



شیمی سبز برای ساخت نانوذرات MgO در ماتریس مزوپور تهیه شده از کاه برنج و مطالعه خواص اسپکتروسکوپی و ضد باکتری آن

فاطمه بقائی | افشین پوراحمد*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر رشت، استان گیلان

چکیده: در ساخت و شناسایی ماده مزوپور با استفاده از خاکستر کاه برنج به عنوان یک منبع سیلیس ارزان و جایگزین گزارش شده است. کاه برنج برای تولید سیلیس آمورف در ۵۰۰ درجه سانتی گراد سوزانده شد و سپس برای تهیه ماده مزوپور مورد استفاده قرار گرفت. نانوذرات منیزیم اکسید بطور موفقیت آمیزی با روش واکنش حالت جامد در ماتریس مزوپور سنتز شدند. نمونه های سنتز شده با استفاده از XRD، FTIR، SEM و TEM مورد ارزیابی و شناسایی قرار گرفتند. فعالیت ضد میکروبی نانوذرات به روش تعیین حداقل غلظت ممانعت کننده از رشد و انتشار از دیسک، در مقایسه با آنتی بیوتیک های استاندارد، علیه استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD، پیک های پراش برای هر دو ترکیب را در نانوکامپوزیت نشان می دهد. مطالعات XRD نشان می دهد که نانو ذرات MgO سنتز شده دارای ساختار مکعبی می باشند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، ذرات کوچک متعلق به نانوذرات منیزیم اکسید را با قطر حداکثر ۱۹ نانومتر نشان داد.

واژگان کلیدی: نانوذرات منیزیم اکسید، MCM-41، کاه برنج، نانوکامپوزیت، واکنش حالت جامد.

pourahmad@iaurasht.ac.ir

می توان برای پوشال در صنایع بسته بندی، تولید الکل اتانول، تولید چوب با کیفیت برتر، استفاده در جیره دام به صورت غنی شده، استفاده در کمپوست سازی و تولید محیط کشت قارچ های صدفی استفاده کرد. همچنین از خاکستر کاه برنج می توان به عنوان منبع ارزان قیمت سیلیس برای تولید مواد سیلیکونی با منافع صنعتی و تکنولوژیکی استفاده کرد [۱]. در این میان مواد مزوپور سیلیکا بیش از همه مورد توجه محققین بوده و بویژه در زمینه مواد جاذب و کاتالیست کاربردهای گسترده ای دارند. کاربرد این مواد به علت افزایش سطح از یک سو و محدودیت ابعاد حفرات آن از سوی دیگر می باشد که برخلاف زئولیت ها اندازه حفرات بزرگتری داشته و محدودیت انتقال جرم مولکول های بزرگ ناشی از ریز بودن حفرات زئولیت در آن ها برطرف می گردد. سنتز اولین مواد مزوپور در سال

۱- مقدمه

سوزاندن بقایای گیاهی عوارض ناخوشایندی را برجای گذاشته و سلامت محیط زیست را به خطر انداخته است. باقی ماندن بقایای گیاهی بعد از برداشت محصول معطل بزرگی برای کاشت محصولات بعدی شده است. کاه، بخشی از ساقه و تمامی برگ برنج را شامل می شود و هنگام خرمکوبی خرد شده و از دانه جدا می شود. کاه برنج یک پسماند کشاورزی است که محتوی سیلیس است و از تولید برنج حاصل می شود [۱]. خاکستر کاه برنج (RSA) از سوزاندن کاه برنج بدست می آید، درصد خلوص خاکستر کاه برنج به شرایط احتراق، انواع برنج، شرایط آب و هوایی منطقه و شرایط جغرافیایی برای کشت بستگی دارد [۲]. از کاه و کلش برنج

حاضر ماده مزوپور RSA-MCM-41 بر پایه سیلیس استخراج شده از خاکستر کاه برنج بعنوان ماتریس برای سنتز نانوذرات منیزیم اکسید بکار برده شد و نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 بدست آمده با روش های XRD، FTIR، SEM و TEM مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین خواص ضد میکروبی این نانو کامپوزیت علیه باکتری های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

کاه برنج از مزارع منطقه شفت استان گیلان تهیه گردید. CTAB، سدیم هیدروکسید، منیزیم نترات شش آبه، نیتریک اسید، باریم کلرید، سولفوریک اسید و آگار همه ساخت شرکت مرک بوده و در سنتز ترکیبات مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ها با استفاده از یک دیفراکتومتر مدل X Pert Prompd گرفته شد. برای اندازه گیری اندازه نانو ذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10 که با ولتاژ ۱۰۰ کیلو ولت کار می کرد، استفاده شد. برای بررسی ریخت شناسی ماتریس و نانوکامپوزیت از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1430VP استفاده شد. برای شناسایی گروه های عاملی مزوپور و نانوذرات سنتز شده در آن، دستگاه تبدیل فوریه-مادون قرمز مدل Shimadzu 8900 مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه سیلیس از کاه برنج (RSA)

در ابتدا مقدار ۳۰ گرم از کاه برنج و ۷۵۰ میلی لیتر نیتریک اسید (HNO₃) داخل یک بشر ۱ لیتری ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. سپس کاه اسیدی شده با آب مقطر زیاد شستشو داده شد تا خاصیت اسیدی آن از بین رفته و pH ثابت گردید. بعد از این مراحل، جهت خشک شدن، کاه برنج در داخل آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. سپس به مدت ۵ ساعت در کوره در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا پودر سفید رنگ سیلیس حاصل گردید.

