مجله بوم شناسی آبزیان

Journal homepage: http://jae.hormozgan.ac.ir

سنتز نانوکامپوزیت γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 آلائیده شده با فلزات مس و نیکل و بررسی خواص ضد باکتریایی آن در اکوسیستم‌های آبی

بهاره دبیر وزیری[۱]، محمد هادی گیویان راد[۱]، ایمان سوری نژاد[۲]*، علی ماشینچیان مرادی[۱]، پرگل قوام مصطفوی[۱]

۱. گروه زیست‌شناسی دریا، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

۲. گروه شیلات، دانشکده، علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان

نوع مقاله
پژوهشی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۶/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۱/۲۱
تاریخ چاپ الکترونیک: ۱۴۰۲/۰۶/۳۱

***نویسنده مسئول:**

Sourinejad@hormozgan.ac.ir

چکیده

در مطالعه حاضر نانوذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 با روش سولوترمال، سنتز شده و پس از پوشش‌دهی با لایه سیلیکا (SiO_2)، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان هسته برای رشد روی آن بکار گرفته شد تا نانوکامپوزیت γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 بدست آید. برای افزایش بازده فتوکاتالیستی، این نانوکامپوزیت با فلزات مس و نیکل آلاییده شد. برای شناسایی و تعیین خواص نانوذرات از طیف سنجی پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه استفاده شد. خاصیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی آلاییده شده بر باکتری‌های گرم مثبت *Staphylococcus aureus* و گرم منفی *Escherichia coli* با استفاده از روش انتشار دیسک و تعیین میزان حداقل غلظت بازدارندگی بررسی شد. نتایج سنجش میزان بازدارندگی از رشد باکتری‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 در هر دو محیط کشت خواص ضد باکتریایی بالایی دارد و کارایی آن با آلاییدن با فلزات مس و نیکل افزایش می‌یابد. مقدار ۱۵ میلی‌گرم برای کاتالیست‌های حاوی مس و نیکل به عنوان کمترین مقدار برای ممانعت از رشد باکتری‌ها انتخاب شد. بررسی خاصیت ضدباکتریایی نانوکاتالیست‌ها در روش انتشار دیسک نشان داد γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Cu با شعاع بازدارندگی بیشتر، عملکرد بهتری دارد. در جمع‌بندی، نانوکامپوزیت‌های سنتز شده‌ی دارای خصوصیت فتوکاتالیستی، پتانسیل مناسبی جهت حذف باکتری‌های مضر از محیط آبی دارند.

کلید واژه‌ها: نانوذرات مغناطیسی، فتوکاتالیست TiO_2، حداقل غلظت بازدارندگی، باکتری *Staphylococcus aureus*

مقدمه

در حال حاضر، پیشرفت‌های صورت گرفته در علم نانو باعث شده است که ذرات معدنی و آلی در مقیاس نانو در درمان بیماری-های باکتریایی مورد استفاده قرار گیرند. اندازه کوچک و نسبت سطح به حجم بالای ذرات در مقیاس نانو باعث گردیده است که سطح تماس آنها با عوامل میکروبی افزایش یافته و لذا خاصیت آنتی‌باکتریایی این مواد افزایش یابد. نانو ذرات فلزی با خاصیت آنتی‌باکتریایی زمانی که بر روی سطوح مختلف پوشش داده می‌شوند، می‌توانند در سطح وسیعی در تیمار منابع آبی به کار روند؛

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

همچنین کامپوزیت‌های ساخته شده از نانو ذرات فلزی به علت افزایش خاصیت آنتی‌باکتریایی می‌توانند به طور موثری استفاده شوند (Chen *et al*., 2017).

طی دهه‌های اخیر، تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی موجود در پساب‌ها با استفاده از نانو مواد نیمه هادی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در میان اکسیدهای نیمه هادی فتوکاتالیستی، TiO_2 به عنوان مناسب‌ترین گزینه جهت کاربردهای زیست محیطی معرفی شده است. این ماده به عنوان یک عامل ضد باکتریایی می تواند منجر به غیر فعال شدن باکتری‌ها، قارچ ها، ویروس ها و حتی سلول های سرطانی شود. TiO_2 دارای خصوصیات مطلوب بیولوژیکی و شیمیایی و قدرت اکسید کنندگی بالا، سمیت پائین و خاصیت خودپالایی می‌باشد. نانو ذرات TiO_2 دارای مساحت سطحی بالایی بوده و از فعالیت فتوکاتالیستی بسیار مناسبی برخوردار است اما جداسازی و بازیابی آن بسیار دشوار و پر هزینه است. روش‌های جداسازی مرسوم همانند سانتریفیوژ و فیلتراسیون منجر به از دست رفتن مقدار زیادی از کاتالیست‌ها می‌شود. به علاوه، سانتریفیوژ نیازمند مقدار زیادی انرژی است که ممکن است منجر به آلودگی ثانویه گردد. بنابراین برای طراحی سیستم فتوکاتالیستی چند منظوره که هم دارای فعالیت نوری بالا و هم بازیافت به صرفه باشد، با چالش مواجه هستیم (Ghasemi *et al*., 2019; Huang *et al*., 2011).

در سال‌های اخیر با ایجاد کاتالیست‌هایی با ترکیب نانومغناطیسی بسیاری از مشکلات ذکر شده حل شده است؛ چرا که با اعمال یک میدان مغناطیسی به سادگی می‌توان آن‌ها را از محلول جدا کرد. اکسیدهای آهن (مانند Fe_3O_4 و Fe_2O_3) بیشتر در ترکیب مواد نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ این امر به دلیل ترکیب آن‌ها، سطح عامل‌دار و انعطاف‌پذیر، غیر سمی بودن و واکنش یا پاسخ نسبت به میدان مغناطیسی است. هسته مغناطیسی Fe_2O_3 تا حد بسیار زیادی باعث تسهیل در جداسازی و بازیابی کاتالیست از محلول واکنشی می‌شود. تحت تاثیر یک میدان مغناطیسی خارجی، هسته Fe_2O_3 اجازه می‌دهد که تقریبا همه کاتالیست‌ها بازیابی شوند (Dabirvaziri *et al*., 2019; Feng *et al*., 2017; Khojasteh *et al*., 2016). میزان بهره‌وری کاتالیستی حتی بعد از ۱۸ چرخه واکنشی ثابت باقی می‌ماند و کاهش بهره‌وری آن چیزی در حدود ۲/۵٪ است.

