

Research Paper

مقاله پژوهشی

## Synthesis, Characterization and Performance Evaluation of Cationic Microfiltration Membranes Coated with ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O Nanoparticles for *S. aureus* Removal from Water

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

Seyed-Behnam Ghaffari<sup>1</sup> and Mohammad-Hossein Sarrafzadeh<sup>2\*</sup>

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, Email: [sarrafzdh@ut.ac.ir](mailto:sarrafzdh@ut.ac.ir)

Received: 19/06/2023

Revised: 22/10/2023

Accepted: 13/11/2023

© IWWA

### 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/Ag<sub>2</sub>O 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.

سید بهنام غفاری<sup>۱</sup> و محمدحسین صرافزاده<sup>۲\*</sup>

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

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

\*نویسنده مسئول، ایمیل: [sarrafzdh@ut.ac.ir](mailto:sarrafzdh@ut.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۲/۰۷/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۸/۲۲

© انجمن آب و فاضلاب ایران

### 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 شد. از دو استراتژی برای حذف باکتری‌ها استفاده شده است. گیرانداختن آن‌ها از طریق برهمکنش الکترواستاتیکی باکتری‌ها با سطح کاتیونی غشا و اثرات ضدباکتریایی نانوکامپوزیت اکسید روی/کیتوسان/اکسید نقره که در مقایسه با نانوذرات نقره، به کار رفته در تحقیقات پیشین، بسیار ارزان تر است. پوشش کاتیونی حاوی نانوذرات بر روی سطح میکروفیلتراسیون پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE)، از طریق پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین در حضور نانوذرات انجام شد. نانوذرات و غشاهای تولیدی از طریق روش‌های مشخصه‌یابی هم‌چون XRD، FTIR، FE-SEM، EDAX، آنالیز زاویه تماس و آزمون‌های آنتی‌باکتریال مطالعه شدند. نتایج مطالعات نشان داد که اصلاح سطحی غشاها منجر به بهبود آب‌دوستی 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 استافیلوکوکس اورئوس بررسی شد. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی غشاها منجر به حذف نزدیک به ۹۹/۹۸٪ از باکتری فوق شده است و این غشاها می‌توانند به‌عنوان روشی برای توسعه سیستم‌های غشایی برای گندزدایی آب بدون نیاز به انرژی در نظر گرفته شوند.

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

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 غشاهای سرامیکی و پلیمری یکی از روش‌هایی است که اخیراً توجه محققین را برای توسعه سیستم‌های غشایی ارزان و بدون نیاز به انرژی به‌خود جلب کرده است. یک استراتژی، اصلاح سطحی غشاها با پلیمرهای کاتیونی به‌منظور تولید غشاهای کاتیونی است. برهمکنش الکترواستاتیکی سطح غشا با بار مثبت با غشا 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 به‌منظور رسیدن بازده حذف این عوامل به استانداردهای سخت‌گیرانه سازمان بهداشت جهانی (حذف بیش از ۹۹/۹۹ درصد)، توجه محققین در سال‌های اخیر به استفاده از نانوذرات با خاصیت ضد میکروبی جلب شده است. تلفیق این دو استراتژی نشان‌دهنده است که میزان حذف حتی ویروس‌ها را می‌توان به بیش از ۹۹/۹۹ درصد رساند. در حقیقت در هریک از این استراتژی‌ها، لایه فعال سطحی مسئول اصلی حذف عوامل بیماری‌زا است.

بیشترین استفاده محققین از نانوذرات نقره بوده است که به‌عنوان 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 غشای سرامیکی از طریق مولکول‌های 3-aminopropyltriethoxysilane منجر به افزایش راندمان حذف باکتری‌ها تا نزدیک به ۱۰۰ درصد شده است (Wafy et al., 2023). به‌منظور 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. هرچند استحکام مکانیکی فیلترهای کاغذی از فیلترهای پلیمری و سرامیکی ضعیف‌تر است (Chien et al., 2021).

Sinclair et al. (2019) نشان دادند که اصلاح غشای پلی‌سولفونی با نانوذرات نقره و نانوذرات مس، منجر به بهبود قابل‌توجه راندمان حذف ویروس‌ها می‌شود. استفاده از نانوذرات در کنار ایجاد بار مثبت سطحی از این نظر نیز با اهمیت است که سیستم‌های غشایی بر پایه پلیمرهای کاتیونی به‌دلیل جذب ذرات با بار منفی با مشکل انسداد شدید مواجه‌اند. هم‌چنین این پلیمرها

پاتوژن‌ها یا عوامل بیماری‌زای موجود در آب مانند باکتری‌ها، ویروس‌ها، پروتوزوئرها می‌توانند موجب بروز بیماری‌های گوناگون از بیماری‌های خفیف تا شدید در انسان‌ها و به‌خصوص کودکان شوند (Farhadkhani et al., 2021). اثربخشی و هزینه‌های روش‌های گندزدایی آب نیز مسئله مهمی است. هم‌چنین توسعه روش‌هایی ساده، کم‌هزینه و قابل‌استفاده عموم بدون نیاز به تجهیزات پیچیده می‌تواند در شرایط اضطرار به‌عنوان یک پدافند غیرعامل در نظر گرفته شود. روش‌های معمول تصفیه آب برای حذف عوامل بیماری‌زا مانند به‌کار 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 درخصوص 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 برای حذف عوامل بیماری‌زا موثر است. حذف این میکروارگانیسم‌ها توسط سیستم‌های اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) تقریباً به‌صورت کامل صورت می‌پذیرد. ولی سیستم‌های فیلتراسیون با اندازه حفرات بزرگ مانند میکروفیلتراسیون (MF) به‌طور کامل برای این منظور موثر نیستند (Nasir et al., 2022). در تحقیقات بیان‌شده 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 این‌حال انرژی بالای موردنیاز روش‌های UF و NF چالشی اساسی است و از این منظر سیستم‌های میکروفیلتراسیون دارای مزیت بسیار مهمی هستند. سیستم‌های میکروفیلتراسیون با اندازه حفرات درشت به‌دلیل شار جریان بالا و عدم نیاز به فشار بالا و توانایی عملیاتی شدن در منازل با هزینه پایین می‌توانند به‌عنوان یک گزینه استراتژیک قلمداد شوند (Sinclair et al., 2018). چالش دیگر مربوط به نوع جریان فیلتراسیون است. غشاهای میکروفیلتراسیون به‌صورت جریان "انتهای بسته" به‌کار گرفته می‌شوند که فاقد آب دورریز در جریان‌های مماسی رایج برای غشاهای با اندازه حفرات کوچکتر از میکروفیلتراسیون هستند.