۱۹۶۹ انجام گرفت اما بدلیل فقدان دستگاههای آنالیز پیشرفته، این مواد مورد توجه چندانی قرار نگرفتند. در سال ۱۹۹۲ ماده مشابهی توسط محققان شرکت نفتی موبیل بنام MCM-41 کشف شد. MCM-41 مواد مزوپور با ساختار هگزاگونالی و اندازه منافذ ۱۰۰-۳۰۰ Å می باشند [۳]. در زمینه سنتز مزوپورهای با ساختار منظم می توان با تغییر شرایط سنتزی، برای مثال ساختار مولکول های سورفکتانت (طول زنجیره کربنی، کاتیونی یا آنیونی بودن) و همچنین با تغییر غلظت سورفکتانت اقدام به سنتز مواد مزوپور با ساختارهای متفاوت نمود [۴]. مواد مزوپور از طریق تشکیل سیلیکا در اطراف تجمعات مایسلی قالب و سپس حذف و خارج سازی قالب آلی توسط روش های چون گرمادهی تهیه می شوند. مزوپورها سیستم های ایده آلی برای میزبانی مواد شیمیایی مختلف در مقیاس نانومتری می باشند. به طور کلی برای سنتز نانومواد نیاز به پایدار کننده هایی می باشد تا از کلوخه شدن ترکیب جلوگیری شود و بدون حضور پایدارکننده ها (زئولیت ها، مزوپورها، پلیمرها، لیگندهای آلی، حلال ها و غیره) امکان تشکیل نانومواد امکان پذیر نیست و ترکیب در ابعاد بزرگ و توده ای بوجود می آید. استفاده از ماتریس های زئولیتی و مزوپوری برای سنتز نانو ساختارها و کارایی آن ها برای جلوگیری از تجمع و انباشتگی ذرات در هنگام تهیه نانومواد توسط سایر محققین هم گزارش شده است [۵ و ۶]. فناوری نانو، یک روش مناسب برای توسعه عوامل ضد باکتری جدید برای کنترل باکتری های مقاوم به چند دارو را فراهم می کند. سمیت نانوذرات بر میکروارگانیسم ها هم در اثر بر هم زدن ساختار سلول و هم در نتیجه ایجاد استرس اکسیداتیو است. مواد ساختاری نانو در منسوجات و صنایع غذایی برای محدود کردن رشد باکتری ها استفاده می شود [۷ و ۸]. آلودگی های باکتریایی همچنان توجه عموم را به خود جلب کرده است. بطور کلی عوامل ضد باکتری را می توان به دو دسته عوامل آلی و معدنی تقسیم بندی کرد [۹]. در حال حاضر برخی از مواد ضد باکتری معدنی مانند MgO، ZnO، TiO₂، CuO مورد مطالعه قرار گرفته اند که از اهمیت خاصی برخوردارند زیرا در شرایط سخت نه تنها پایدارند بلکه بطور کلی بعنوان مواد بی خطر برای انسان ها محسوب می شوند [۹]. نانوذرات منیزیم اکسید دارای مزایای عدم سمیت، پایداری حرارتی بالا، زیست سازگار، کم هزینه، و دارای پتانسیل قابل توجهی به عنوان عامل ضد باکتری هستند [۱۰]. در پژوهش

۲-۳- تهیه سدیم سیلیکات

مقدار ۲/۵ گرم از سدیم هیدروکسید (NaOH) به اضافه ۱۵ میلی لیتر آب مقطر درون ظرف پلاستیکی ریخته و سپس ۱/۵ گرم سیلیس (SiO₂) اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به وسیله مگنت همزده تا محلولی روشن از سدیم سیلیکات حاصل گردید.

۲-۴- سنتز RSA-MCM-41

مقدار ۶/۶۶ میلی لیتر از اتیل آمین (C₂H₇N) به اضافه ۸۴ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای اتاق به وسیله مگنت همزده شد سپس ۲/۸ گرم هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به آرامی همراه با همزدن به محلول اضافه و فرصت داده شد تا ۳۰ دقیقه در دمای اتاق همزده شود. سپس سدیم سیلیکات حاصل از مرحله قبل کم کم به آن اضافه گردید در این مرحله محلول همچنان شفاف و pH آن در حدود ۱۲ بود. در ادامه با اضافه نمودن قطره قطره هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار pH محلول به ۸/۵ رسید و در این مرحله رسوب سفید رنگی ایجاد شد. سوسپانسیون حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به وسیله مگنت همزده شد تا ژل یکنواخت و همگنی بدست آمد که در نهایت با آب مقطر گرم شست و شو داده و سانتیفریوژ گردید. رسوب بدست آمده در دمای محیط خشک شد. سپس رسوب خشک شده در داخل بوتله چینی در کوره الکتریکی به مدت ۵ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد تا سورفکتانت موجود در ساختار آن متلاشی و از ساختار آن خارج شود. پودر سفید رنگ RSA-MCM-41 حاصل گردید.

۲-۵- سنتز MgO/RSA-MCM-41 به روش حالت

جامد

ابتدا مقدار ۰/۵۸۶ گرم Mg(NO₃)₂.6H₂O را به همراه ۱ گرم RSA-MCM-41 ساخته شده درون یک هاون خشک و تمیز ریخته و ساییده شد. تا یون Mg²⁺ با RSA-MCM-41 مشارکت داده شود و پودری یکدست و همگن و سفید حاصل گردید و سپس نمونه حاصل را در بوتله چینی خشک و تمیز ریخته شد و به مدت

۵ ساعت با دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد داخل کوره حرارت داده شد.

