

فیلم‌های کامپوزیت پلی‌کاپرولاکتون / چارچوب فلز - آلی روی (II): تهیه، شناسایی و بررسی ویژگی‌های جذب روغن و ضدباکتریایی

زینب انصاری اصل^{*}، سپیده درویش پور موگهی، اسماعیل داراب پور

دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده: کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون/چارچوب فلز-آلی روی (II) (PCL/x%ZIF-8, x=10, 30, 50) به روش ساده‌ی تبخیر حلال تهیه شدند. به منظور بررسی ساختار ترکیبات به دست آمده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس پودری (PXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر روی استفاده شد. طیف‌های فروسرخ و الگوهای پراش پرتو ایکس، وجود ترکیب ZIF-8 در بستر پلیمری را تأیید کرد. تصویرهای SEM پراکنش نانوذره‌های ZIF-8 در فیلم‌های کامپوزیت‌ها را نشان داد. کامپوزیت‌های تهیه شده به دلیل اثر سینرژیک پلی‌کاپرولاکتون و نانوذره‌های ZIF-8 دارای کارآیی بیش‌تری برای جذب روغن‌های گوناگونی (روغن آفتابگردان، روغن زیتون و روغن موتور) نسبت به فیلم پلیمر خالص بودند. کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 بیش‌ترین کارآیی را برای جذب روغن موتور نشان داد (9/5 g/g). سپس اثر ضدباکتریایی این نانو کامپوزیت‌ها در برابر باکتری *Escherichia coli* مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، نتیجه‌های آزمایش‌های ضدباکتریایی نشان داد که نانو کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 اثر ضدباکتریایی چشمگیری علیه *E. coli* دارد. در نتیجه، این نانو کامپوزیت‌ها بواسطه‌ی دارا بودن اثر ضدباکتریایی قوی و ویژگی آبگریزی، پتانسیل مناسب برای کاربرد در زمینه‌ی حذف برخی از آلاینده‌ها و در نتیجه تصفیه آب را دارند.

واژگان کلیدی: ZIF-8، کامپوزیت، پلی‌کاپرولاکتون، جذب روغن، خاصیت ضدباکتریایی.

KEYWORDS: ZIF-8; Composite; Polycaprolactone; Oil Sorption; Antibacterial activity.

مقدمه

قابلیت استفاده مجدد و تجزیه پذیری از ویژگی‌های مهم برای یک جاذب مناسب تلقی می‌شوند [۱-۳]. جذب روغن توسط جاذب‌های گوناگون، بعنوان پرکاربردترین و ساده‌ترین روش حذف آلاینده‌های آلی در نظر گرفته می‌شود. به طور کلی جاذب‌های روغن را می‌توان به سه دسته‌ی عمده شامل جاذب‌های معدنی، آلی و گیاهی طبقه‌بندی کرد. جاذب‌های آلی به‌طور عمده به دلیل ویژگی چربی دوستی توجه بیش‌تری را به خود جلب

امروزه با توجه به حجم بالای آلاینده‌های آلی از جمله روغن‌ها که توسط جوامع بشری وارد محیط زیست می‌شوند، حذف این ترکیبات از محیط پیرامون از اهمیت بالایی برخوردار است. تاکنون تحقیقات فراوانی در زمینه‌ی حذف آلاینده‌ها از آب با استفاده از ترکیبات متخلخل از جمله زئولیت‌ها، نانو ساختارهای کربن و پلیمرهای آلی صورت گرفته است. ویژگی‌هایی از جمله میزان آبگریزی و چربی دوستی، بازیابی روغن از جاذب‌ها، مقدار روغن جذب شده در واحد وزن جاذب،

*E-mail: z.ansari@scu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

هزینه، انعطاف پذیری، سادگی، سهولت و عدم حساسیت به آلاینده-های سمی کارآمدتر است. کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون به دلیل در دسترس بودن، هیدروفوب بودن و همچنین زیست سازگاری توجه بارزی را برای تهیه‌ی جاذب‌های گوناگون به خود معطوف کرده‌اند. به افزون، بر اساس مطالعات انجام شده برخی کامپوزیت‌های فلز-آلی/پلیمر دارای پتانسیل اثر ضد میکروبی مناسبی هستند [۲۱، ۲۲].