متاسفانه ممکن است تجزیه نوری یا فتوکاتالیستی منجر به جدا شدن TiO_2 از هسته مغناطیسی اکسید آهن شود که نه تنها باعث تغییر خصوصیات مغناطیسی اکسید آهن می‌شود، بلکه موجب کاهش فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیوم- با پایه کاتالیستی خواهد شد. برای حل این مشکل، SiO_2 به عنوان لایه‌ای که مانع از فعل و انفعالات بین هسته مغناطیسی و پوشش TiO_2 می‌شود عمل خواهد کرد. مطالعاتی در رابطه با ساخت نانوکامپوزیت‌های حاوی لایه SiO_2 بین ترکیبات اکسید آهن و تیتانیوم اکسید گزارش شده است (Boningari, T., *et al*. 2015; Chi *et al*., 2013; Cui *et al*., 2013).

گرچه کاربرد TiO_2 مزایای زیادی دارد، اما دارای اثرات مخربی نیز می‌باشد. این ماده تحت تاثیر اشعه ماوراء بنفش فعالیت فتوکاتالیستی از خود نشان می‌دهد که این مهمترین مانع است؛ زیرا اشعه ماوراء بنفش و نزدیک ماوراء بنفش برای انسان مضر است. همچنین نرخ نوترکیبی الکترون-حفره بیش از حد بالاست که باعث بهره‌وری پائین فرآیند فتوکاتالیستی می‌شود. برای حل این مشکل، محققان تلاش کرده‌اند تا فعالیت عامل ضد باکتریایی TiO_2 را تا نور مرئی توسعه دهند. آلائیدن TiO_2 به وسیله یون‌های فلزی از قبیل پلاتین، طلا، نقره، نیکل، مس، کروم، منگنز و کبالت یکی از مهمترین روش های این هدف می -

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

باشد (Albiter *et al*., 2015; Fan *et al*., 2012). هسته مغناطیسی این امکان را می‌دهد که کاتالیست به آسانی و ارزانی از محلول واکنش جدا شود. به علاوه با آلائیده شدن نانو کامپوزیت γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 توسط نانو ذرات خصوصیات فتوکاتالیستی زیر اشعه نور مرئی افزایش می‌یابد. بنابراین این نانو کامپوزیت پتانسیل بکارگیری در زمینه‌های زیست پزشکی و تصفیه فاضلاب‌ها را دارد. هدف مطالعه حاضر سنتز نانوکامپوزیت کاتالیستی γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 حاوی ذرات فلزی دوپ شده شامل مس و نیکل بود تا خواص ضد باکتریایی آن در محیط آبی بررسی شود.

مواد و روش کار

سنتز پایه مغناطیسی γ-Fe_2O_3

نانوذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 که به عنوان پایه کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرد، به روش سولوترمال سنتز شد. برای این منظور، در هر بار سنتز ۰/۳۷ گرم از آهن کلراید در ۳۵ میلی لیتر اتیلن گلایکول به مدت ۲۰ دقیقه توسط اولتراسونیک حل گردید تا محلول شفافی بدست آید. سپس به محلول بدست آمده مقدار ۱/۰۸ گرم سدیم استات اضافه شد و مخلوط به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. پس از آن محلول قهوه‌ای رنگ بدست آمده داخل اتوکلاو از جنس استیل ضد زنگ با محفظه درونی از جنس تفلون ریخته شد و نهایتا اتوکلاو به مدت ۱۲ ساعت در دمای ^{o}C ۱۶۰ داخل آون قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو، محلول تیره رنگ حاصل که حاوی نانوذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 می‌باشد، سه مرتبه توسط اتانول و سه مرتبه توسط آب دیونیزه شستشو داده شد تا ناخالصی‌ها و مواد واکنش نداده از محیط خارج شوند. در پایان نانوذرات بدست آمده در دمای ^{o}C ۶۰ به مدت ۶ ساعت خشک شدند. در هر بار سنتز حدود ۰/۱ گرم از پودر نانوذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 بدست آمد. به منظور تامین مقادیر مورد نیاز از پایه کامپوزیت، مراحل فوق تکرار شد (Li *et al*., 2014).

سنتز نانوکامپوزیت هسته-پوسته γ-Fe_2O_3@SiO_2

با استفاده از روش Stöber، لایه‌ای از سیلیس بر روی سطح نانوذرات γ-Fe_2O_3 پوشش داده شد تا نانوذرات کروی-γFe_2O_3@SiO_2 تشکیل شود. پوسته SiO_2 می‌تواند به طور موثری از تخریب شیمیایی و حل شدن ذرات γ-Fe_2O_3 در اثر نور UV در طی فرآیند فتوکاتالیستی جلوگیری کرده و قابلیت استفاده مجدد فتوکالیست را پس از چندین بار واکنش، فراهم آورد. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 را با کاهش اثر نامطلوب هسته مغناطیسی γ-Fe_2O_3 کاهش دهد. ۰/۱۵ گرم از نانوذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 درون مخلوطی از ۴۰ میلی‌لیتر اتانول و ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه ریخته شد؛ سپس ۱/۲ میلی-لیتر از محلول آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط حاوی نانوذرات مغناطیسی اضافه شد و به مدت یک ساعت توسط اولتراسونیک به خوبی دیسپرس شد. پس از آن ۰/۶ میلی‌لیتر از تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به صورت قطره قطره اضافه شد و محلول نهایی به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد. در نهایت کامپوزیت هسته پوسته بدست آمده توسط آب دیونیزه شستشو داده شد و در دمای ^{o}C ۶۰ به مدت ۳ ساعت درون آون خشک شد (Sun *et al*., 2013).

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

سنتز نانوکامپوزیت γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$

نانوذرات کروی γ-$Fe_2O_3@SiO_2$ توسط لایه ای از TiO_2 با استفاده از هیدرولیز کردن تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات (TIPOT) پوشانده شد و ساختار سه لایه‌ای از کامپوزیت γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$ شامل هسته γ-Fe_2O_3، لایه میانی SiO_2 و لایه بیرونی TiO_2 شکل گرفت. به طور خلاصه، ۰/۱ گرم از نانوذرات γ-$Fe_2O_3@SiO_2$ درون محلولی حاوی ۳۵ میلی‌لیتر اتانول و ۱ میلی‌لیتر TIPOT به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از دستگاه اولتراسونیک دیسپرس شد. سپس ۲ میلی‌لیتر آب دیونیزه به مخلوط فوق افزوده شد و به مدت نیم ساعت در دمای محیط هم زده شد. پس از آن محلول نهایی به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ °C در سیستم رفلاکس قرار گرفت. در نهایت کامپوزیت γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$ سه مرتبه توسط اتانول شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شد. به منظور بهبود خواص کریستالینگی کامپوزیت سنتز شده، پودر نهایی به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ °C تحت فشار اتمسفر هوا درون کوره کلسینه شد (Rashid *et al.*, 2015).