۲-۶- سنتز MgO/RSA-MCM-41 به روش تبادل یون

ابتدا مقدار ۲/۵۶۴ گرم Mg(NO₃)₂.6H₂O در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد، سپس ۱ گرم RSA-MCM-41 ساخته شده به همراه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار Mg(NO₃)₂.6H₂O در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتر ریخته شد. در ادامه ظرف روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و توسط مگنت به مدت ۵ ساعت هم زده شد. بعد از آن رسوب به وسیله سانتیفریوژ جداسازی و شست و شو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید. پس از خشک شدن در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت حرارت دهی شد.

۲-۷- تعیین حساسیت میکروبی به روش انتشار از دیسک

ابتدا در دو لوله آزمایش، هر کدام ۴ میلی لیتر سرم فیزیولوژی ریخته و استریل گردید. سپس کلنی باکتری های استافیلوکوکوس اورئوس گرم مثبت و اشرشیا کلی گرم منفی جدا شده از نمونه های بالینی در لوله های جداگانه تلقیح شد تا کدورتی مشابه ۰/۵ مکفارلند (10⁸ CFU/ml) داشته باشند. در ضمن سوبه های بالینی از طریق تکثیر ژن 16fRNA در واکنش PCR و تعیین توالی محصول آن تأیید گردید. پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مکفارلند، یک سوپ استریل آغشته به سوسپانسیون میکروبی گردید و پس از گرفتن مایع اضافی آن توسط فشار دادن سوپ به دیواره داخلی لوله، سوپ مرطوب در سطح محیط مولر هینتون آگاری که قبلاً به دمای اتاق رسید بطور یکنواخت کشت پر داده شد. ۱۵ دقیقه قبل از شروع این مرحله کار دیسک های آنتی بیوتیک (تهیه شده از شرکت پادتن طب، ایران) متی سیلین (۵μg)، ونکومایسین (۳۰μg)، آموکسی سیلین (۲۵μg)، اریترومایسین (۱۵μg)، استرپتومایسین (۱۰μg)، تتراسیکلین (۳۰μg)، سفکسیم (۵μg) از یخچال خارج گردید تا دمای آن ها به دمای اتاق برسد.

دیسک‌های آنتی‌بیوتیک توسط پنس استریل و سرد شده، برداشته و در سطح پلیت قرار داده شدند. با پنس دیسک مختصری فشار داده شد تا کاملاً با سطح محیط کشت تماس یابد. دیسک‌ها با فاصله ۲۰ میلی‌متر از لبه پلیت و ۲۰ میلی‌متر از دیسک دیگر قرار داده شد سپس کشت به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور 37°C قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت قطر هاله عدم رشد اندازه گرفته شد.

۲-۸- تعیین اثر ضد میکروبی RSA-MCM-41، نانوذرات MgO و نانوکامپوزیت MCM-41-MgO/RSA

پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مک‌فارلند، یک سواب استریل آغشته به سوسپانسیون میکروبی گردید. پس از گرفتن مایع اضافی آن، سواب مرطوب در سطح محیط مولر هیتون آگاری (مرک، آلمان) که قبلاً به دمای اتاق رسید بود پخش گردید. دیسک‌های تهیه شده حاوی غلظت‌های مختلف ۱۶۰، ۱۲۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۷/۵، ۳/۲ و ۱/۶ میکروگرم مزوپور، نانوذرات منیزیم اکسید و نانو کامپوزیت بر روی این کشت میکروبی گذاشته شدند. سپس پلیت‌ها در انکوباتور با دمای 37°C درجه سیلیسیوس بمدت ۲۴ ساعت انکوبه گردید در نهایت قطر هاله عدم رشد باکتری در اطراف هر دیسک اندازه‌گیری شد و کمترین غلظت نمونه‌ها که منجر به تشکیل هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک گردید به عنوان کم‌ترین غلظت مهار کننده رشد باکتری (MIC) در نظر گرفته شد.

۳- نتایج و بحث

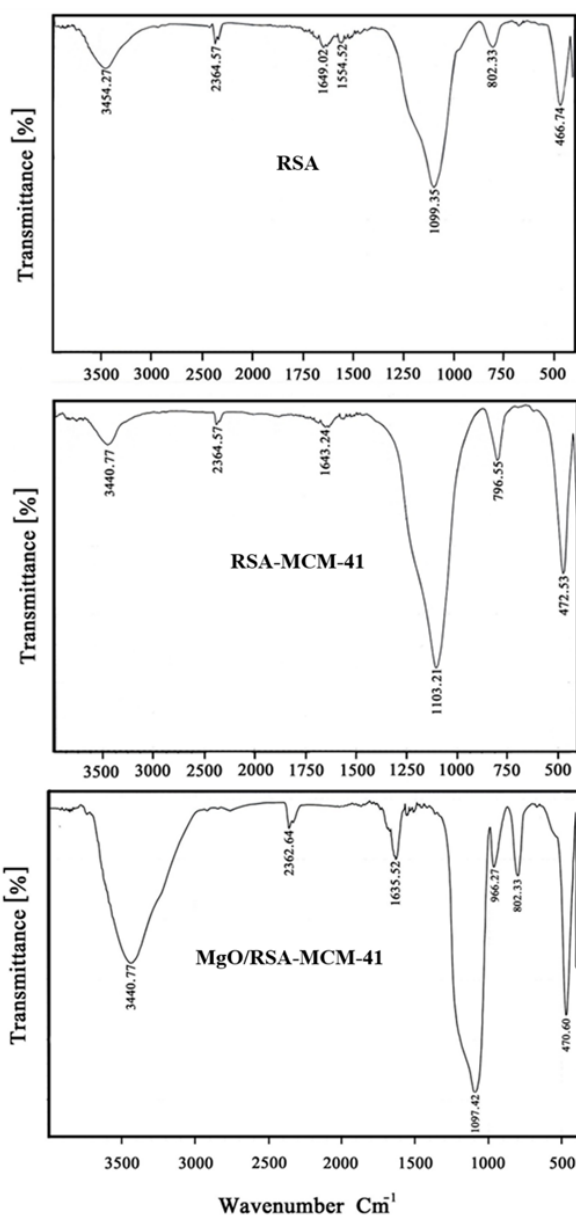
الگوی پراش پرتو ایکس، RSA، مزوپور و نانو کامپوزیت سنتز شده به روش واکنش حالت جامد در شکل (۱) ارائه شده است. در الگوی پراش سیلیس استخراج شده از کاه برنج حضور پیک پهن در محدوده تقریبی $22^{\circ}=2\theta$ نشان دهنده شکل آمورف سیلیس می‌باشد. عدم حضور پیک‌های دیگر مشخص می‌نماید که ترکیب سیلیس سنتز شده دارای ناخالصی نبوده و الگوی پراش پرتو ایکس سیلیس سنتز شده با نتایج سایر محققین تطابق دارد.