هدف اصلی از این پژوهش تهیه کامپوزیت‌های پلیمری از ZIF-8 است که کار کردن با آنها بسیار آسان‌تر از استفاده از ساختار پودری این ترکیب به صورت خالص است. در این کار پژوهشی نخست نانو ذرات چارچوب فلز-آلی روی (II) با لیگاند ۲-متیل‌ایمیدازول، ZIF-8 سنتز شد. سپس کامپوزیت‌های پلی‌کاپرولاکتون و ZIF-8 با ساختار فیلم مانند، تهیه شدند. پس از بررسی و شناسایی ترکیب‌های به دست آمده با تکنیک‌های IR، XRD و SEM، کارایی این ترکیب‌ها برای جذب روغن‌های گوناگون از جمله روغن آفتابگردان، روغن زیتون و روغن موتور مورد بررسی قرار گرفت. همچنین اثر ضد میکروبی فیلم‌های به دست آمده علیه باکتری Escherichia coli به عنوان یک پاتوژن شاخص (در زمینه عفونت‌های بیمارستانی و نیز آلودگی آب و پساب) مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

نمک روی (II) نیترات شش‌آبه، ۲-متیل‌ایمیدازول و کلروفرم از شرکت مرک خریداری شد. ساختار ZIF-8، پلی‌کاپرولاکتون و کامپوزیت‌های آن‌ها توسط روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ (FT BOMEM MB 102) و پراش پرتو ایکس پودری (مدل X Pert Pro) با استفاده از تابش $CuK\alpha$ دارای طول موج 1.54184 \AA (آنگستروم) بررسی شد. مورفولوژی فیلم‌های حاصل از PCL و کامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل‌های TESCAN MIRA3 بررسی شد.

تهیه‌ی نانو بلورهای ZIF-8

نانو بلورهای ZIF-8 مطابق مرجع [۲۳] تهیه شدند. نخست یک میلی‌لیتر محلول ۱ M نمک روی (II) نیترات شش‌آبه به ۱۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده افزوده شد. یک میلی‌لیتر محلول ۱ M از ۲-متیل‌ایمیدازول به ۱۵ میلی‌لیتر دیگر از آب یون‌زدایی شده افزوده شد. سپس محلول روی نیترات در زمان هم‌زدن با محلول ۲-متیل‌ایمیدازول مخلوط شد. این فرایند در دمای ۵۰ درجه سلسیوس انجام شد.

کرده‌اند. هر چند که این ترکیب‌ها دارای نقص تخریب طولانی مدت می‌باشند. یکی از روش‌های برطرف کردن این مشکل تهیه‌ی کامپوزیت به دست‌آمده از پلیمرهای آلی و ترکیبات معدنی است. تاکنون کامپوزیت‌های متنوعی تهیه و کارایی آن‌ها در جذب آلاینده‌های آلی از جمله روغن‌های گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفته است [۴-۷]. امروزه دسته‌ی جدیدی از ترکیبات متخلخل به نام چارچوب‌های فلز-آلی (MOF^1) بعنوان جایگزینی برای ژئولیت‌ها در نظر گرفته می‌شوند. هر چند در سال‌های اخیر شاهد رشد چشمگیر پژوهش‌های انجام شده روی این ترکیبات به دلیل سطح فعال زیاد، اندازه حفرات قابل تنظیم و خواص سطحی قابل کنترل هستیم، اما هنوز موارد زیادی از کاربردهای این مواد به خصوص در زمینه‌ی جذب آلاینده‌های آلی گزارش نشده است. این دسته از ترکیبات به دلیل تنوع و همچنین تخلخل بسیار بالا به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. MOFها همچنین می‌توانند به عنوان جایگزین‌های مناسبی برای جاذب‌های فعلی (ترکیبات متخلخل دیگر) در بسیاری از کاربردها مانند ذخیره‌ی گازها، فرایندهای کاتالیستی، انتقال دارو و جذب آلاینده‌ها در نظر گرفته شوند [۸-۱۱].

با این حال، ساختار پودری MOFها بعنوان نقص اصلی آن‌ها در کاربردهای عملی در نظر گرفته می‌شود. به منظور غلبه بر این مشکل کامپوزیت‌هایی از MOFها تهیه شده و پتانسیل آن‌ها برای کاربردهای گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفته است [۱۲]. برای نمونه تاکنون از پلیمرهای گوناگونی از جمله پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌اکریلونیتریل و پلی‌کاپرولاکتون برای شکل‌دهی به MOFهای تهیه شده استفاده شده است [۱۶-۱۳]. افزون بر این، این پوشش‌ها می‌توانند منجر به محافظت MOFها در برابر تخریب شوند.

کامپوزیت‌های شامل چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل پایداری مناسب این ترکیبات، تخلخل و تنوع گسترده در زمینه‌های گوناگونی از جمله جذب گونه‌های گوناگون، کاتالیستی و پزشکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸]. افزایش تعداد کامپوزیت‌های به دست‌آمده از این ترکیب‌ها روند رو به رشد این زمینه‌ی پژوهشی را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به دست‌آمده از کاربرد کامپوزیت‌های بر پایه‌ی MOFها برای جذب روغن نشان داده است این ترکیب‌ها به دلیل اثر سینرژیک و ویژگی‌های یگانه چارچوب‌های فلز-آلی توانایی جذب بالاتری نسبت به مواد خالص دارند [۱۹، ۲۰]. همان‌گونه که در بالا اشاره شد، جذب به عنوان یک جایگزین اقتصادی برای تصفیه‌ی آب‌های آلوده به ناخالصی‌های روغنی به شمار می‌آید، به خصوص وقتی که جاذب ارزان و بدون نیاز به تغییرهای اساسی باشد. جذب نسبت به روش‌های دیگر برای تصفیه پساب از نظر