توسعه فیلترهای بدون نیاز به مصرف انرژی برای گندزدایی از آب موردتوجه محققین و سازمان‌های جهانی هم‌چون اتحادیه اروپا قرار گرفته است. در یکی از سیستم‌هایی که به تولید محصول

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 غشای شدیداً آب‌گریز PFTE نیز از اهداف این تحقیق 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). برای افزایش خاصیت ضدباکتریایی و قدرت کشندگی تماسی باکتریایی نانوذرات اکسید روی، کامپوزیتی تشکیل شده از نانوذرات اکسید روی، کیتوسان و اکسید نقره تولید شد. 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 غشاهای اصلاح شده توسط روش‌های متعدد مشخصه‌یابی مطالعه و پتانسیل حذف عوامل بیماری‌زا از طریق حذف باکتری استافیلوکوکوس اورئوس که دارای شکلی کروی و با قطر حدود ۵۰۰ نانومتر است (Jahed et al., 2014)، بررسی شد. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی غشاء‌ها منجر به بهبود قابل‌ملاحظه آب‌دوستی، عدم کاهش شدید شار آب خروجی و حذف باکتری‌ها تا میزان مورد نیاز بر اساس استانداردهای سازمان بهداشت جهانی شده است و غشاهای تولیدی می‌توانند برای 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 wight)، دوپامین هیدروکلرید و پلی‌اتیلن‌ایمین (با وزن جرمی در حدود ۱۵۰۰۰) ساخت شرکت سیگما‌آلدریچ (Sigma-Aldrich) بوده است. غشاهای 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/Ag<sub>2</sub>O)

تولید کامپوزیت اکسید روی و کیتوسان بر اساس فرآیند اصلاح‌شده بر پایه مطالعه Ghaffari et al. (2020) و در حضور

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 غشاهای پلیمری، هم‌چون آب‌دوستی پایین آن‌ها نیز توجه کرد. Jain et al. (2018) فیلترهای کاغذی را با انواع نانوذرات شامل نانوذرات اکسید نقره، اکسید روی و اکسید مس پوشش داده و نتیجه‌گیری کرده‌اند که فیلترهای پوشش داده شده با نانوذرات اکسید نقره بالاترین فعالیت ضدباکتریایی را داشته‌اند. 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 غشاها در تصفیه آب و فاضلاب مورد توجه محققین قرار گرفته است، نانوذرات اکسید روی (ZnO) است. بهبود آب‌دوستی، افزایش شار و کاهش گرفتگی غشاها 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 غشاها محسوب می‌شود (Sheikh et al., 2020). از سوی دیگر خواص ضد میکروبی، ضدسرطانی 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، آلاینش 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 غشاهای 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 غشاهای کاتیونی) و فعالیت ضد میکروبی نانوساختارهای بر پایه اکسید روی استفاده شده است. استفاده از نانوذرات اکسید روی به‌جای 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 (پیش‌ماده معمول تولید نانوذرات نقره) است. هم‌چنین سمیت نانوذرات اکسید روی کمتر از نقره است (Hidayat et al.,

(FTIR; Thermo Avatar) در ناحیه طول موج  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $4000$  استفاده شد. مطالعه تعیین اندازه ذرات و بررسی سطح غشاها از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM; Tescan Mira3 and Zeiss Sigma 300) انجام شد. همچنین برای آنالیز شیمیایی ذرات و غشاءها از آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتوی ایکس (EDAX) استفاده شد. پتانسیل زتا ذرات با استفاده از دستگاه ZetaPlush از شرکت Brookhaven Instrument انجام شد. پتانسیل زتا غشاها نیز از طریق دستگاه SurPASS, Anton Paar Ltd, Austria) استفاده شد. برای بررسی اثر اصلاح سطحی غشاءها بر شار خروجی نمونه‌های غشایی از یک ماژول جریان متقاطع با قابلیت تنظیم فشار استفاده شد. فشار اعمالی برابر ۴ بار بود. شار جریان خروجی برای مطالعه اثر اصلاح سطحی غشاها در زمان ۳۰ دقیقه محاسبه شده است. شار بر اساس رابطه (۱) به دست آمده است.

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

که  $A$ : سطح موثر غشاء بر حسب  $\Delta V, \text{m}^2$ : حجم آب تراوش یافته بر حسب  $\Delta t, \text{L}$ : زمان بر حسب ساعت و  $J$ : شار جریان تراوش یافته بر حسب (LMH)  $\text{L/m}^2.\text{hr}$  است. برای 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 غشاها

#### ۲-۵-۱- آزمون تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (MIC)

#### و حداقل غلظت کشندگی (MBC) نانوذرات

در ابتدا از باکتری‌های موردنظر (*S. aureus* و *E. coli*) در محیط کشت مولر هینتون برات، کشت تازه تهیه شد. سپس مقداری از هر باکتری در سرم فیزیولوژی استریل حل شد 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 برات در حجم یک میلی‌لیتر تهیه و استریل شد. در انتها به هریک از نمونه‌ها، حجمی از باکتری موجود در سرم فیزیولوژی اضافه شد 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 به‌همراه باکتری) و یک گروه

پیش‌ماده نیترات نقره انجام شد. 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 شد 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 (۷۰۰۰ دور 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 شد. فرآیند یک مرتبه نیز بدون حضور کیتوسان و نیترات نقره انجام شد که محصول به نام ZnO نام‌گذاری شد.

## ۲-۳- اصلاح سطحی غشاهای PTFE

برای 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 براساس مطالعه Chien et al. (2021) انتخاب شده است. ۲۰ میلی‌گرم PA و ده میلی‌گرم PEI در ۱۰ میلی‌لیتر حلال تریس حل شد و سپس غشاها به‌صورت دایره‌ای شکل و با قطر ۴۵ میلی‌متر از طریق قیچی بریده‌شده و در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی محلول ذکرشده قرار گرفت. سپس بشر در شیکرانکوباتور و در دمای محیط قرار داده شد. پس از دو ساعت غشاها از محلول خارج شده و با آب مقطر چندین مرتبه شست‌وشو و در نهایت در هوا خشک شدند.

برای تولید غشاهای کاتیونی اصلاح شده با نانوکامپوزیت ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O، مقدار ۲۰ میلی‌گرم از نانوذرات به ۱۰ میلی‌لیتر حلال تریس حاوی دوپامین (۲۰ میلی‌گرم) اضافه شد. سپس محلول برای ۲۰ دقیقه تحت سونیکیشن (مدل حمامی) قرار گرفت. بعد از آن ۱۰ میلی‌گرم PEI به محلول حاوی نانوذرات اضافه شد. در نهایت غشاها به‌همان صورتی که در فرآیند بالا ذکر شد، در محلول قرار گرفته و پس از دو ساعت با آب شسته شده و در هوا خشک شدند.