[۱۱]. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب RSA-MCM-41 در $10^{\circ}-20^{\circ}$ سه پیک مربوط به صفحه‌های (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) را نشان می‌دهد که دلیلی بر صحت ساختار ترکیب مزوپور است. در این الگو پیک شدید حدوداً در $20^{\circ}=2\theta$ مربوط به صفحه (۱۰۰) و دو پیک ضعیف دیگر حدوداً در $4/5^{\circ}=2\theta$ و $5/1^{\circ}=2\theta$ مربوط به صفحه‌های (۱۱۰) و (۲۰۰) مشاهده می‌شود. این پیک برای مزوپور MCM-41 سنتز شده توسط سایر محققین نیز مشاهده شده است [۱۳ و ۱۲]. الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده به روش واکنش حالت جامد در $110^{\circ}=2\theta$ در شکل (۱) ارائه شده است. در این شکل پیک‌های پراش نانوذرات منیزیم اکسید در زوایای $36/6^{\circ}$ ، $42/9^{\circ}$ ، $62/07^{\circ}$ و $79/12^{\circ}$ مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۲۲۲) ترکیب منیزیم اکسید مشاهده می‌شود. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات منیزیم اکسید سنتز شده با الگوی پراش نمونه استاندارد (JCPDS 89-7746) می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب MgO به صورت مکعبی با وجوه مرکز پر (FCC) سنتز شده است [۱۴].

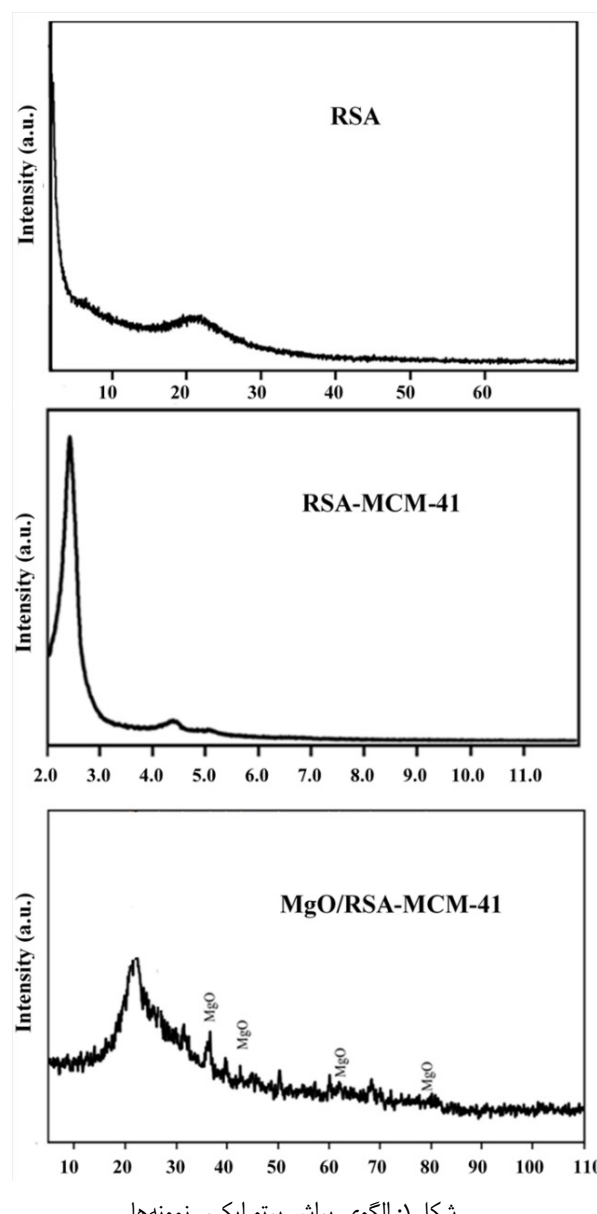
همچنین پهن شدن پیک‌های پراش اشعه ایکس ذرات منیزیم اکسید سنتز شده دلالت بر این دارد که منیزیم اکسید در ابعاد نانومتری سنتز شده است [۱۵]. به کمک رابطه دبای - شرر اندازه ذرات MgO ۲۵ نانومتر تخمین زده شد.

الگوی پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده به روش تبادل یونی نیز بررسی شد و پیک‌های مربوط به پراش پرتو ایکس نانو ذرات منیزیم اکسید مشاهده نگردید. در نتیجه داده‌های XRD نشان می‌دهد که نانوذرات منیزیم اکسید با استفاده از روش تبادل یونی در ماتریس مزوپور RSA-MCM-41 تشکیل نشده است. از جمله دلایلی که می‌توان برای عدم سنتز نانوذرات منیزیم اکسید در ماتریس مزوپور در روش تبادل یونی ذکر نمود شاید غلظت کم محلول نمک منیزیم و مدت زمان کم تماس ماتریس با محلول نمک منیزیم باشد.