(1) Metal-Organic Framework

سپس سوسپانسیونی از کلونی‌های باکتری با کدورت ۰/۵ مک فارلند (حدود $10^8 \times 1/5$ CFU/mL) در محلول بافر فسفات (PBS, pH=7/4) تهیه شد. در هر آزمایش، یک نمونه از نانوکامپوزیت با ابعاد ۲/۵ سانتی‌متر مربع در لوله‌های آزمایش حاوی ۳ میلی‌لیتر از سوسپانسیون سلول‌های باکتریایی قرار داده شد؛ سپس آنکوباسیون در آنکوباتور شیکردار با در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت انجام شد. در پایان، به منظور محاسبه واحدهای شمارش کلنی (colony-forming units (CFU) counting)، از سوسپانسیونی‌های سلولی تیمار شده و تیمار نشده رقت‌های سریال (با نسبت ۱/۱۰) تهیه و از رقت‌های مناسب روی نوترینت آگار کشت داده شد و پس از آنکوباسیون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس کلنی‌های رشد کرده بر سطح محیط کشت شمارش شدند [۲۵، ۲۶].

نتایج و بحث

کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 به روش تبخیر آرام حلال تهیه شدند. ترکیبات تهیه شده با استفاده از روش‌های SEM، XRD، FT-IR و آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر روی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. پس از تأیید تهیه کامپوزیت‌های مورد نظر، این ترکیبات به منظور ارزیابی‌های کارایی جذب روغن و خاصیت ضدباکتریایی مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که افزون بر ویژگی فوق‌آبگریزی (زاویه تماس آب بیش از ۱۵۰ درجه) چربی دوست بودن (زاویه تماس روغن کمتر از ۱۰ درجه) نیز برای جذب موثر روغن در حضور آب بسیار مهم است. طراحی و تهیه ساختارهایی مشابه فیلم‌ها و اسفنج‌های پلیمری، گرافیت و کامپوزیت‌های متخلخل آن، آنروژل‌های بر پایه سیلیس و غشاهای فلزی از اهمیت بالایی برای حذف آلاینده‌های آلی برخوردارند. با این حال، تهیه چنین موادی ممکن به دلیل مواد اولیه گران قیمت و روش‌های زمان‌بر و چند مرحله‌ای از نظر کاربردهای عملی دارای محدودیت بوده و تولید مواد فوق‌آبگریز/فوق‌چربی دوست هنوز هم به‌عنوان یک چالش اساسی در نظر گرفته می‌شود. امروزه، تعدادی از MOF‌های فرا آبگریز بر پایه‌ی استخلاف‌های آلکیل بلند زنجیر و لیگاند‌های شامل فلئوئور شناخته شده‌اند که سطح هیدروفوب آن‌ها مانع از نفوذ آب به درون روزنه‌های آن‌ها شده و در نتیجه کارایی مناسبی برای جذب روغن نشان داده‌اند [۲۷].

بررسی طیف‌های فروسرخ (FT-IR)

طیف FT-IR مربوط به PCL، ZIF-8 و کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 در شکل ۱ نشان داده شده است. برای فیلم به‌دست‌آمده

پس از دو ساعت همزدن، رنگ محلول به دلیل تشکیل نانوذرات ZIF-8 شیری شد. محصول واکنش به کمک ساتریفیوژ جدا و چندین مرتبه با آب دیونیزه شسته و سرانجام در آون با دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد.

تهیه کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8

کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 به روش افزودن پودر ZIF-8 به محلول پلی‌کاپرولاکتون و تبخیر حلال تهیه شد. به این صورت که ۰/۵ گرم PCL در ۵ میلی‌لیتر کلروفرم حل، سپس ۰/۵ گرم از پودر ZIF-8 به آرامی به محلول پلیمر اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در معرض امواج فراصوت قرار داده شد. سرانجام، این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به وسیله‌ی همزن مغناطیسی همزده شد. سوسپانسیون به دست آمده درون پتری‌دیش شیشه‌ای کامل پخش شد. پس از تبخیر کلروفرم فیلمی از کامپوزیت تشکیل شد. برای تهیه کامپوزیت‌های (x=10, 30) PCL/x%ZIF-8 از مقادیر از قبل محاسبه شده‌ی ZIF-8 و PCL استفاده شد. فیلم PCL خالص مشابه روش ذکر شده برای تهیه کامپوزیت‌ها به دست آمد، با این تفاوت که به محلول پلیمر، ZIF-8 اضافه نشد.