## ۲-۴- مشخصه‌یابی محصولات و مطالعه اثر اصلاح سطحی

### غشاها بر نرخ شار آب خروجی از غشاها

برای 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 شد. برای مطالعه پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها از آزمون طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

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 براساس 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/Ag<sub>2</sub>O با مقدار کمی جابجایی نیز مشاهده می‌شود. در کنار این پیک‌ها، پیک‌های دیگری مربوط به فاز اکسید نقره (Ag<sub>2</sub>O) 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 ۲ نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FTIR) نمونه ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O کیتوسان و ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O 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  $3050\text{ cm}^{-1}$  تا  $3600\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور پیوند OH در تمامی نمونه‌ها است. به غیر از گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی سطح، این پیک مربوط به پیوندهای OH مولکول‌های آب باقی‌مانده در ساختار شیمیایی محصولات است. همچنین در تمامی محصولات سنتز شده یک پیک نسبتاً شدید و بلند در محدوده  $420\text{ cm}^{-1}$  تا  $500\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که مربوط به پیوند میان اکسیژن و روی و یا بین اکسیژن و نقره است. پیک مشترک ظهور کرده در  $1398\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C-OH است. برای تایید حضور کیتوسان در ساختار نانوکامپوزیت، طیف FTIR کیتوسان نیز نشان داده شده است. پیک بلند ظاهر شده در  $3453\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای NH<sub>2</sub> و OH است. پیک ظاهر شده در  $1656\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند دوگانه اکسیژن و کربن (C=O)،  $1599\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های آمین (-NH<sub>2</sub>)،  $1382\text{ cm}^{-1}$  ناشی از پیوند COO و در حدود  $1092\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C-O است. در طیف نمونه ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>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.

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 نشد، 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 شد.

## ۲-۵-۲- آزمون دیسک دیفیوژن و اندازه‌گیری قطر هاله

### عدم رشد از غشاها

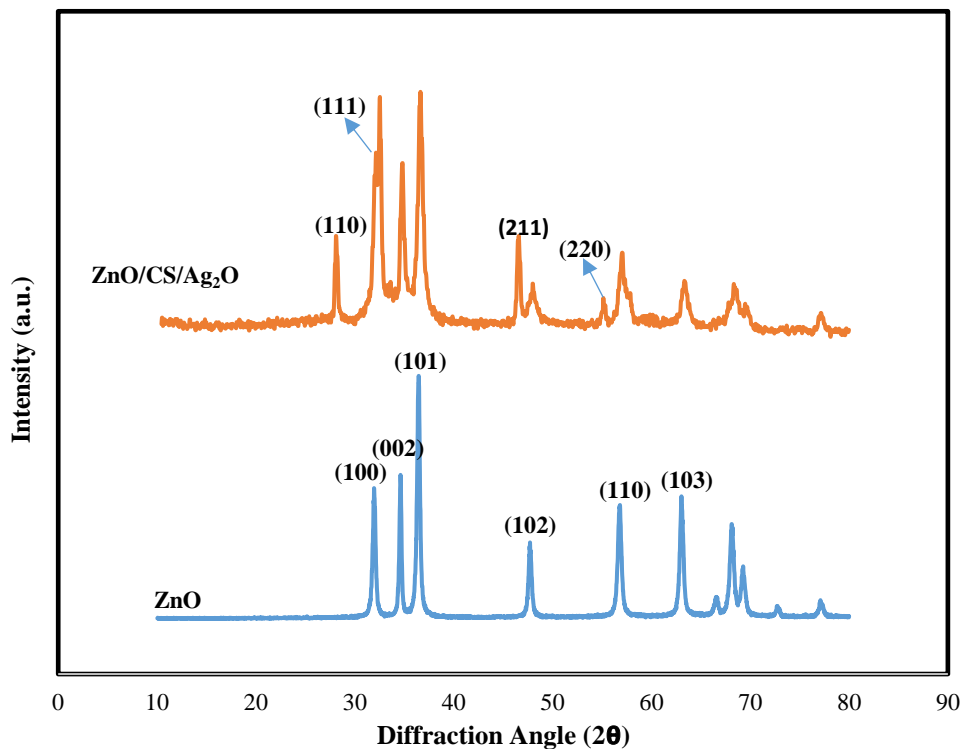
ابتدا از نمونه‌ها دیسکی با قطر ۵ میلی‌متر تهیه شد و سپس با استفاده از اشعه ماورای بنفش استریل شدند. سپس باکتری *S. aureus* تازه کشت داده‌شده (با کدورت OD=0/1 در سرم فیزیولوژی استریل) با استفاده از سوآپ استریل به صورت انبوه کشت داده شد (در محیط کشت مولر هینتون آگار). در مرحله بعد نمونه‌ها به همراه یک 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 غشاها

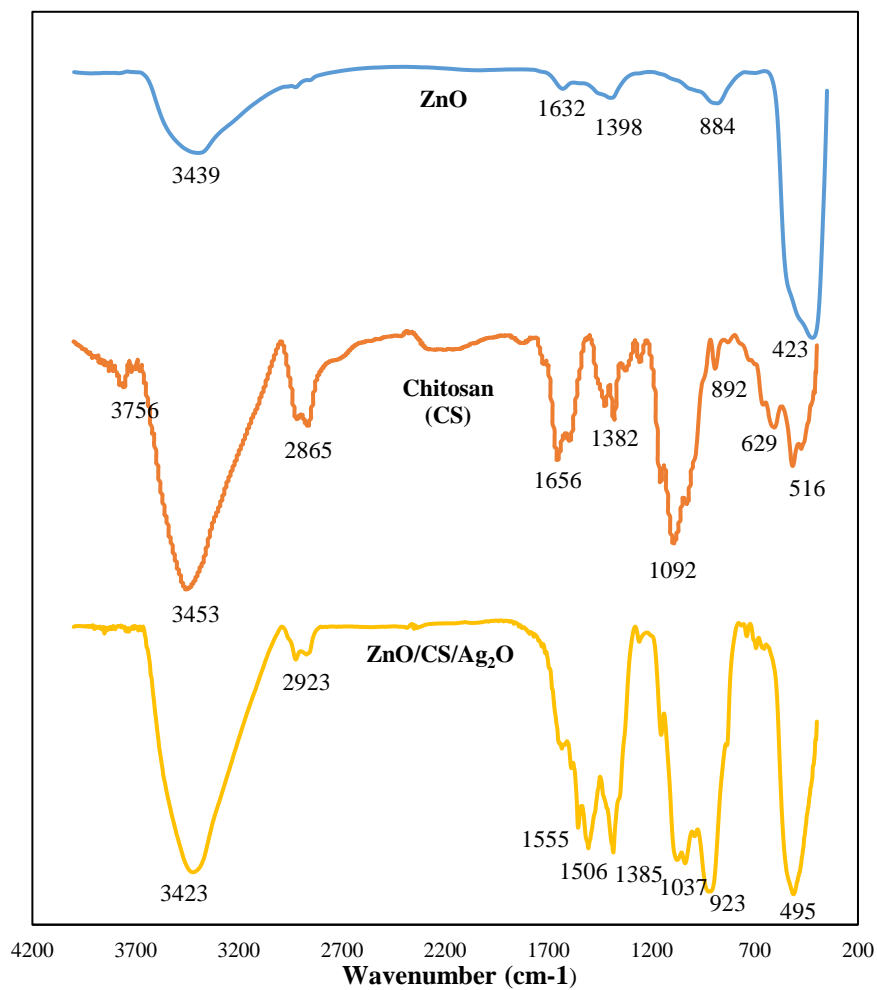
بازده حذف باکتری از طریق فیلترکردن یک میلی‌لیتر از سوسپانسیون حاوی باکتری *S. aureus* با کدورت OD=0/1 و با غلظت صد و پنجاه هزار باکتری، محاسبه شده است. فیلتراسیون از طریق فیلترهای سرسرنگی متغیر انجام شده است. غشا به صورت دایره‌ای با قطر ۲۵ سانتی‌متر از طریق قیچی بریده شده و پس از استریل کردن از طریق اشعه ماورای بنفش در داخل سیستم فیلتراسیون سرسرنگی قرار داده شده 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 انکوبه‌کردن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، کلونی‌های تشکیل شده در هر میلی‌لیتر شمارش می‌شود.