در حدود 2360 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CO_2 است باند جذبی پهن در ناحیه $3055 - 3745 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حرکات کششی گروه Si-OH جذب فیزیک آب و نقص های شبکه می باشد [۱۲]. با مقایسه طیف مادون قرمز RSA-MCM-41 و سیلیس می توان مشاهده نمود که شدت جذب و محل بعضی از باندها تغییر یافته است و حضور سه پیک جذبی شدید در محدوده 450 cm^{-1} تا 1300 که مشخص کننده ترکیبات سیلیس است در طیف ترکیب مزوپور مشاهده می گردد [۱۶ و ۱۷].



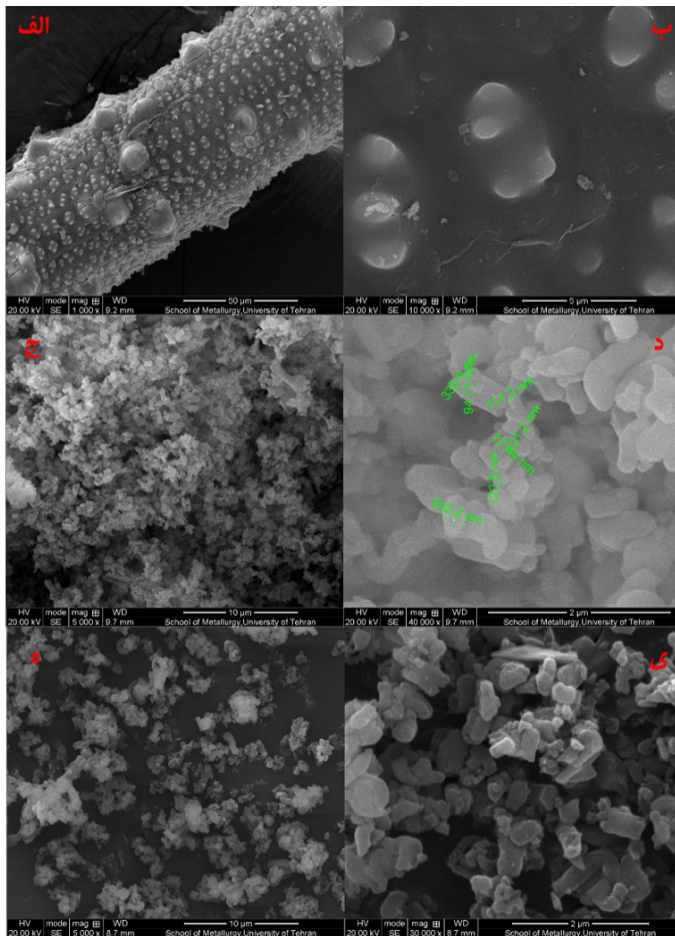
شکل ۲: طیف مادون قرمز نمونه‌ها.



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

طیف مادون قرمز سیلیس، ماتریس مزوپوری و نانوکامپوزیت سنتز شده به روش واکنش حالت جامد در شکل (۲) ارائه شده است. در طیف مادون قرمز سیلیس استخراج شده از گاه برنج حضور سه پیک جذبی شدید در محدوده 450 cm^{-1} تا 1300 cm^{-1} مشخص کننده ترکیبات سیلیس است. پیک مشاهده شده در ناحیه 466 cm^{-1} مربوط است به حرکات خمشی پیوندهای Si-O و پیک‌های نواحی 802 cm^{-1} و 1099 cm^{-1} به حرکات کششی Si-O-Si پیوندهای سیلوکسان ساختار ارتباط دارد. پیک ضعیف در حدود 1640 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاشی خمشی مولکولهای H_2O که در ماتریس سیلیس گرفتار شده اند، می باشد. پیک ضعیف

نتایج آنالیز عنصری EDS سیلیس، ماتریس مزوپور و نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده به روش واکنش حالت جامد

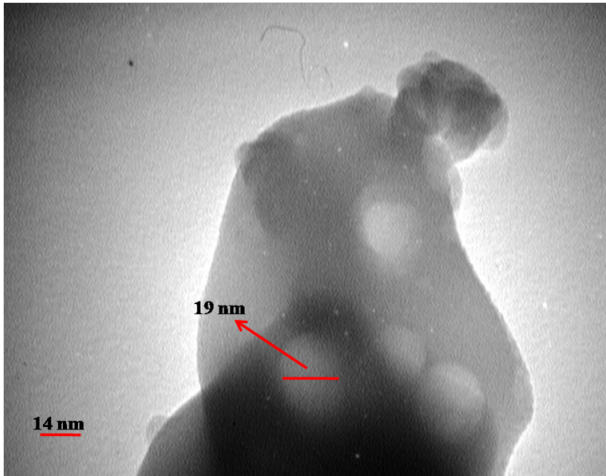


شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سیلیس (الف و ب-۳ با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ برابر)، ماتریس مزوپوری (ج و د-۳ با بزرگ نمایی ۵۰۰۰ و ۴۰۰۰۰ برابر) و نانوکامپوزیت (ه و ی-۳ با بزرگ نمایی ۵۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر).

در شکل (۴) ارائه شده است. در شکل (الف-۴) نتیجه آنالیز عنصری RSA نشان می‌دهد که ترکیب استخراج شده از کاه برنج از درصد خلوص بالایی برخوردار است. نتیجه آنالیز عنصری ترکیب RSA-MCM-41 در شکل (ب-۴) آورده شده است و حضور سیلیسیم و اکسیژن در شکل نشان دهنده سنتز صحیح و با درصد خلوص بالای ماتریس می‌باشد. نتایج آنالیز عنصری EDS ترکیب نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده به روش حالت جامد در شکل (ج-۴) ارائه شده است. حضور اکسیژن و سیلیسیم و منیزیم در این ترکیب نشان می‌دهد که ترکیب سنتز شده از درصد خلوص بالایی برخوردار است.

