferreira, H. and Bidoia, E.D., (2022), “Antibacterial action and target mechanisms of zinc oxide nanoparticles against bacterial pathogens”, *Scientific Reports*, 12(1), 2658, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06657-y>.

Menichetti, A., Mavridi-Printezi, A., Mordini, D. and Montalti, M., (2023), “Effect of Size, Shape and Surface Functionalization on the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles”, *Journal of Functional Biomaterials*, 14(5), 244, <https://doi.org/10.3390/jfb14050244>.

Moghaddam, J., Ghaffari, S.B., Sarraf-Mamoory, R. and Mollaesmail, S., (2014), “The study on the crystallization conditions of $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ and its effect on precipitation of ZnO nanoparticles from

purified zinc ammoniacal solution”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44(6), 895-901, <https://doi.org/10.1080/15533174.2012.740738>.

Nasir, A.M., Adam, M.R., Kamal, S.N.E.A.M., Jaafar, J., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Aziz, F., Yusof, N., Bilad, M.R., Mohamud, R. and Rahman, M.A., (2022), “A review of the potential of conventional and advanced membrane technology in the removal of pathogens from wastewater”, *Separation and Purification Technology*, 286, 120454, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120454>.

Ottenhall, A., Henschen, J., Illergård, J. and Ek, M., (2018), “Cellulose-based water purification using paper filters modified with polyelectrolyte multilayers to remove bacteria from water through electrostatic interactions”, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 4(12), 2070-2079, <https://doi.org/10.1039/C8EW00514A>.

Peter, M., (2015), “Gravity-driven membrane disinfection for household water treatment”, *Eawag: Dübendorf*, Switzerland.

Sheikh, M., Pazirofteh, M., Dehghani, M., Asghari, M., Rezakazemi, M., Valderrama, C., & Cortina, J. L. (2020), “Application of ZnO nanostructures in ceramic and polymeric membranes for water and wastewater technologies: A review”, *Chemical Engineering Journal*, 391, 123475, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123475>.

Shen, L., Huang, Z., Liu, Y., Li, R., Xu, Y., Jakaj, G. and Lin, H., (2020), “Polymeric membranes incorporated with ZnO nanoparticles for membrane fouling mitigation: A brief review”, *Frontiers in chemistry*, 8, 224, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00224>.

Farhadkhani, M., Nikaeen, M. and Yadegarfar, G., (2021), “Application of Secondary Treated Municipal Wastewater for Irrigation of Agricultural Lands: Quantitative Microbial Risk Assessment of Legionella”, *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering*, 6(2), 58-65, <https://doi.org/https://doi.org/10.22112/jwwse.2021.261018.1231>.

Sinclair, T. R., Robles, D., Raza, B., Van den Hengel, S., Rutjes, S. A., de Roda Husman, A. M., ... & Roesink, H. D. W. (2018), “Virus reduction through microfiltration membranes modified with a cationic polymer for drinking water applications”, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 551, 33-41, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.056>.

Sinclair, T. R., Patil, A., Raza, B. G., Reurink, D., van den Hengel, S. K., Rutjes, S. A., ... & de Vos, W. M. (2019), “Cationically modified membranes using covalent layer-by-layer assembly for antiviral applications in drinking water”, *Journal of membrane science*, 570, 494-503, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.081>.

Wafy, K.R., El-Aswar, E.I., Mohamed, W.S.E.D. and El-Sabbagh, S.M., (2023), “Water disinfection using durable ceramic filter coated with silver nanoparticles synthesized using actinomycetes”, *Applied Water Science*, 13(6), 140, <https://doi.org/10.1007/s13201-023-01937-y>.

Yang, F.K. and Zhao, B., (2011), “Adhesion properties of self-polymerized dopamine thin film”, *The Open Surface Science Journal*, 3(1), 115-122, <https://doi.org/10.2174/1876531901103010115>.

پدیدآورنده / ویرایش نشده