## ۳- نتایج و بحث

نتایج آنالیز XRD برای مطالعه فازی این کامپوزیت در شکل ۱



شکل ۱- طیف‌های آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O و ZnO

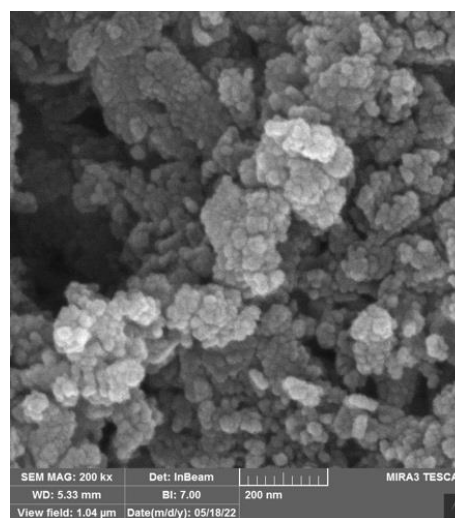
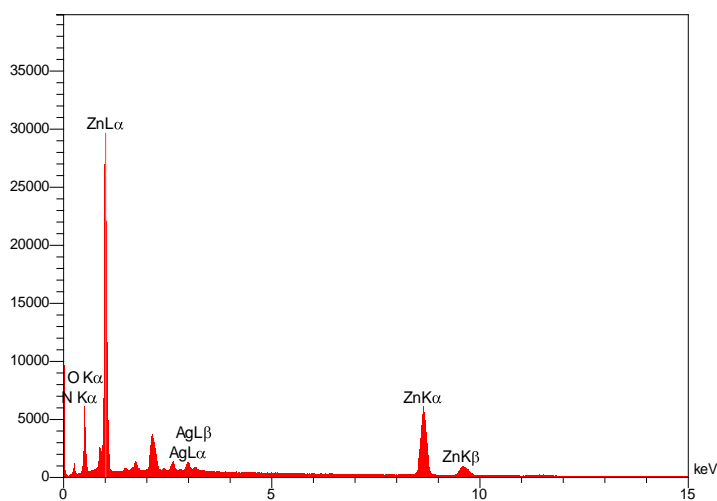


شکل ۲- طیف‌های آزمون FTIR از نمونه ZnO، کیتوسان و ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O

ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O 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 غشای 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 این‌حال درصد وزنی نقره به‌منظور کاهش هزینه تولید نانوکامپوزیت محدود شده که در این کامپوزیت براساس نتایج آزمون EDAX تنها هفت درصد وزنی بوده است. از آن‌سو، کیتوسان مولکولی زیست‌سازگار است که اثرات ضد میکروبی بر روی گستره وسیعی از میکروب‌ها را از خود نشان داده است و محققین برای تقویت اثرات ضدباکتریایی نانوساختارها، نانوکامپوزیت‌های کیتوسان/نانوذرات را توسعه داده‌اند (Kukushkina et al., 2021). براساس نتایج، در این مرحله برای پوشش‌دهی غشاها برای حذف باکتری‌ها، ذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O انتخاب شدند.

تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و طیف آنالیز EDAX از نمونه ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصویر در بزرگنمایی ۲۰۰ هزار برابر مشاهده می‌شود، ذرات به‌صورت 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 به‌دست 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



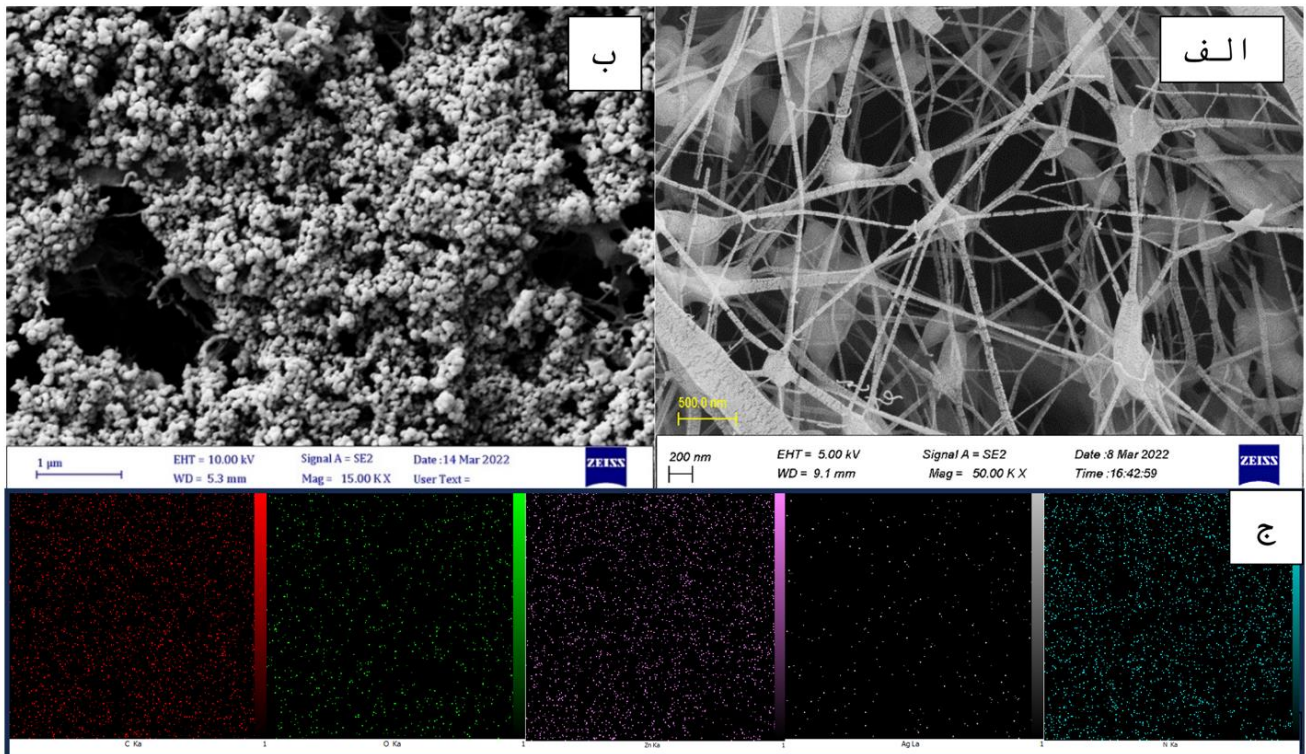
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف EDAX از نمونه ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O