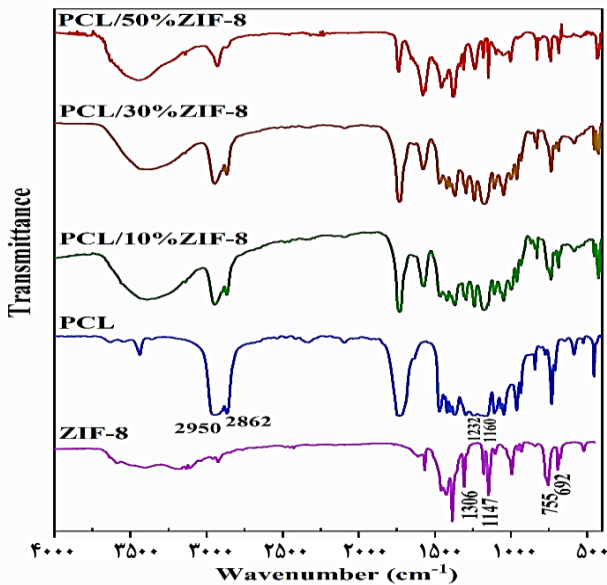
بررسی کارایی جذب روغن فیلم‌های تهیه شده از PCL و کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8
به منظور بررسی کارایی جذب روغن توسط ترکیب‌های تهیه شده به این صورت عمل شد که قطعه‌هایی از فیلم‌های تهیه شده، برش داده و به طور دقیق وزن شدند. برش‌های تهیه شده به مدت ۱۵ دقیقه روی لایه‌ی روغن موجود در بشر قرار داده شد. به منظور انجام این تست به مقدار مساوی از آب و روغن (۲۰ میلی‌لیتر) درون بشر ریخته شد. پس از این زمان، قطعه‌ها از لایه‌ی روغن جدا و برای یک دقیقه به حالت آزاد نگه داشته شدند تا روغن اضافی حذف شود. سرانجام پس از جذب روغن، وزن قطعه‌ی حاوی روغن تعیین شد. کارایی جذب روغن توسط فیلم‌های تهیه شده توسط رابطه‌ی زیر تعیین شد [۲۴]:

$$M_{abs} = \frac{(m - m_0)}{m_0}$$

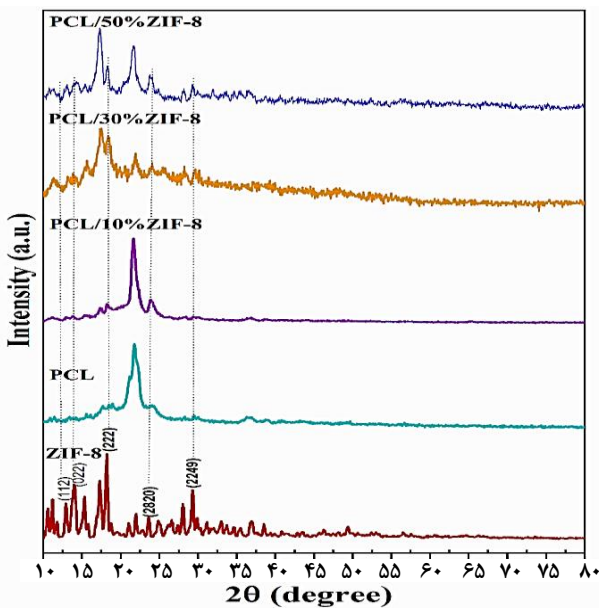
درحالی که m_0 و m به ترتیب وزن قطعه پیش و پس از جذب روغن است.

بررسی اثر ضدباکتریایی

اثر ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 علیه باکتری E. coli ATCC 25922 مورد سنجش قرار گرفت. در نخست، سوبه باکتریایی مورد استفاده در این بررسی روی محیط کشت نوترینت آگار در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت رشد کرد.



شکل ۱- طیف فرسرخ PCL، ZIF-8 و کامپوزیت‌های حاصل از آن‌ها.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس PCL، ZIF-8 و کامپوزیت‌های آن‌ها.

دیده می‌شود سطح فیلم به‌دست‌آمده از کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 به دلیل وجود نانوذرات ZIF-8 ناهموار بوده و از تخلخل سطحی بیشتری بهره‌مند می‌باشند. بنابراین، انتظار می‌رود کامپوزیت‌های به‌دست‌آمده کارایی بیشتری برای جذب ناخالصی از جمله انواع روغن‌ها نسبت به پلیمر خالص داشته باشند. پراکندگی یکنواخت عنصر روی در ساختار فیلم‌ها با استفاده از فناوری آنالیز نقشه‌ای EDS تأیید شده است (شکل ۴).