تثبیت نانوذرات مختلف بر روی نانوکامپوزیت γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$

نانوکامپوزیت های γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Cu و γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Ni به روش رسوب‌نوری سنتز شدند. به عنوان مثال، در این روش مقدار ۰/۰۱۲ گرم از نمک نیترات مس ($Cu(NO_3)_2$) در ۴۰ میلی لیتر آب دیونیزه جهت تهیه محلول ۰/۵ میلی‌مول حل شد. سپس ۰/۱ گرم از نانوذرات γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$ به محلول فوق اضافه شد و ذرات درون محلول به مدت ۲۰ دقیقه توسط اولتراسونیک دیسپرس شدند. به مخلوط حاصل ۰/۴ میلی‌لیتر متانول افزوده شد و سپس به منظور حذف اکسیژن موجود در محیط محلول، به مدت ۳۰ دقیقه در فشار اتمسفر تحت گاز نیتروژن قرار داده شد. در نهایت محلول به مدت ۱۲ ساعت تحت پرتو فرابنفش (UV) قرار گرفت. در این مرحله یون‌های مس به ذرات فلز مس کاهش یافته و بر روی ذرات TiO_2 تثبیت می‌شوند. در نهایت ذرات جامد توسط آهنربا از محیط خارج شده و سه مرتبه توسط اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ °C در آون خشک شدند (Qin *et al.*, 2014). تمام مراحل فوق با استفاده از نمک نیترات نیکل ($Ni(NO_3)_2$) به منظور سنتز کامپوزیت γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Ni تکرار شد.

بررسی عملکرد آنتی‌باکتریایی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده

انجام آزمایش‌های آنتی‌باکتریایی در محیط کشت جامد و مایع انجام شد. در محیط کشت جامد شعاع‌های بازدارندگی ماده آنتی‌باکتریال اندازه‌گیری شده و در محیط مایع پروتکل بازدارندگی رشد و کمترین غلظت بازدارندگی اندازه‌گیری شده است.

آماده کردن محیط میکروبی

برای انجام آزمایش‌های ضد باکتریایی نانوساختارهای سنتز شده، از دو نوع باکتری گرم منفی *E. coli* و باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* که به صورت آمپول لیوفیلیزه هستند استفاده شد. سویه استاندارد باکتری‌های ذکر شده بر روی محیط کشت نوترینت آگار کشت داده شدند. پس از تلقیح باکتری بر روی محیط کشت، لوله حاوی درپوش پنبه‌ای در آون با دمای ۳۷ °C به مدت ۲۴ ساعت نگه‌داری شد تا عمل انکوباسیون صورت پذیرد و از باکتری رشد یافته در آزمایش‌ها استفاده شود. به منظور رشد اولیه باکتری‌ها در محیط مایع نوترینت براث، مقداری از باکتری موجود در سویه، توسط لوپ استریل

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

برداشته شده و در محیط کشت استریل مایع تلقیح شد. پس از انتقال باکتری به میزان اندک، محیط کشت داخل شیکر انکوباتور با دور ۱۵۰ rpm و دمای ۳۷°C به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد (Lu *et al.*, 2014).

بررسی خاصیت ضد باکتریایی به روش انتشار دیسک

برای انجام آزمایش آنتی‌باکتریال به روش انتشار دیسک، ابتدا پلیت یا بشقابک‌های شیشه‌ای برای از بین بردن وجود میکروارگانیسم‌های احتمالی در اتوکلاو قرار داده شدند و سپس مقدار ۱۵ میلی‌لیتر از محیط کشت جامد استریلیزه که در اثر حرارت‌دهی به صورت مایع شده باشد به پلیت‌ها منتقل شده و در محیط قرار گرفته تا آگار سرد شده و جامد شود. مقدار مشخصی از نانوذرات دارای خاصیت ضد باکتریایی به صورت مجزا توزین شده و اتوکلاو شدند. برای قرار دادن نانوذرات به صورت مستقیم بر روی محیط نوترینت آگار، ابتدا توسط میله‌ای شیشه‌ای با قطر ۴ میلی‌متر بر روی آگار چاهک‌هایی ایجاد می‌شود. سپس مقدار مشخصی از سوسپانسون میکروبی تهیه شده بر روح سطح آگار ریخته شده و با میله‌ی سر خم به طور کامل در سطح اگار پخش می‌شود. سپس نانوذرات داخل چاهک‌ها ریخته شده و پلیت‌ها به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۳۷ °C قرار گرفتند تا شعاع بازدارندگی رشد مشاهده و اندازه‌گیری شود (Cui *et al.*, 2013).

تعیین میزان حداقل غلظت بازدارندگی

آزمایش مهار رشد باکتری با استفاده از محاسبه حداقل غلظت بازدارندگی رشد در محیط مایع انجام شد. ابتدا سوسپانسیون میکروبی با غلظت مشخصی تهیه گردید. ارلن‌های حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر محیط کشت نوترینت براثِ استریل شده تهیه شد. مقدار معینی از سوسپانیون میکروبی به هر یک از ارلن‌های دارای محیط کشت تلقیح شد و به صورت همزمان مقادیر ۳، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم از نانوذرات توزین شده به محیط کشت مذکور منتقل شد. سپس ارلن‌ها در شیکر انکوباتور با دمای ۳۷ °C و دور ۲۰۰ rpm قرار گرفتند. در زمان‌های ۰، ۲، ۴، ۶، ۱۲ و ۲۴ ساعت پس از انجام عمل تلقیح از محیط کشت حاوی باکتری و کاتالیست در هر یک از ارلن‌ها به مقدار ۴ میلی‌لیتر نمونه گرفته شد تا غلظت نوری آن‌ها در طول موج ۶۰۰ نانومتر گزارش شود. در انتهای ۲۴ ساعت نمودار رشد باکتری‌ها رسم شد و با نمونه شاهدی که به صورت همزمان بدون حضور کاتالیست و دارای میکروب با مقدار مساوی دیگر ارلن‌ها بود، مقایسه صورت گرفت. در این آزمایش کمترین غلظت نانوکاتالیست که از رشد باکتری جلوگیری می‌کند اندازه‌گیری شد (Lu *et al.*, 2014).