طیف مادون قرمز نانو کامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده با روش حالت جامد در شکل (۲) نشان داده شده است. با مقایسه این طیف با طیف مادون قرمز RSA-MCM-41 مشخص می‌گردد که تغییراتی به وجود آمده است؛ مانند افزایش یا کاهش شدت بعضی از باندهای جذبی و تغییر محل آن‌ها که علت این تغییرات می‌تواند مربوط به حضور MgO در نانوکامپوزیت باشد. همچنین نوار جذبی در 542 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات ضعیف MgO است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی RSA، مزوپور RSA-MCM-41 و نانوکامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 در شکل (۳) نشان داده شده است. در شکل (الف-۳) ترکیب سیلیس استخراج شده از کاه برنج با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر ارائه شده است. این تصویر شباهت بسیار زیادی به تصویر اپیدرم بیرونی کاه برنج دارد به شکلی که برجستگی‌های بسیار ریزی شبیه غده‌های بسیار ریز روی کاه در آن مشاهده می‌گردد. در این تصاویر سیلیس به شکل ذرات کوچک متراکم با تخلخل ناچیز و سطوح غیریکنواخت دیده می‌شود. در شکل (ب-۳) تصویر SEM ترکیب سیلیس با بزرگ نمایی ۱۰۰۰۰ برابر ارائه شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می‌گردد می‌توان به وضوح ذراتی با قطر حدوداً ۵۰ نانومتر را مشاهده نمود. با مقایسه دو تصویر با بزرگ نمایی‌های مختلف می‌توان به این نتیجه رسید که سیلیس استخراج شده هم به صورت میکرو و هم به صورت نانو ذره ساخته شده است [۱۴]. در شکل (ج-۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب RSA-MCM-41 با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر مشاهده می‌گردد. ترکیب مزوپور به صورت ذرات تقریباً کروی کوچک و متراکم یکنواختی دیده می‌شود. در شکل (د-۳) تصویر SEM ترکیب RSA-MCM-41 با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر ارائه شده است. در این تصویر ترکیب مزوپور به صورت ذرات بسیار کوچکی در ابعاد نانومتری مشاهده می‌گردد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیب نانو کامپوزیت MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده با روش حالت جامد در شکل‌های (ه و ی-۳) با دو بزرگ نمایی ۵۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر نشان داده شده است. با مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ماتریس مزوپور و نانو کامپوزیت سنتز شده مشاهده می‌شود که مورفولوژی ماتریس کمی تغییر نموده است.

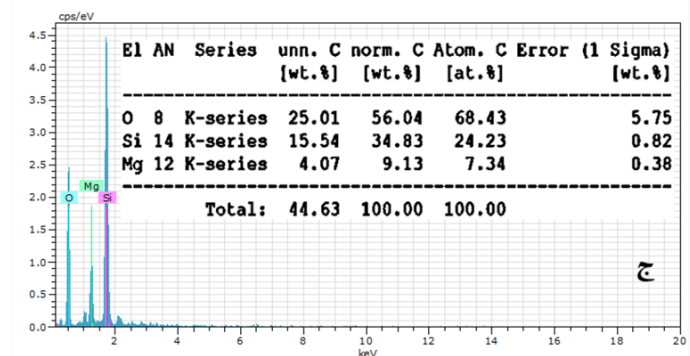
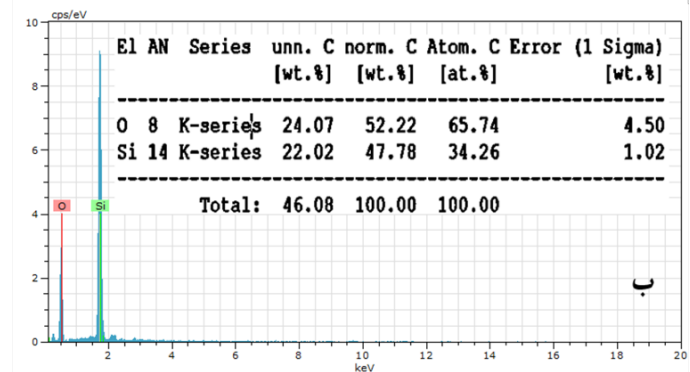
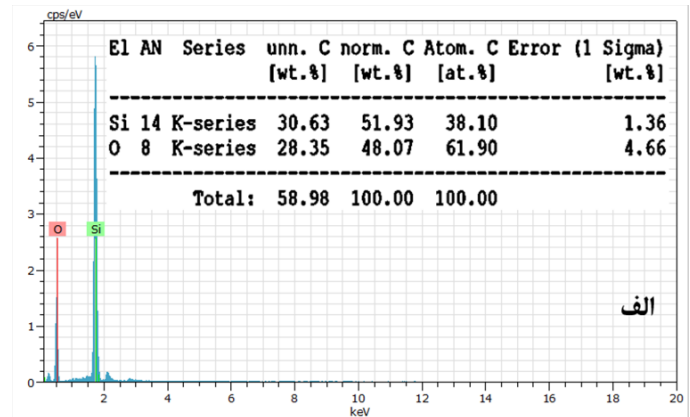


شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت-MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده با روش واکنش حالت جامد.

جدول ۱ قطر هاله عدم رشد ایجاد شده توسط نانوکامپوزیت-MgO/RSA-MCM-41، ماتریس RSA-MCM-41 و نانوذرات MgO و مقایسه آن با برخی دیسک های استاندارد آنتی بیوتیک.