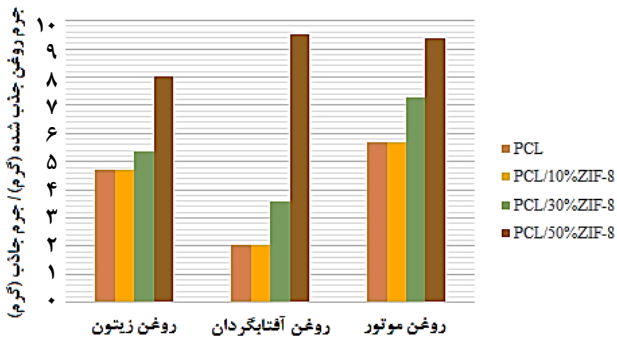
از پلی‌کاپرولاکتون، نوار جذبی ظاهر شده در ناحیه 1720 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گروه کربونیلی (CO) است. پیک‌های جذبی در ناحیه 2862 cm^{-1} و 2950 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H نسبت داده می‌شوند. همچنین نوارهای جذبی در ناحیه 1160 cm^{-1} و 1232 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن (C-O-C) مربوط می‌شوند [۲۸، ۲۹]. در طیف فرسرخ ترکیب ZIF-8، پیک‌های قوی ظاهر شده در ناحیه 1306 cm^{-1} و 1147 cm^{-1} به ارتعاشات پیوند C-N در گروه ایمیدازول مربوط می‌شوند که از اهمیت بالایی برخوردارند. نوار ظاهر شده در ناحیه 755 cm^{-1} به ارتعاشات کششی پیوند Zn-O نسبت داده می‌شود. ارتعاشات پیوند Zn-N نوار جذبی در ناحیه 602 cm^{-1} را نشان داده است [۳۰، ۳۱]. ظاهر شدن نوارهای جذبی مشخصه‌ی PCL و ZIF-8 در طیف فرسرخ کامپوزیت‌ها وجود این ترکیب‌ها در فراورده پایانی را تأیید می‌کند.

بررسی طیف‌های پراش پرتو ایکس پودری (PXRD)

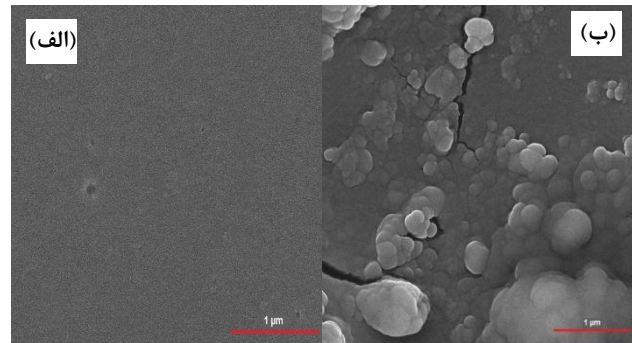
به منظور بررسی اتصال ذرات ZIF-8 درون پلیمر PCL از روش PXRD استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۲) وجود نانوذرات ZIF-8 در ماتریس کامپوزیت پلیمری را تأیید می‌کند. تمام کامپوزیت‌ها الگوهای پراش مشابه ZIF-8 نشان می‌دهند. الگوی پراش پرتو ایکس فیلم پلی‌کاپرولاکتون خالص در $2\theta = 23/9^\circ$ و $21/5^\circ = 2\theta$ پیک‌های مشخصه‌ی پلی‌کاپرولاکتون که به ترتیب به صفحات بلوری (۱۱۰) و (۲۰۰) نسبت داده می‌شوند را نشان داده‌اند [۳۲، ۳۳]. الگوی پراش ترکیب ZIF-8 شامل پیک‌های تیزی در $2\theta = 12/71$ ، $14/02$ ، $18/27$ ، $23/77$ ، $29/27$ که به ترتیب به صفحه‌های بلوری (۱۱۲)، (۰۲۲)، (۲۲۲)، (۲۸۲۰) و (۲۲۴۹) نسبت داده می‌شوند [۳۴، ۳۵]. همان‌گونه که از الگوهای پراش پرتو ایکس کامپوزیت‌ها می‌توان دید در این الگوها نیز پیک‌های شاخص ZIF-8 به خوبی قابل دیدن هستند؛ با این تفاوت که به دلیل بستر پلیمری آمورف نسبت به ZIF-8 تا حدودی پهن‌تر شده‌اند. با افزایش درصد ZIF-8 در ساختار کامپوزیت حاصل از ۱۰٪ به ۵۰٪، شدت پیک‌های مربوط به این ترکیب قوی‌تر شده است که تأییدکننده‌ی افزایش بارگذاری ZIF-8 در ماتریس پلیمری PCL است.

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصویرهای SEM فیلم تهیه شده از PCL خالص و کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 در شکل ۳ داده شده است. تصویرهای به‌دست آمده سطح صاف و هموار فیلم پلیمر خالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که



شکل ۴- کارایی جذب روغن‌های گوناگون توسط PCL و کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8.