نتایج و بحث

آنالیز FTIR

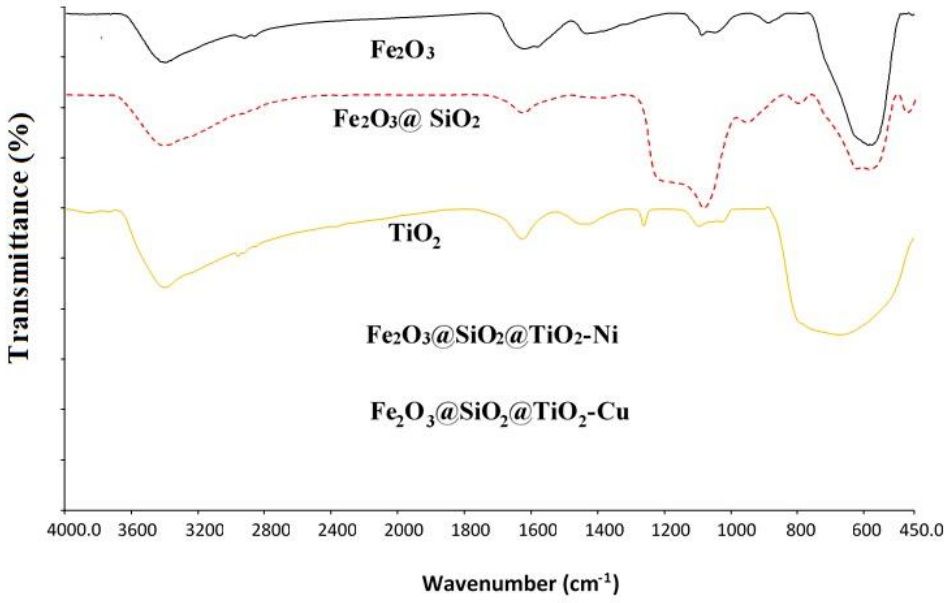
از آنالیز طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR) برای تایید ترکیب و ساختار نانو کامپوزیت‌ها استفاده شد. در شکل ۱ طیف مربوط به γ-Fe_2O_3 باندهای جذب قوی را در طول موج‌های ۵۸۷، ۸۸۸ و cm^{-1} ۱۰۸۷ نشان می‌دهد که پیک‌های خاص آن هستند. پیک موجود در طول موج cm^{-1} ۵۸۷، به ارتعاش گروه عاملی O-Fe اختصاص دارد. پس از پوشش نانوذرات مغناطیسی با لایه سیلیس (SiO_2)، پیک جذبی ملاحظه شده در طول موج cm^{-1} ۸۰۰ مربوط به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si و پیک پهن در محدوده طول موج ۱۰۸۰ تا cm^{-1} ۱۱۰۰ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si نانوذرات γ-Fe_2O_3@SiO_2 می‌باشد. برای همه نمونه ها، پیک‌های جذب در طول موج cm^{-1} ۱۶۳۰ و

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

در محدوده cm^{-1} ۳۴۳۲-۳۳۷۵ مربوط به کشش Si-O-H و ارتعاشات OH باقی مانده در سطح نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا می‌باشد. پس از اصلاح سطح نانوذرات کروی γ-Fe_2O_3@SiO_2 با TIPOT به منظور سنتز کامپوزیت γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2، پیک جذب از ۹۴۰ تا cm^{-1} ۹۶۰ مربوط به ارتعاش Si-O-Ti می‌باشد. پیک پهن در طول موج cm^{-1} ۹۰۰-۵۰۰ که در طیف ملاحظه می‌شود مربوط به کشش پیوند Ti-O و پیوند خمشی O-Ti-O می‌باشد که نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت مورد نظر می‌باشد (Su *et al.*, 2014).

در ادامه نتایج مربوط به آنالیز FTIR طیف کامپوزیت‌های Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Cu و Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Ni نیز ارائه شده است. با توجه به مقدار زیاد گروه‌های عاملی هیدروکسیل سطحی، پیک‌های این گروه عاملی در تمام طیف‌ها شدت بالایی دارند. این گروه‌های سطحی موجب تسهیل اصلاح سطح‌های بعدی خواهند شد. همانطور که نشان داده شده است، پس از تثبیت عناصر فلزی مس و نیکل، شدت پیک مربوط به پیوند Si-O در کامپوزیت‌های نهایی (آلاییده شده با فلزات مختلف) نسبت به γ-Fe_2O_3@SiO_2 کاهش یافته است. این امر به دلیل تجمع یافتگی هسته‌های Cu و Ni بر روی سطح پایه حامل (Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2) می‌باشد.