قطر هاله عدم رشد اثرشیا کلی (mm)	قطر هاله عدم رشد استافیلوکوکوس اورئوس (mm)	عامل ضد باکتری (μg)
۱۷	۱۵	MgO/RSA-MCM-41 ۱۰۰
۰	۰	RSA-MCM-41 ۱۶۰
۱۱	۱۰	نانوذرات MgO ۱۶۰
۰	۰	آمپی سیلین ۱۰
۰	۱۴	سفیتم ۳۰
۲۰	۲۴	اریترومایسین ۱۵
۰	۱۸	آموکسی سیلین ۲۵
۲۳	۳۰	چنتامایسین ۱۰
۱۴	۰	تتراسیکلین ۳۰
۱۲	۰	سفو تاکسیم ۳۰

قطر هاله عدم رشد یکی از شاخص های تعیین کننده خاصیت ضد میکروبی یک ترکیب است. ماتریس RSA-MCM-41 هیچ گونه خاصیت ضدباکتری از خود نشان نداد در حالیکه نانوذرات MgO در حضور بستر، قطر هاله عدم رشد بزرگتری نسبت به نانوذرات MgO بدون حضور بستر تشکیل داده اند که این نشان می دهد نانوذرات منیزیم اکسید در حضور ماتریس خاصیت ضدباکتری بهتری نسبت به نانوذرات منیزیم اکسید بدون حضور ماتریس دارند. این افزایش خصلت ضد باکتری را می توان این گونه توجیه کرد که



شکل ۴: نتایج آنالیز عنصری EDS سیلیس (الف)، مزوپور (ب) و نانوکامپوزیت (ج).

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت-MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده با روش حالت جامد در شکل (۵) ارائه شده است. نانوذرات منیزیم اکسید به صورت ذرات کروی کوچک با اندازه تقریباً ۱۹ نانومتر مشاهده می گردند.

در بررسی فعالیت ضد میکروبی نانوکامپوزیت-MgO/RSA-MCM-41 سنتز شده به روش واکنش حالت جامد قطر هاله عدم رشد ایجاد شده توسط نانوذرات منیزیم اکسید در غیاب ماتریس، ماتریس مزوپوری و نانوکامپوزیت و مقایسه آن ها با برخی دیسک های استاندارد آنتی بیوتیک در جدول ۱ ارائه شده است. MIC برای هر دو باکتری اثرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس ۱۰۰ میکرو گرم بود.

مشاهده نگردید. با توجه به داده های XRD به کمک رابطه شرر اندازه نانوذرات منیزیم اکسید ۲۵ نانومتر تخمین زده شد و تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری اندازه این نانوذرات را ۱۹ نانومتر نشان دادند. در بررسی اثر ضد میکروبی نانوذرات منیزیم اکسید سنتز شده در بستر RSA-MCM-41 به روش انتشار از دیسک هر دو باکتری اشرشیا کلی و استافیلوکوکوس اورئوس جدا شده از نمونه های بالینی به این ماده حساس بوده اند و در اطراف دیسک هاله عدم رشد باکتری مشاهده گردید.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت های دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی ریاست جمهوری صمیمانه تشکر می نمایند.

مراجع

- [1] Y. Wu, J. Guo, Y. Han, J. Zhu, L. Zhou, Y. Lan, "Insights into the mechanism of persulfate activated by rice straw biochar for the degradation of aniline," *Chemosphere*, 200, 373-379, 2018.
- [2] M. Bhattacharya, M. K. Mandal, "Synthesis of rice straw extracted nano-silica-composite membrane for CO₂ separation," *Journal of Cleaner Production*, 186, 241-252, 2018.
- [3] A. Pourahmad, M. Deljoopour, "Design of ZnCdS quantum dots loaded on mesoporous silica as a UV-light-sensitive photocatalyst," *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46, 694-700, 2016.
- [4] M. Ziksari, A. Pourahmad, "Green synthesis of CuO/RHA-MCM-41 nanocomposite by solid state reaction: Characterization and antibacterial activity," *Indian Journal of Chemistry Sect A*, 55A, 1347, 2016.
- [5] D. Bhuyan, M. Saikia, L. Saikia, "ZnO nanoparticles embedded in SBA-15 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of

ماتریس، نانوذرات منیزیم اکسید را پایدار کرده و باعث می شود که رها سازی یون توسط نانوذرات MgO به محیط کشت به صورت کنترل شده، در مدت زمان بیشتر و با سرعت مشخصی آزاد شود و خاصیت ضدباکتری برای مدت زمان طولانی تری حفظ می شود به این ترتیب باکتری نمی تواند با گذشت زمان در برابر نمونه مقاومت پیدا کند و در نتیجه خاصیت ضد باکتری افزایش می یابد. اثر ضد میکروبی نانوکامپوزیت علیه باکتری اشرشیا کلی بیشتر از استافیلوکوکوس اورئوس بوده است. MgO فعالیت ضد باکتری قوی را نشان می دهد که از گونه های اکسیژن فعال و خاصیت قلیایی که بوجود می آورد منشا می گیرد. تأیید شده است که مکانیسم ضد باکتری نانوذرات MgO بوسیله تولید سوپراکسید روی سطح این ذرات و همچنین افزایش مقدار pH توسط هیدراتاسیون MgO با آب به دست می آید. براساس گزارشات، نانوذرات منیزیم اکسید به غشای سلولی آسیب می رسانند و پس از آن باعث نشت محتویات داخل سلولی می شوند که به نوبه خود منجر به مرگ سلول های باکتریایی می گردد [۱۰ و ۱۸].