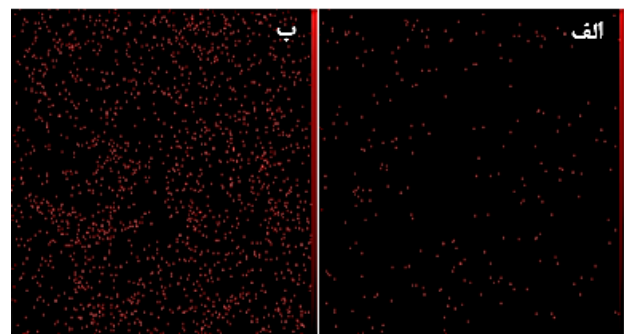


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) PCL خالص و (ب) نانوکامپوزیت PCL/50%ZIF-8.

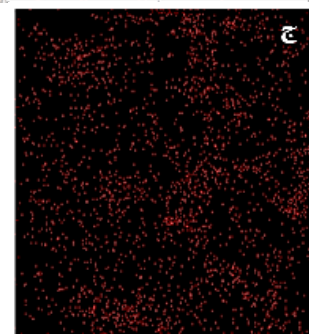
جذب روغن را افزایش می‌دهد [۱۹، ۳۶]. همچنین، جاذب‌ها به مساحت سطح و تخلخل بالا برای ایجاد سایت‌های جذب سطحی کافی برای جذب مولکول‌های روغن نیاز دارند [۱، ۲]. در این کار پژوهشی، روغن‌های گوناگون (روغن آفتابگردان، روغن زیتون و روغن موتور) برای بررسی کارایی جذب روغن توسط فیلم PCL و کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 مورد استفاده قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده، می‌توان مشاهده کرد که کامپوزیت‌ها دارای تمایل بیشتری برای جذب روغن موتور نسبت به روغن زیتون و روغن آفتابگردان می‌باشند. ترکیب ZIF-8 به دلیل ویژگی‌های شیمیایی از جمله لیگاند امیدارزول عامل دار شده با متیل و سایت‌های اشباع شده‌ی کوئوردیناسیونی فلزی، دارای خاصیت هیدروفوبی بالایی است [۳۷]. بنابراین، افزایش مقدار ZIF-8 در ماتریس پلیمری منجر به افزایش خاصیت هیدروفوبی و مساحت سطحی کامپوزیت و در نتیجه جذب بالای روغن می‌شود. برهمکنش‌های هیدروفوبی بین ZIF-8 و زنجیره‌های هیدروفوبیک مولکول‌های روغن منجر به جذب ترکیبات روغنی روی سطح کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 می‌شود. کارایی کامپوزیت‌های تهیه شده برای جذب روغن‌های گوناگون در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است، کامپوزیت PCL/x%ZIF-8 بیشترین کارایی جذب برای روغن موتور، روغن زیتون و روغن آفتابگردان را دارد. تفاوت کارایی برای جذب روغن‌های گوناگون را می‌توان به ویسکوزیته و کشش سطحی متفاوت آن‌ها نسبت داد. گرانشی بالا می‌تواند منجر به بهبود اتصال روغن به سطح جاذب و در نتیجه افزایش کارایی جذب شود [۱۹].

اثر ضدباکتریایی نانوکامپوزیت های PCL/ZIF-8

اثر ضدباکتریایی PCL/x%ZIF-8 علیه E. coli با استفاده از روش سنجش CFU مورد بررسی قرار گرفت. کارایی ضدباکتریایی



شکل ۴- آنالیز نقشه‌ای EDS عنصر روی (الف) PCL/10%ZIF-8 (ب) PCL/30%ZIF-8 و (ج) PCL/50%ZIF-8.



بررسی کارایی جذب روغن

از آنجایی که فیلم‌های تهیه شده قابلیت شناور شدن روی سطح آب را دارند، انتظار می‌رود این ترکیبات پتانسیل کاربرد به‌عنوان جاذب روغن را داشته باشند. به منظور بررسی جذب روغن توسط فیلم‌های تهیه شده، این ترکیبات به آرامی روی سطح روغن قرار داده شدند. کارایی جذب روغن به ماهیت هیدروفوبی جاذب‌ها بستگی دارد زیرا قطره‌های روغن ماهیت هیدروفوبی دارند. بنابراین برهمکنش هیدروفوبی بین مولکول‌های روغن و سطح جاذب، فرایند جذب روغن را تسریع می‌بخشد. بهبود ویژگی هیدروفوبی سطح جاذب منجر به بهبود نیروی واندوالس و برهمکنش هیدروفوبی بین قطره‌های روغن و مواد جاذب شده و کارایی