شکل ۱. آنالیز FTIR مربوط به نانومواد سنتز شده و نانو کامپوزیت های مس و نیکل

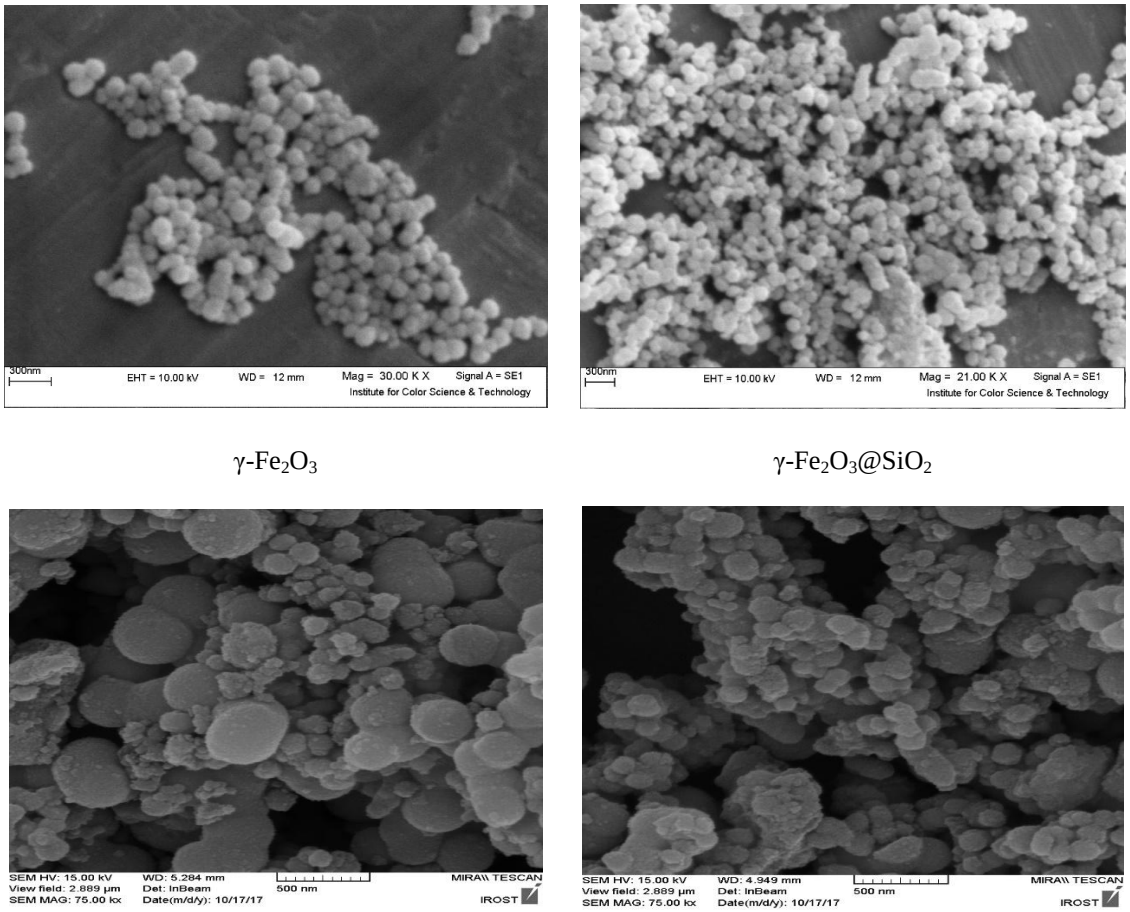
آنالیز SEM

به منظور بررسی اندازه، شکل و مورفولوژی سطح ذرات سنتز شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. بر اساس شکل ۲، ذرات به دست آمده γ-Fe_2O_3 یکنواخت بوده و دارای قطر متوسط حدود ۸۰ نانومتر می‌باشند. تصویر SEM مربوط به نانوذرات γ-Fe_2O_3@SiO_2 نشان می‌دهد که خصوصیات مورفولوژیکی نانوذرات خالص γ-Fe_2O_3 حفظ شده و تنها اندازه ذرات مقدار کمی بزرگتر شده‌اند؛ افزایش قطر ذرات به دلیل پوشش لایه سیلیکا بر روی هسته‌های مغناطیسی γ-Fe_2O_3 می‌باشد. نانوذرات کروی γ-Fe_2O_3@SiO_2 توسط لایه‌ای از TiO_2 پوشیده شده و ساختار سه لایه‌ای از کامپوزیت-

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

$\gamma Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ شامل هسته γ-Fe_2O_3، لایه میانی SiO_2 و لایه بیرونی TiO_2 شکل می‌گیرد. ملاحظه می‌شود که اندازه ذرات کامپوزیت نهایی به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر می‌باشد. به عبارتی پس از کلسینه شدن کامپوزیت در دمای ^{o}C ۴۵۰ و تبدیل فازی TiO_2 از حالت آمورف (بی شکل) به فاز کریستالی آناتاز، این تغییر اندازه و رشد ذرات رخ می‌دهد. زمانی که سطح γ-$Fe_2O_3@SiO_2$ توسط لایه‌ای از TiO_2 و فلزات Cu و Ni با استفاده از روش رسوب نوری پوشش داده می‌شود، زبری و اندازه ذرات برای کامپوزیت‌های γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Cu و γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Ni افزایش می‌یابد.



γ-Fe_2O_3 γ-$Fe_2O_3@SiO_2$

γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Cu γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Ni

شکل ۲. تصاویر آنالیز **SEM** مربوط به نانومواد مغناطیسی و نانو کامپوزیت‌های حاوی فلزات مس و نیکل

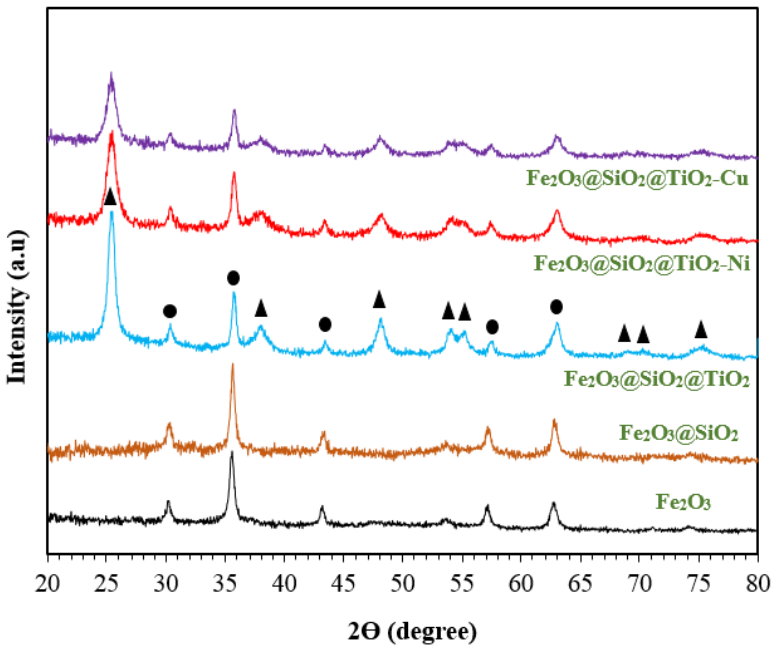
آنالیز XRD

برای تعیین فاز و درصد خلوص و کریستالینگی نمونه‌های تهیه شده، آنالیز پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ الگوی پراش پرتو X مربوط به نانوکاتالیست‌های γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Cu و γ-$Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$-Ni را نشان می‌دهد. در ساختار این کامپوزیت‌ها فاز اصلی مربوط به آناتاز در زاویه θ۲=۲۵/°۳۷ با شماره کارت JCPDS ۰۱-۰۵۶۲ قرار دارد. علاوه بر این، هیچ پیک اضافی که نشان دهنده ناخالصی در ساختار مواد باشد، وجود ندارد. پیک‌های پراش تیز و بلند نشان

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

دهنده این است که مواد سنتز شده دارای بلورینگی یا کریستالینگی بالایی هستند. با این وجود، با توجه به مقدار کم فلزات Cu و Ni در ساختارکامپوزیت‌ها، پیک خاصی که نشان دهنده مس و نیکل باشد، ملاحظه نشد؛ اما با توجه به کاهش جزئی شدت پیک‌های مربوط به نانوکاتالیست‌های γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Cu و γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Ni نسبت به پیک‌های γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 می‌توان استنباط کرد که فلزات مس و نیکل به خوبی بر روی سطح خارجی γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 تثبیت شده اند.