نانوذرات سطح غشا را پوشش داده‌اند. با این‌حال کماکان سطح غشاها متخلخل است و حفره‌های 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 به‌صورت یکنواخت بر روی سطح غشاها پراکنده شده‌اند. همچنین حضور و پراکندگی نیتروژن، حضور گروه‌های کاتیونی آمین ناشی از پلیمریزاسیون دوپامین و پلی‌اتیلن‌ایمین را تایید می‌کند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح غشاها، قبل و بعد از اصلاح کاتیونی و پوشش‌دهی با نانوذرات، در شکل ۴ نشان داده شده است. همچنین آنالیز عنصری مپینگ از سطح غشای اصلاح شده، پراکندگی عناصر روی، کربن، اکسیژن، نقره و نیتروژن روی سطح غشا را نشان می‌دهد. در تصویر سطح غشای اصلاح نشده، رشته‌های PTFE و حفره‌های سطحی نمایان هستند. میانگین اندازه حفره‌های غشاها ۴۵۰ نانومتر گزارش شده است. در تصویر غشای اصلاح شده، به‌خوبی مشاهده می‌شود که

جدول ۱- نتایج آزمون تعیین حداقل غلظت بازدارندگی (MIC) و حداقل غلظت کشندگی (MBC) نمونه‌های ZnO، ZnO/CS، ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O بر روی دو باکتری گرم منفی *E. coli* و گرم مثبت *S. aureus*

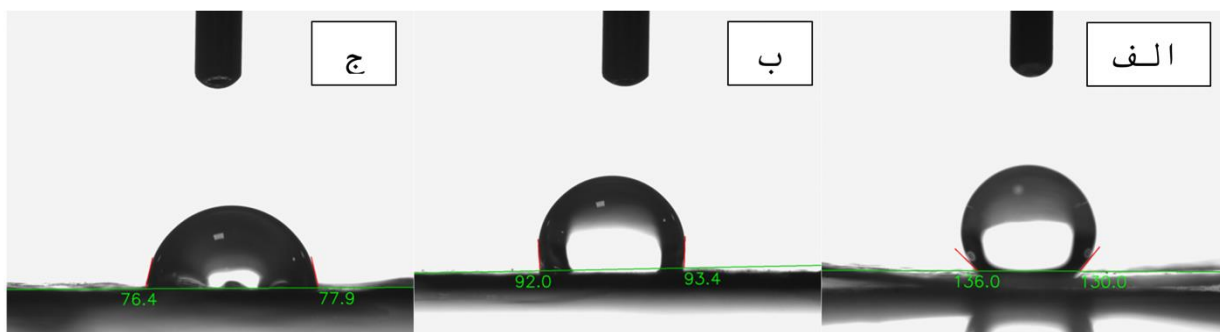
Strains				نمونه
<i>S. aureus</i> (ATCC 29213)		<i>E. coli</i> (ATCC 25922)		
MBC (µg/ml)	MIC (µg/ml)	MBC (µg/ml)	MIC (µg/ml)	
۱۰۰۰<	۱۰۰۰	۱۰۰۰<	۱۳۰۰	ZnO NPs
۱۰۰۰<	۵۰۰	۱۰۰۰<	۷۵۰	ZnO/CS
۱۰۰۰	۲۵۰	۱۰۰۰	۵۰۰	ZnO/CS/Ag <sub>2</sub> O



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) از: (الف) غشای اصلاح نشده؛ (ب) غشاء اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O (ج) تصاویر آنالیز عنصری مپینگ از غشای اصلاح شده (از راست به چپ: پراکندگی عناصر نیتروژن، نقره، روی، اکسیژن و کربن)

آب‌گریزی لایه سطحی غشا، بیشترین کاهش شار را ایجاد می‌کند. با اتصال نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O آب‌دوستی سطح غشاهای PTFE نسبت به غشاهای کاتیونی بهبود بیشتری یافته است. همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، زاویه تماس غشاهای ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O برای نمونه پوشش داده شده با نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O به صورت میانگین ۷۵ درجه بوده است. این امر می‌تواند منجر به افزایش شار و کاهش گرفتگی در غشاهای شود.

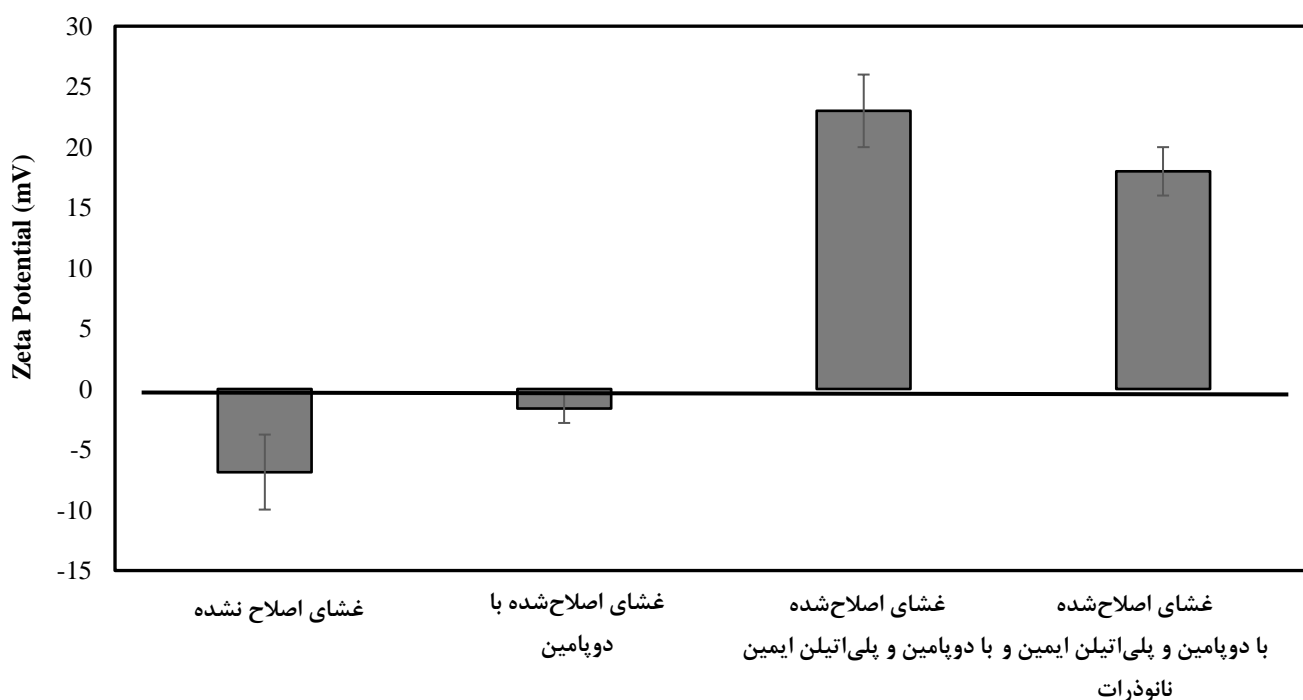
نتایج آنالیز تعیین زاویه تماس آب در شکل ۵ نشان داده شده است. غشاهای PTFE به شدت آب‌گریز هستند. چنانچه زاویه تماس آب در حدود ۱۳۵ درجه است. در نتیجه اصلاح سطحی آن با PDA و PEI می‌تواند آب‌دوستی آن را نیز بهبود ببخشد. زاویه تماس آب پس از اصلاح کاتیونی غشا در حدود ۹۳ درجه بوده است که کاهش قابل توجهی نسبت به غشای اصلاح نشده نشان داده است. در مطالعات دیگری نیز گزارش شده است که اصلاح سطحی غشا 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 غشا تأثیرگذار است، زیرا