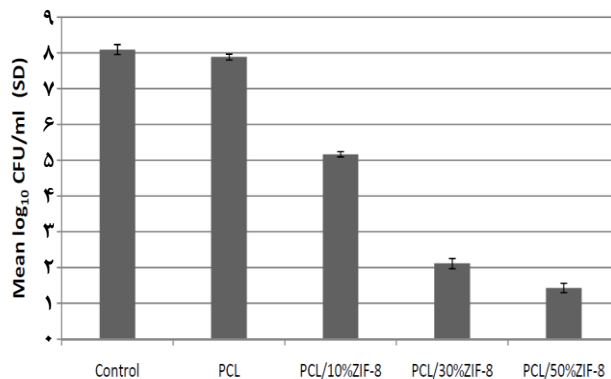
نتیجه‌گیری

در این مطالعه، فیلم‌هایی از کامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 تهیه و شناسایی شدند. بر اساس نتایج SEM، نانوذرات ZIF-8 در بستر پلیمر پراکنده شده‌اند. نتایج حاصل از بررسی جذب روغن‌های گوناگون (روغن آفتابگردان، روغن زیتون و روغن موتور) کارایی مناسب کامپوزیت‌های تهیه شده را نشان داد. کامپوزیت‌های به دست آمده دارای کارایی مناسبی در محدوده‌ی ۹/۵-۲/۰۳ g/g می‌باشند که نسبت به پلیمر خالص کارایی بهتری نشان داده و دارای پتانسیل مناسب برای استفاده به جاذب می‌باشند. کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 بهترین کارایی، ۹/۵ g/g، برای جذب روغن موتور را نشان داده است. کامپوزیت‌های تهیه شده به دلیل تخلخل و خاصیت هیدروفوبی ZIF-8 انعطاف پذیری و زیست تخریب‌پذیری PCL و همچنین خاصیت ضدباکتریایی، ترکیبات مناسبی برای کاربرد در زمینه‌های متنوع شامل تصفیه‌ی آب و بررسی‌های زیستی از جمله مهندسی بافت و کشت سلول می‌باشند. همچنین، براساس نتایج بدست آمده، کامپوزیت PCL/50%ZIF-8 بواسطه اثر ضدباکتریایی قوی و ویژگی آگریزی مناسبی که دارد می‌تواند به عنوان یک کاندیدای امیدبخش در ساخت سطوح خودتمیز شونده در نظر گرفته شود.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز (SCU.SC98.29011) صمیمانه تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۲۷/۱۰/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳/۰۲/۱۴۰۰



شکل ۵- اثر ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های PCL/ZIF-8 علیه باکتری E. coli کنترل: بدون PCL یا PCL/x%ZIF-8

PCL/x%ZIF-8 در شکل ۵ نشان داده شده است. PCL به تنهایی علیه سلول‌های E. coli اثر ضدباکتریایی نشان نداد. نانوکامپوزیت‌های PCL/50%ZIF-8 و PCL/30%ZIF-8 اثر ضدباکتریایی چشمگیری علیه E. coli نشان دادند؛ بطوریکه به ترتیب سبب کاهش \log_{10} CFU در تعداد سلول‌های زنده E. coli در مقایسه با کنترل شدند. با اینحال PCL/10%ZIF-8 منجر به کاهش لگاریتمی \log_{10} CFU ۲/۸ شد. با افزایش محتوای ZIF-8 در نانوکامپوزیت‌ها تعداد سلول‌های باکتریایی زنده کاهش یافت، در واقع میزان اثر ضدباکتریایی این نانوکامپوزیت‌ها وابسته به غلظت ZIF-8 است. مکانیسم اثر ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های PCL/x%ZIF-8 عمدتاً با یون‌های Zn^{2+} آزاد شده از ZIF-8 مرتبط است. این یون‌ها در نتیجه آسیب غشایی، آسیب درون سلولی و تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژن (ROS) می‌توانند سبب مهار رشد باکتری شوند [۳۸، ۳۹].

دو ویژگی آگریزی و ضدباکتریایی بطور مشترک می‌توانند از آلودگی یک سطح محافظت کنند. وجود ZIF-8 به عنوان منبع یون‌های Zn^{2+} در ساختار فیلم آگریز PCL/x%ZIF-8 و متعاقباً آزاد شدن تدریجی این یون‌ها می‌تواند سبب ایجاد یک سطح با اثر ضدباکتریایی پایدار شود.

مراجع

- [1] Król M., Rożek P., Sorption of Oil Products on the Synthetic Zeolite Granules, *Mineralogia*, **51**: 1-7 (2020).
- [2] Kukkar D., Rani A., Kumar V., Younis S.A., Zhang M., Lee S.-S., Tsang D.C., Kim K.-H., Recent Advances in Carbon Nanotube Sponge-Based Sorption Technologies for Mitigation of Marine Oil Spills, *J. Colloid Interface Sci.*, **570**: 411-422 (2020).
- [3] Chen Y., Jiang L., Incorporation of UiO-66-NH₂ Into Modified PAN Nanofibers to Enhance Adsorption Capacity and Selectivity for Oil Removal, *J. Polym. Res.*, **27**: 1-12 (2020).