شکل ۳. آنالیز **XRD** مربوط به نانومواد مغناطیسی و نانوکامپوزیت‌های **γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Cu و γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2-Ni**.

عملکرد آنتی باکتریایی نانوکامپوزیت‌ها

سنجش میزان بازدارندگی از رشد باکتری‌های گرم منفی *Escherichia coli* و گرم مثبت *Staphylococcus aureus* در هر دو محیط کشت جامد و مایع انجام شد.

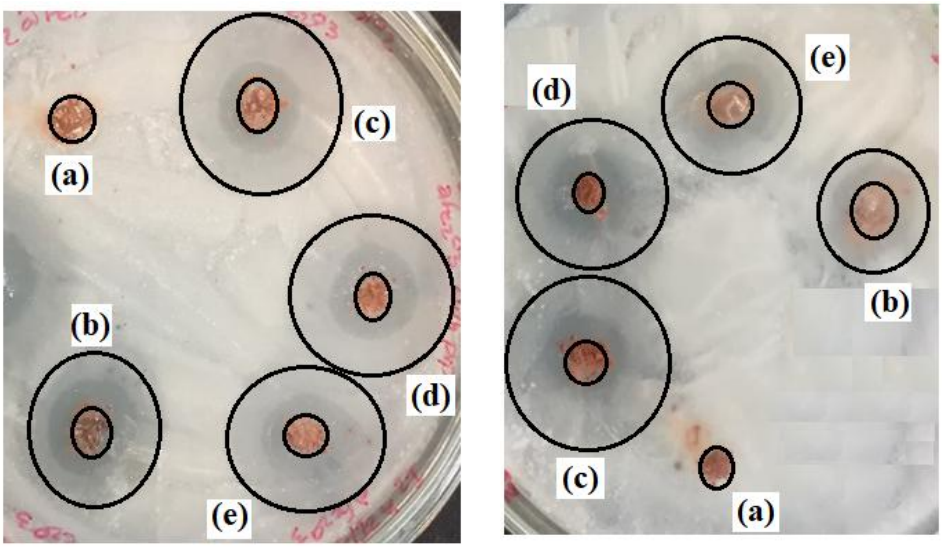
بررسی خاصیت ضد باکتریایی به روش انتشار دیسک

بررسی خاصیت آنتی‌باکتریایی در محیط جامد برای کاتالیست‌های حاوی فلزات مس و نیکل انجام گرفت و مطابق شکل ۴ نتایج بیانگر عملکرد خوب این نانوکامپوزیت‌ها در بازدارندگی از رشد باکتری‌ها بودند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری شعاع‌های بازدارندگی در جدول ۱ گزارش شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه γ-Fe_2O_3@SiO_2 خاصیت آنتی‌باکتریال ندارد و هیچ هاله‌ای که نشان‌دهنده بازدارندگی از رشد باکتری باشد در اطراف این نانوذرات مشاهده نشده است. با توجه به شعاع‌های بازدارندگی ایجاد شده مشاهده می‌شود که نمونه‌های حاوی فلزات مس و نیکل دوپ شده، دارای عملکرد بسیار بهتری از نمونه γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 هستند. بنابراین مانند آزمایش بازدارندگی رشد در محیط مایع، مشاهده می‌شود که افزودن مس و یا نیکل سبب بهبود خاصیت آنتی‌باکتریال کاتالیست می‌شود.

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

به دلیل حساس بودن رشد و پایداری باکتری‌های *E.coli* و *S.aureus* نمی‌توان pH را کمتر از ۵/۴ و بیشتر از ۱۰ بالا برد، زیرا این دو میکروارگانیسم دارای ماهیت نوتروفیل یا خنثی دوست هستند و در شرایط اسیدی و قلیایی غلیظ رشد نمی‌کنند. بنابراین بررسی اثر pH در انجام آزمایش‌ها حذف شد.



E. coli *S. aureus*

شکل ۴. بررسی شعاع‌های بازدارندگی رشد باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus*: (a) γ-Fe_2O_3@SiO_2، (b) γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2، (d)-γ و Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Cu (e) γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Ni

جدول ۱. اندازه قطرهای بازدارندگی با بررسی تغییرات نوع نانوکاتالیست

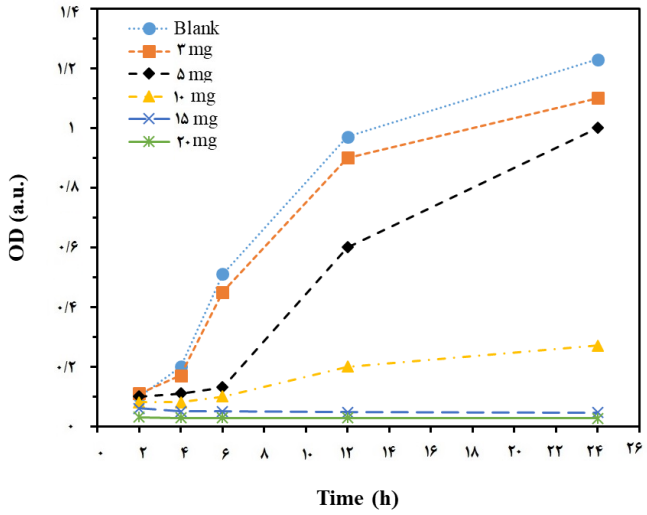
ردیف	نوع نانوساختار	باکتری	قطر هاله (میلی‌متر)
۱	γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2	*E. coli*	۱۸
		S. aureus	۱۲
۳	γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Cu	*E. coli*	۲۲
		S. aureus	۲۱
۴	γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Ni	*E. coli*	۲۰
		S. aureus	۱۹

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

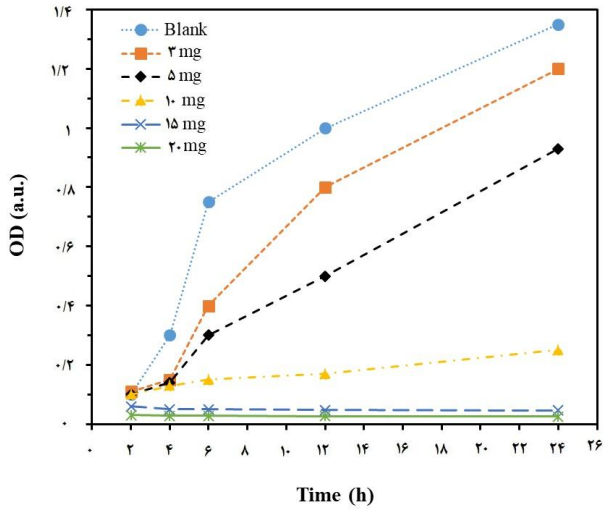
[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

تعیین میزان حداقل غلظت بازدارندگی

تست محیط مایع برای کاتالیست‌های γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Cu و γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Ni انجام شد تا عملکرد این دو کاتالیست ارزیابی شود. با توجه به شکل‌های ۵-۸ نانوکامپوزیت‌های حاوی فلزات دوپ شده مس و نیکل دارای خاصیت آنتی‌باکتریال هستند.