شکل ۵- تصاویر آزمون تعیین زاویه تماس آب: الف) غشای اصلاح نشده؛ ب) غشای اصلاح شده با PDA و PEI و ج) غشای اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O

بار سطحی کمتر شده است. با این حال کماکان بار سطحی منفی  $1/6$  mV است. در نتیجه اصلاح سطحی با دوپامین به تنهایی برای استفاده از استراتژی به‌دام افتادن میکروپها روی سطح غشا مناسب نبوده است. با اضافه‌شدن پلی‌اتیلن‌ایمین به محلول حاوی دوپامین به‌میزان قابل توجهی بار سطحی تغییر کرده و مثبت  $23$  mV شده است. در نتیجه استفاده از هر دو عامل کاتیونی پلی‌اتیلن‌ایمین و دوپامین، روش مناسبی برای ایجاد لایه سطحی کاتیونی بوده است. با اضافه‌شدن نانوذرات و به‌دلیل بار سطحی منفی آن‌ها، بار کل سطحی غشا اندکی تا میزان  $18$  mV کاهش یافته است.

هدف اصلی از اصلاح سطحی غشاها با PDA و PEI ایجاد لایه کاتیونی سطحی و اتصال بهتر نانوذرات به سطح غشا بوده است. در نتیجه از سطح غشاهای اصلاحی، آزمون تعیین پتانسیل زتا گرفته‌شد تا ایجاد لایه کاتیونی بهتر مطالعه شود. بار سطحی غشاها قبل و بعد از اصلاح سطحی مورد بررسی قرارگرفت تا حصول بار مثبت سطحی برای جذب میکروپها مورد تایید قرارگیرد. نتایج اندازه‌گیری پتانسیل زتا در شکل ۶ نشان داده شده است. این آزمون در  $pH=7$  انجام شده است. همان‌گونه که نشان‌داده شده است، بار غشای اصلاح نشده در این  $pH$  در حدود منفی  $6/8$  mV بوده است. پس از اصلاح سطحی با پلی‌دوپامین



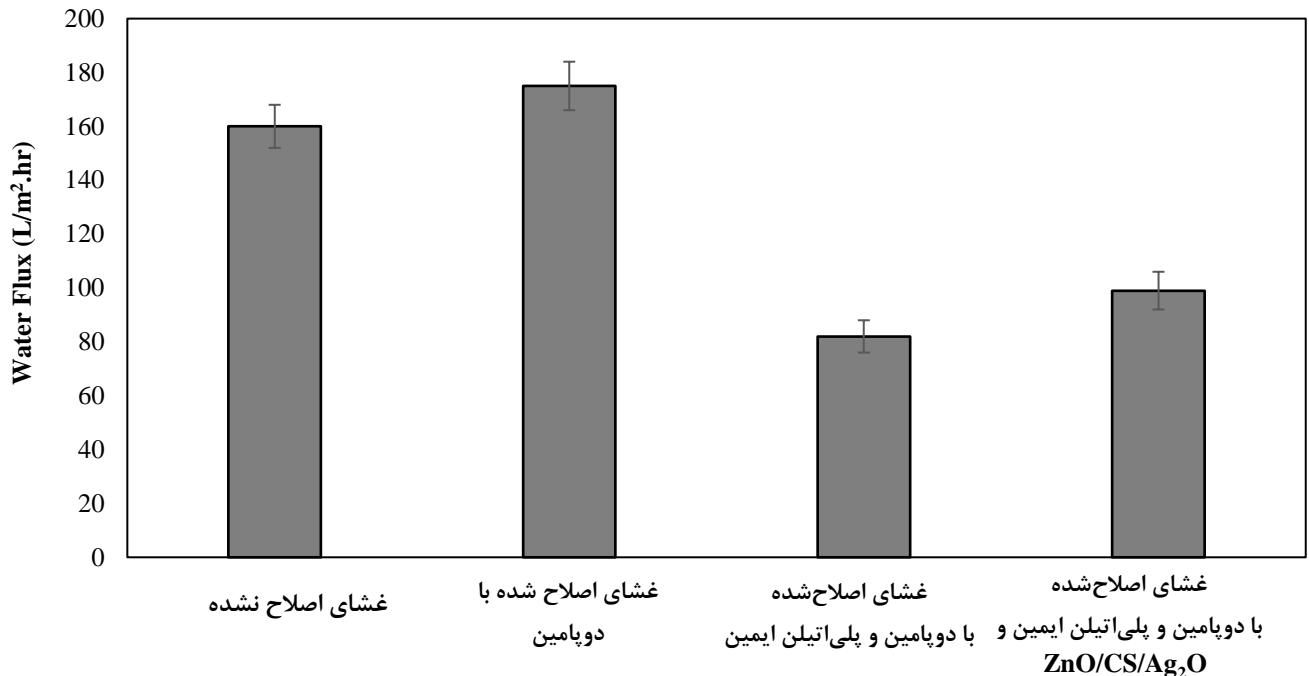
شکل ۶- پتانسیل زتا غشای اصلاح نشده و انواع غشاهای اصلاح شده

میزان شار در غشای اصلاح نشده و غشاهای اصلاح‌شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با اصلاح غشاها با دوپامین میزان شار از

برای بررسی اثر اصلاح سطحی بر روی شار جریان خروجی غشاهای PTFE از یک ماژول جریان متقاطع استفاده شد. نتایج

نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O شار مجدداً مقدار کمی افزایش یافته است (۹۹ L/m<sup>2</sup>.hr). افزایش آب‌دوستی غشاها دلیل احتمالی این افزایش بوده است. در نتیجه میزان کاهش شار پس از اصلاح نسبت به غشای اصلاح نشده در حدود ۳۸ درصد بوده است.