۴- نتیجه گیری

ترکیب سیلیس از کاه برنج طی فرایند شستشو با اسید و گرمادهی در دمای ۵۰۰ °C تهیه گردید. با مطالعاتی که از طریق روش های دستگاهی SEM، FT-IR، XRD و EDS انجام گرفت مشخص شد که ترکیب سیلیس به صورت آمورف و با درجه خلوص بالا تهیه گردیده است. ترکیب سیلیس استخراج شده به صورت میکرو ذراتی است که همراه با آن نانوذراتی هم بوجود آمده است. ترکیب مزوپور RSA-MCM-41 با استفاده از منبع سیلیس استخراج شده از کاه برنج تهیه گردید و پس از بررسی به کمک دستگاه های XRD، SEM، FTIR و EDS مشخص شد که ترکیب مزوپور به صورت خالص با درجه کریستالی مناسب سنتز گردیده است و در این ترکیب ذرات نانومتری MCM-41 به وضوح قابل مشاهده می باشند. سنتز نانوذرات منیزیم اکسید در ماتریس مزوپوری با دو روش واکنش حالت جامد و تبادل یونی انجام گرفت. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که فقط در روش واکنش حالت جامد نانوذرات منیزیم اکسید سنتز گردیده اند و در الگوی پراش نانوکامپوزیت سنتز شده از طریق تبادل یون پیک های پراش نانوذرات MgO

MgO nanoparticles for antibacterial applications,” *Materials Letters*, 166, 19-22, 2016.

[15] Y. Rao, W. Wang, F. Tan, Y. Cai, J. Lu, X. Qiao, “Influence of different ions doping on the antibacterial properties of MgO nanopowders,” *Applied Surface Science*, 284, 726-731, 2013.

[16] T.-H. Liou, “Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk,” *Materials Science and Engineering: A*, 364, 313-323, 2004.

[17] S. Artkla, K. Wantala, B. Srinameb, N. Grisdanurak, W. Klysubun, J. Wittayakun, “Characteristics and photocatalytic degradation of methyl orange on Ti-RH-MCM-41 and TiO₂/RH-MCM-41,” *Korean journal of chemical engineering*, 26, 1556-1562, 2009.

[18] O. Yamamoto, T. Ohira, K. Alvarez, M. Fukuda, “Antibacterial characteristics of CaCO₃-MgO composites,” *Materials Science and Engineering: B*, 173, 208-212, 2010.

dihydropyrimidinones via Biginelli condensation reaction,” *Microporous Mesoporous Materials* 256, 39-48, 2018.

[6] X. Hu, J. Bai, H. Hong, Ch. Li; “Synthesis of Ag-loaded 4A-zeolite composite catalyst via supercritical CO₂ fluid for styrene epoxidation,” *Microporous Mesoporous Materials* 228, 224-230, 2016.

[7] M. Veerrapandian, K. Yun, “Functionalization of biomolecules on nanoparticles: specialized for antibacterial applications,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, 1655-1667, 2011.

[8] Sh. Sohrabnezhad, A. Sadeghi, “Matrix effect of montmorillonite and MCM-41 matrices on the antibacterial activity of Ag₂CO₃ nanoparticles,” *Applied Clay Science*, 105-106, 217-224, 2015.

[9] S. Maleki Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M. H. Zarrintan, Kh. Adibkia, “Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles,” *Materials Science and Engineering C*, 44, 278-284, 2014.

[10] Z.X. Tang, B.F. Lv, “MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 591-601, 2014.

[11] J. P. Nayak, J. Bera, “Preparation of silica aerogel by ambient pressure drying process using rice husk ash as raw material,” *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 68, 91-94, 2009.

[12] N. Grisdanurak, S. Chiarakorn, J. wittayakun, “Utilization of mesoporous molecular sieves synthesized from natural source rice husk silica to chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) adsorption,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20, 950-955, 2003.

[13] A. Pourahmad, “Ag₂S nanoparticle encapsulated in mesoporous material nanoparticles and its application for photocatalytic degradation of dye in aqueous solution,” *Superlattices and Microstructures*, 52, 276-287, 2012.

[14] M. R. Bindhu, M. Umadevi, M. Kavin Micheal, Mariadhas Valan Arasu, Naif Abdullah Al-Dhabi, “Structural, morphological and optical properties of



Green Chemistry for the Fabrication of MgO Nanoparticles in Mesoporous Matrix Obtained from Rice Straw and Study of its Spectroscopic and Antibacterial Properties

F. Baghaei, A. Pourahmad*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht

Abstract: The fabrication and characterization of mesoporous material using rice straw ash as an alternative cheap silica source is reported. Rice straw, combusted at 500 °C for the production of amorphous silica, has been used for the preparation of mesoporous material. Magnesium oxide nanoparticles were successfully synthesized in mesoporous matrix through a solid state reaction method. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Transmission electron microscopy (TEM), and Scanning electron microscope (SEM). Disk diffusion method and MIC were used to evaluate the antimicrobial activity of nanoparticles on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* compared to standard commercial antibiotic disks. XRD results reveal diffraction peaks for each of the two compounds in the nanocomposite. The XRD studies show that the synthesized MgO nanoparticles have cubic structure. Transmission electron microscopy images showed small particles belong to magnesium oxide nanoparticles with maximum diameter 19 nm. MgO nanoparticles showed the bactericidal activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. MgO indicate strong antibacterial activity related to alkalinity and active oxygen species. The zone diameters of MgO/RSA-MCM-41 nanocomposite were 17 mm for Gram-negative (*E. coli*) and 15 mm for Gram-positive (*S. aureus*) bacteria.

Keywords: Magnesium oxide nanoparticles, MCM-41, Rice straw, Nanocomposite, Solid state reaction.