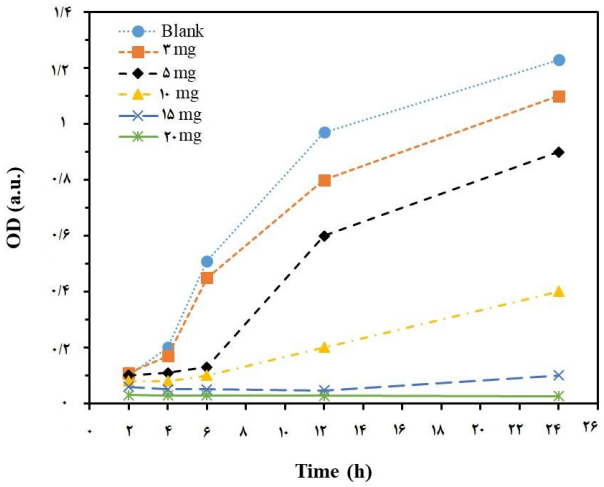
شکل ۵. نمودار رشد باکتری *E. coli* در حضور مقادیر مختلف کاتالیست γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2–Cu.



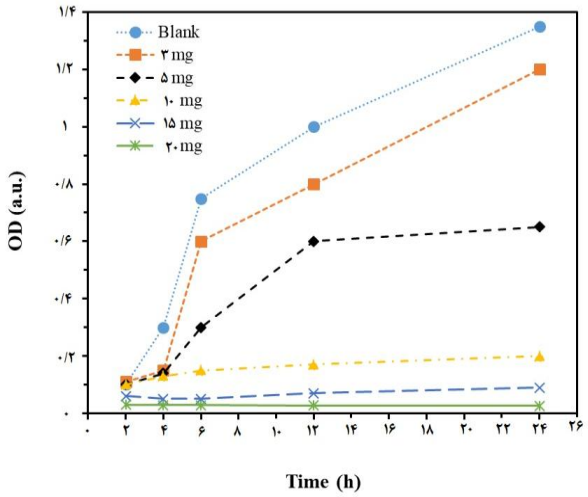
شکل ۶. نمودار رشد باکتری *S. aureus* در حضور مقادیر مختلف کاتالیست γ-Fe2O3@SiO2@TiO2–Cu .

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]



شکل ۷. نمودار رشد باکتری *E. coli* در حضور مقادیر مختلف کاتالیست γ-Fe2O3@SiO2@TiO2–Ni.



شکل ۸. نمودار رشد باکتری *S. aureus* در حضور مقادیر مختلف کاتالیست γ-Fe2O3@SiO2@TiO2–Ni .

بررسی آزمایشات مربوط به سنجش میزان بازدارندگی از رشد باکتری‌های گرم منفی *Escherichia coli* و گرم مثبت *Staphylococcus aureus* در هر دو محیط کشت جامد و مایع نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده γ- , $Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2$ دارای قابلیت خوبی می‌باشد و با کارایی آن با آلاییدن فلزات مس و نیکل افزایش می‌یابد. با توجه به نمودارهای رشد، تغییرات غلظت نوری باکتری‌ها در حضور مقدارهای ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیست بسیار ناچیز و اندک بود. همچنین بررسی‌های انجام شده برای نانوکامپوزیت‌های حاوی فلزات دوپ شده مس و نیکل نشان داد که دارای خاصیت آنتی‌باکتریال هستند و مقدار ۱۵ میلی‌گرم از این کاتالیست‌ها به‌عنوان کمترین مقدار برای ممانعت از رشد باکتری‌ها انتخاب

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

شدند. مقایسه بین خاصیت آنتی باکتریایی نانوذرات سنتز شده در محیط کشت مایع نشان داد که ذرات مغناطیسی γ-Fe_2O_3 دارای خاصیت آنتی‌باکتریایی بهتری نسبت به نمونه پوشش داده شده با SiO_2 می‌باشد.

نتیجه گیری

آلاییدن فلزات مس و نیکل در بازدارندگی از رشد هر دو نوع باکتری موثر بوده و موجب بهبود خاصیت آنتی‌باکتریایی می‌شوند. بررسی خاصیت آنتی‌باکتریایی نانوکاتالیست‌ها در محیط کشت جامد نشان داد هنگامی که نمونه‌ها تحت تابش نور مرئی قرار می‌گیرند، پس از ۲۴ ساعت ذرات TiO_2 خاصیت آنتی‌باکتریایی موثری نسبت به شرایط تاریک از خود نشان می‌دهند. مانند آزمایش بازدارندگی رشد در محیط مایع، مشاهده می‌شود که افزودن مس و یا نیکل سبب بهبود خاصیت آنتی‌باکتریال کاتالیست می‌شود.

منابع

Albiter, E., Valenzuela, M.A., Alfaro, S., Valverde-Aguilar, G., Martínez-Pallares, F.M. 2015. Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO2: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties. Journal of Saudi Chemical Society, 19(5): 563-573.

Boningari, T., Pappas, D.K., Ettireddy, P.R., Kotrba, A.J., Panagiotis G., Smirniotis, P.G. 2015. Influence of SiO2 on M/TiO2 (M= Cu, Mn, and Ce) formulations for low-temperature selective catalytic reduction of NO x with NH3: Surface properties and key components in relation to the activity of NO x reduction. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(8): 2261-2273.

Chen, F., Yan, F., Chen, Q., Wang, Y., Han, L., Chen, Z. 2014. Fabrication of Fe 3 O 4@ SiO 2@ TiO 2 nanoparticles supported by graphene oxide sheets for the repeated adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation. Dalton Transactions, 43(36): 13537-13544.