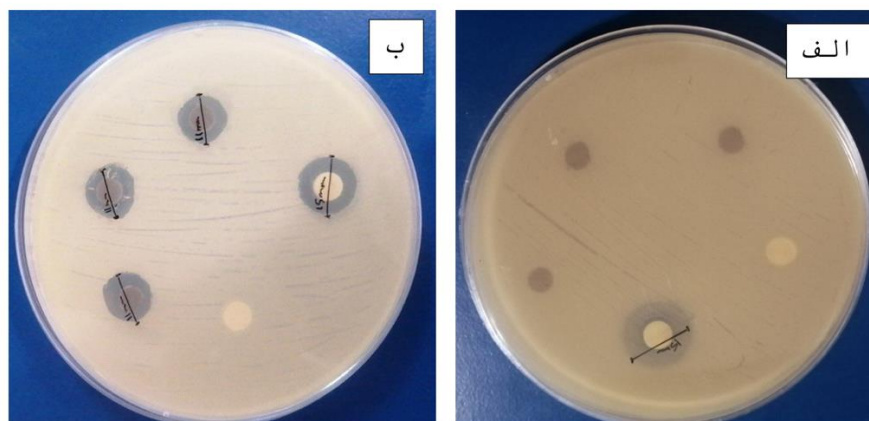
۱۶۰ تا ۱۷۵ L/m<sup>2</sup>.hr افزایش یافته است. این امر به دلیل افزایش آب‌دوستی غشاها بوده است. با این حال با اضافه شدن PEI شار کاهش یافته است (۸۲ L/m<sup>2</sup>.hr). این امر احتمالاً به دلیل کاهش حجم حفرات سطحی و اندازه آنها بوده است. با اضافه شدن



شکل ۷- شار جریان خروجی آب از غشای اصلاح نشده و انواع غشاهای اصلاح شده به دست آمده از طریق یک مازول جریان متقاطع با فشار اعمالی ۴ بار و در زمان ۳۰ دقیقه

PDA و PEI هاله عدم رشد قابل ملاحظه‌ای از خود نشان نداده‌اند. با اضافه شدن نانو ذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O 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.

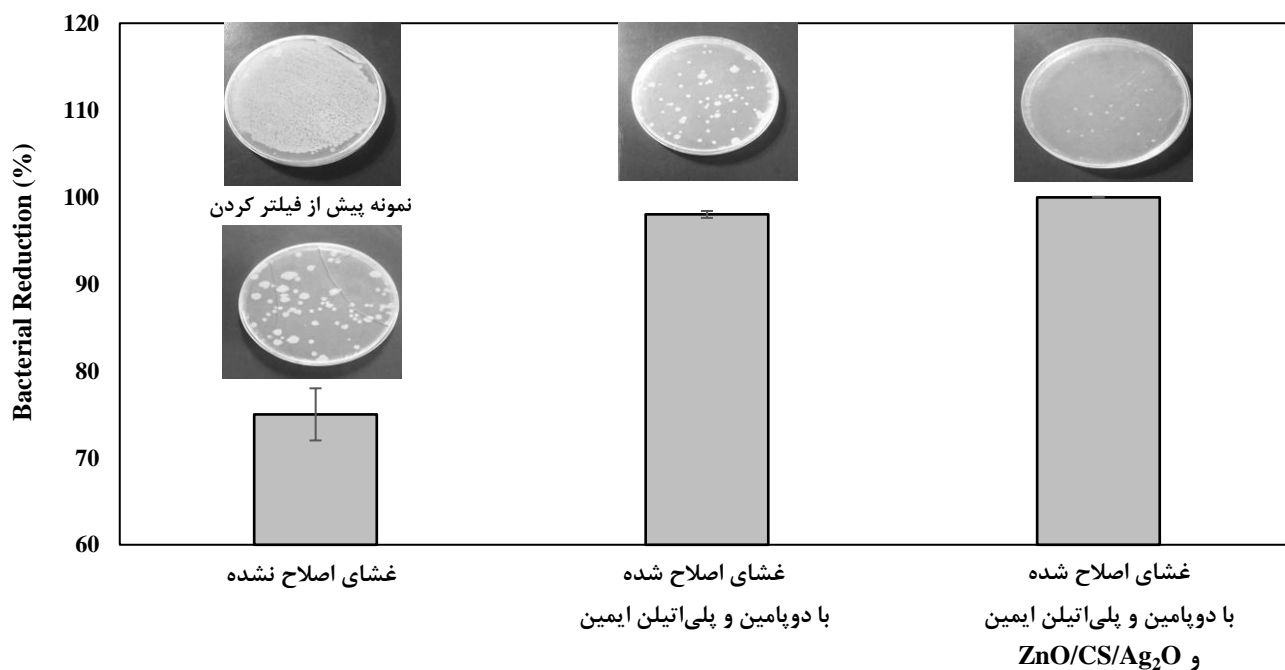
خواص ضد باکتریایی غشاءها ابتدا از طریق روش تعیین قطر هاله عدم رشد بر روی باکتری *S. aureus* بررسی شد. نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. نمونه کنترل مثبت مربوط به آنتی بیوتیک آمپی سیلین است که هاله عدم رشدی در حدود ۱۵ میلی متر ایجاد کرده است. در هر دو پلیت هر نمونه سه بار تکرار شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، غشاهای اصلاح شده با



شکل ۸- نتایج آزمون دیسک دیفیوژن و اندازه گیری هاله عدم رشد بر روی باکتری *S. aureus*: الف) غشاهای اصلاح شده با PDA و PEI و ب) غشای اصلاح شده با PDA و PEI و نانوذرات ZnO/CS/Ag<sub>2</sub>O

تصاویر کلونی‌های تشکیل‌شده در پلیت‌ها بدون رقیق‌سازی نیز در شکل مشاهده می‌شود. پس از عبور دادن محلول از غشای اصلاح نشده، میزان حذف باکتری‌ها در حدود ۷۵ درصد بود. با اصلاح کاتیونی غشاهای، میزان کاهش بار میکروبی به ۹۸ درصد رسیده است که نزدیک به پایین‌ترین حد موثر برای حذف باکتری‌ها است. پس از پوشش‌دهی غشاهای با نانوذرات، میزان حذف در حدود ۹۹/۹۸ درصد بود. این میزان برابر با استاندارد لازم برای حذف باکتری‌ها از منظر سازمان بهداشت جهانی است (Ottenhall et al., 2018).