Chi, Y., Yuan, Q., Li, Y., Zhao, L., Li, N., Li, X., Yan,W. 2013. Magnetically separable Fe3O4@ SiO2@ TiO2-Ag microspheres with well-designed nanostructure and enhanced photocatalytic activity. Journal of hazardous materials, 262: 404-411.

Cui, B., Peng, H., Xia, H., Guo, X., Guo, H. 2013. Magnetically recoverable core–shell nanocomposites γ-Fe2O3@ SiO2@ TiO2–Ag with enhanced photocatalytic activity and antibacterial activity. Separation and Purification Technology, 103: 251-257.

Dabirvaziri, B., Givianrad, M.H., Sourinejad, I., Moradi, A.M., Mostafavi, P.G. 2019. A simple and effective synthesis of magnetic gamma-Fe2O3@SiO2@TiO2-Ag microspheres as a recyclable photocatalyst: Dye degradation and antibacterial potential. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 17(2), 949-960.

Fan, Y., Ma, C., Li, W., Yin, Y. 2012. Synthesis and properties of Fe3O4/SiO2/TiO2 nanocomposites by hydrothermal synthetic method. Materials Science in Semiconductor Processing, 15(5): 582-585.

Feng, C., Aldrich, C., Eksteen, J.J., Arrigan, D.W.M. 2017. Removal of arsenic from alkaline process waters of gold cyanidation by use of Fe3O4@ SiO2@ TiO2 nanosorbents. Minerals Engineering, 110: 40-46.

Ghasemi, Z., Abdi, V., Sourinejad, I. 2019. Single-step biosynthesis of Ag/AgCl@TiO2 plasmonic nanocomposite with enhanced visible light photoactivity through aqueous leaf extract of a mangrove tree. Applied Nanoscience, doi:10.1007/s13204-019-01149-4.

Huang, X., Wang, G., Yang, M., Guo, W., Gao, H. 2011. Synthesis of polyaniline-modified Fe3O4/SiO2/TiO2 composite microspheres and their photocatalytic application. Materials Letters, 65(19-20): 2887-2890.

Khojasteh, H., Salavati-Niasari, M., Mazhari, M.P., Hamadanian, M. 2016. Preparation and characterization of Fe3O4@ SiO2@ TiO2@ Pd and Fe3O4@ SiO2@ TiO2@ Pd–Ag nanocomposites and their utilization in enhanced degradation systems and rapid magnetic separation. RSC Advances, 6(81): 78043-78052.

Li, X., Liu, D.P., Song, S., Zhang, H. 2014. Fe3O4@ SiO2@ TiO2@ Pt hierarchical core–shell microspheres: controlled synthesis, enhanced degradation system, and rapid magnetic separation to recycle. Crystal Growth & Design, 14(11): 5506-5511.

Lu, X., Ye, J., Zhang, D., Xie, R., Bogale, R.F., Sun, Y., Zhao, L., Zhao, Q., Ning,G. 2014. Silver carboxylate metal–organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility. Journal of Inorganic Biochemistry, 138: 114-121.

Qin, S., Cai, W., Tang, X., Yang, L. 2014. Sensitively monitoring photodegradation process of organic dye molecules by surface-enhanced Raman spectroscopy based on Fe 3 O 4@ SiO 2@ TiO 2@ Ag particle. Analyst, 139(21): 5509-5515.

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

Rashid, J., Barakat, M.A., Ruzmanova, Y., Chianese, A. 2015. Fe 3 O 4/SiO 2/TiO 2 nanoparticles for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in simulated wastewater. Environmental Science and Pollution Research, 22(4): 3149-3157.

Su, J., Zhang, Y., Xu, S., Wang, S., Ding, H.S., Pan, S., Wang, G., Li, G.H., Zhao, H. 2014. Highly efficient and recyclable triple-shelled Ag@ Fe 3 O 4@ SiO 2@ TiO 2 photocatalysts for degradation of organic pollutants and reduction of hexavalent chromium ions. Nanoscale, 6(10): 5181-5192.

Sun, L., He, J., An, S., Zhang, J., Zheng, J., Ren, D. 2013. Recyclable Fe3O4@ SiO2-Ag magnetic nanospheres for the rapid decolorizing of dye pollutants. Chinese Journal of Catalysis, 34(7): 1378-1385.

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4] [Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

Journal of Aquatic Ecology
Volume13, Issue 1, Summer 2023
Pages:1-16

Journal of Aquatic Ecology

Journal homepage: http://jae.hormozgan.ac.ir

University Of Hormozgan

Synthesis of nanocomposite γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 doped with copper and nickel and investigation of its antibacterial properties in aquatic ecosystems

Bahareh Dabirvaziri[1], Mohammad Hadi Givianrad[1], Iman Sourinejad[2*], Ali Mashinchian Moradi[1], Pargol Ghavam Mostafavi[1]

1. Department of Marine Biology, Faculty of Marine Science and Technology, Islamic Azad University, Science and Research Branch

2. Department of Fisheries, Faculty of Marine Science and Technology, University of Hormozgan

Abstract

In this study, γ-Fe_2O_3 magnetic nanoparticles were synthesized via solvothermal method and after coating a silica layer (SiO_2), TiO_2 nanoparticles were used as a core to grow on the outer surface to get γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 nanocomposite. In order to increase the photocatalytic efficiency, the obtained nanocomposite was doped with different metals such as copper and nickel. Different techniques such as XRD, SEM and FTIR were used to characterize and determine the properties of the produced nanoparticles. Antibacterial activities of the doped magnetic nanocomposites on the gram-positive *S. aureus* and gram-negative *E.coli* strains were investigated by disc diffusion and minimum inhibitory concentration methods. The results obtained from the inhibition amount of the bacterial growth showed that the γ-Fe_2O_3@SiO_2@TiO_2 nanocomposite has high antibacterial properties which could be increased by doping with copper and nickel metals. The amounts of 15 mg were selected as the minimum inhibition amount of the growth of the bacteria for the two photocatalysts consisting of copper and nickel. It can be concluded that the synthesized nanocomposites with photocatalytic properties have a suitable potential to remove harmful bacteria from the aquatic environments.

ARTICLE TYPE
Research

Received: 26 August 2022
Accepted: 10 April 2023
ePublished: 22 September 2023

* Corresponding Author:
sourinejad@hormozgan.ac.ir

Keywords: Magnetic nanoparticles, TiO_2 photocatalyst, Minimum inhibitory concentration, *Staphylococcus aureus*

[Downloaded from jae.hormozgan.ac.ir on 2026-11-25]

[DOR: 20.1001.1.23222751.1402.13.1.7.4]