بازده حذف باکتری‌ها از طریق فیلتر کردن یک میلی‌لیتر از محلول حاوی  $1/5 \times 10^5$  CFU/mL باکتری *S. aureus* (که شکلی کروی با اندازه‌ای در حدود ۵۰۰ نانومتر دارند)، مطالعه شد. نتایج میزان کاهش در غلظت باکتری‌ها پس از فیلتر کردن با غشاهای در شکل ۹ نشان داده شده است. کلونی‌های تشکیل‌شده در پلیت‌ها پس از فیلتر کردن در شکل 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.



شکل ۹- نتایج آزمون بررسی میزان کاهش بار باکتریایی *S. aureus* پس از فیلتر کردن با غشاهای تولیدی.

سلولزی را با پلیمر پلی‌وینیل‌پیرولیدون برای ایجاد لایه کاتیونی اصلاح کرده‌اند. مطالعه آن‌ها نشان داد 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 بود. با این حال نرخ تصفیه آب کماکان در حدود ۵ میلی بر دقیقه بود 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 توسعه‌یافته در تحقیق حاضر، میزان افت نرخ آب خروجی بیشتر بوده است. در مطالعه (Chien et al., 2021)، هنگامی که فیلترهای کاغذی با پلیمرهای PEI/PDA و نانوذرات نقره پوشش داده شدند، تنها ۱۰ درصد افت نرخ شار تصفیه آب مشاهده شد. هرچند که میزان تصفیه آب در حدود ۹۹ درصد بود که کمتر از

تا به حال اکثر مطالعات صورت گرفته به منظور توسعه غشاهای میکروفیلتراسیون برای حذف عوامل بیماری‌زا برای تصفیه آب آشامیدنی، صنایع غذایی و پزشکی، مربوط به توسعه غشاهای سرامیکی میکروفیلتراسیون بوده است (Goswami et al., 2020). اگرچه 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 حفره‌های بزرگ آن‌ها از چندین لایه فیلتر به صورت هم‌زمان استفاده می‌شود. (Ottenhall et al., 2018) فیلترهای کاغذی

شد. این لایه هم‌چنین باعث اتصال مناسب نانوذرات شد. کامپوزیت‌سازی نانوذرات اکسید روی با کیتوسان و اکسید نقره منجر به افزایش خاصیت ضدباکتریایی نانوذرات اکسید روی شد. چنان‌چه میزان MIC ذرات در برابر باکتری استفیلوکوس اورئوس به حدود یک چهارم کاهش یافت. نتایج مطالعات نشان از بهبود آب‌دوستی غشا (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٪ بود. این سیستم گندزدایی ساده با توانایی عملیاتی شدن در فشار اتمسفری می‌تواند به‌عنوان یک گزینه استراتژیک و پدافند غیرعامل نیز قلمداد شود. هم‌چنین می‌تواند به‌عنوان 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.

#### ۶- مراجع

- 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>.
- 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>.

بازده فیلتراسیون تحقیق انجام شده در این مقاله است. درخصوص استفاده از غشاهای پلیمری میکروفیلتراسیون مطالعات محدودتر بوده است. یکی از استراتژی‌ها برای حذف عوامل بیماری‌زا، بهینه‌سازی مشخصات فیزیکی غشاها همانند اندازه حفره‌ها از طریق تغییر در غلظت پلیمر پایه و دیگر مواد شیمیایی اضافه‌کننده مانند مواد حفره‌ساز در محلول قالب‌گیری است. (Barzin et al. (2018) با تغییر غلظت پلیمر پلی‌اتر سولوفن، تری‌اتیل‌گلیکول و پلی‌وینیل‌پیرولیدون موفق شدند تا غشاهای میکروفیلتراسیون با قابلیت حذف کامل باکتری‌ها را توسعه دهند. نتایج آن‌ها نشان داد که در غلظت‌های بالای تری‌اتیل‌گلیکول که منجر به تولید غشا با اندازه حفره‌های کوچک‌تر شده است، حذف باکتری‌ها کامل است. با این‌حال شار خروجی آب نسبت به غشاهایی که حفره‌های درشت‌تری دارند، شدیداً افت می‌کند. در این تحقیق میزان دقیق حذف آب محاسبه نشده و تنها به‌عبارت کامل و یا غیرکامل بسنده شده است. (Hosseini et al. (2021) نیز باکتری‌ها را از طریق تغییر در غلظت پلیمر و دیگر عوامل موثر در تولید غشای پلیمری پلی‌اکریل‌نیتریل تا میزان ۹۹/۹۹ درصد حذف کردند. با این‌حال استراتژی فوق منجر به کاهش اندازه حفره‌ها و افت شار خروجی آب از ۲۸ تا ۵۰ درصد و هم‌چنین نیاز به فشار عملیاتی بیش از فشار اتمسفری شد.

استراتژی دیگری که در این تحقیق نیز از آن استفاده شد، اصلاح سطحی غشاهای پلیمری است. (Sinclair et al. (2019) از پوشش‌های پلی‌الکترولیتی کاتیونی برای اصلاح سطحی غشاهای میکروفیلتراسیون پلی‌سولوفن با اندازه حفره‌های ۴۵۰ نانومتر برای گیرانداختن میکروب‌ها استفاده کردند. کاهش ۴۳ درصدی در نرخ شار جریان پس از پوشش‌دهی با PEI مشاهده شد. در نتیجه در این مطالعه نیز کاهش شار خروجی آب مشاهده شده است. با این‌حال استفاده از ترفتال‌آلدهید به‌عنوان پیونددهنده عرضی و اتصال PEI به‌صورت لایه به لایه، میزان کاهش نرخ شار را تا حدود ۲۲ درصد کاهش داده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در این تحقیق غشاهای میکروفیلتراسیون کاتیونی پوشش داده‌شده با نانوذرات آنتی‌باکتریال اکسید روی/کیتوسان/اکسید نقره به‌منظور تولید سیستم‌های گندزدایی آب بدون نیاز به انرژی تولید شدند. پلیمریزاسیون پلی‌دوپامین (PDA) و پلی‌اتیلن‌ایمین (PEI) بر روی سطح غشا منجر به ایجاد لایه کاتیونی (با پتانسیل زتا در حدود ۱۸ mV) به‌منظور جذب الکترواستاتیکی باکتری‌ها

- 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., Montagnoli, 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, 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- $\beta$ -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)<sub>2</sub> 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/s11814-020-0666-3>.
- 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

- <https://doi.org/10.1039/C8EW00514A>.
- Peter, M., (2015), *Gravity-driven membrane disinfection for household water treatment*, Eawag: Dübendorf, Switzerland.
- Sheikh, M., Pazirotfeh, M., Dehghani, M., Asghari, M., Rezakazemi, M., Valderrama, C., and 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.ccej.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>.
- Sinclair, T.R., Robles, D., Raza, B., Van den Hengel, S., Rutjes, S.A., de Roda Husman, A.M., de Groot, J., de Vos, W.M., and 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, de Roda Husman, A.M., de Groot, J., and 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>.



This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC-BY) license.