- [4] Tang Y., Huang H., Guo X., Zhong C., [Superhydrophobic Ether-Based Porous Organic Polymer-Coated Polyurethane Sponge for Highly Efficient Oil–Water Separation](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**: 13228-13238 (2020).
- [5] Mallakpour S., Behranvand V., [Modification of Polyurethane Sponge with Waste Compact Disc-Derived Activated Carbon and Its Application in Organic Solvents/Oil Sorption](#), *New J. Chem.*, **44**: 15609-15616 (2020).
- [6] Huang X., Zhang S., Xiao W., Luo J., Li B., Wang L., Xue H., Gao J., [Flexible PDA@ ACNTs Decorated Polymer Nanofiber Composite with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity for Efficient Separation of Oil-In-Water Emulsion](#), *J. Memb. Sci.*, **614**: 118500 (2020).
- [7] Zhang T., Zhang C., Zhao G., Li C., Liu L., Yu J., Jiao F., [Electrospun Composite Membrane with Superhydrophobic-Superoleophilic for Efficient Water-in-Oil Emulsion Separation and Oil Adsorption](#), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **602**: 125158 (2020).
- [8] Connolly B.M., Madden D.G., Wheatley A.E., Fairen-Jimenez D., [Shaping the Future of Fuel: Monolithic Metal–Organic Frameworks for High-Density Gas Storage](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **142**: 8541-8549 (2020).
- [9] Pascanu V., González Miera G., Inge A.K., Martín-Matute B., [Metal–Organic Frameworks as Catalysts for Organic Synthesis: A Critical Perspective](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **141**: 7223-7234 (2019).
- [10] Gandara-Loe J., Souza B.E., Missyul A., Giraldo G., Tan J.-C., Silvestre-Albero J., [MOF-Based Polymeric Nanocomposite Films as Potential Materials for Drug Delivery Devices in Ocular Therapeutics](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**: 30189-30197 (2020).
- [11] Binaeian E., Maleki S., Motaghedi N., Arjmandi M., [Study on the Performance of Cd²⁺ Sorption Using Dimethylethylenediamine-Modified Zinc-Based MOF \(ZIF-8-mmen\): OPTIMIZATION of the Process by RSM Technique](#), *Sep. Sci. Technol.*, **55**: 2713-2728 (2020).
- [12] Zhang Y., Yuan S., Feng X., Li H., Zhou J., Wang B., [Preparation of Nanofibrous Metal–Organic Framework Filters for Efficient Air Pollution Control](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **138**: 5785-5788 (2016).
- [13] Shanahan J., Kissel D.S., Sullivan E., [PANI@UiO-66 and PANI@UiO-66-NH₂ Polymer-MOF Hybrid Composites as Tunable Semiconducting Materials](#), *ACS Omega*, **5**: 6395-6404 (2020).
- [14] Geng P., Cao S., Guo X., Ding J., Zhang S., Zheng M., Pang H., [Polypyrrole Coated Hollow Metal–Organic Framework Composites for Lithium–Sulfur Batteries](#), *J. Mater. Chem. A*, **7**: 19465-19470 (2019).
- [15] Jamshidifard S., Koushkbaghi S., Hosseini S., Rezaei S., Karamipour A., Jafari rad A., Irani M., [Incorporation of UiO-66-NH₂ MOF into the PAN/Chitosan Nanofibers for Adsorption and Membrane Filtration of Pb\(II\), Cd\(II\) and Cr\(VI\) Ions From Aqueous Solutions](#), *J. Hazard. Mater.*, **368**: 10-20 (2019).
- [16] Dou Y., Zhang W., Kaiser A., [Electrospinning of Metal–Organic Frameworks for Energy and Environmental Applications](#), *Adv. Sci.*, **7**: 1902590 (2020).

- [17] Vinogradov V.V., Drozdov A.S., Mingabudinova L.R., Shabanova E.M., Kolchina N.O., Anastasova E.I., Markova A.A., Shtil A.A., Milichko V.A., Starova G.L., [Composites Based on Heparin and MIL-101 \(Fe\): the Drug Releasing Depot for Anticoagulant Therapy and Advanced Medical Nanofabrication](#), *J. Mater. Chem. B*, **6**: 2450-2459 (2018).
- [18] Huang G., Yang Q., Xu Q., Yu S.H., Jiang H.L., [Polydimethylsiloxane Coating for a Palladium/MOF Composite: Highly Improved Catalytic Performance by Surface Hydrophobization](#), *Angew. Chem.*, **128**: 7505-7509 (2016).
- [19] Abbasi Z., Shamsaei E., Fang X.-Y., Ladewig B., Wang H., [Simple Fabrication of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8/Polymer Composite Beads by Phase Inversion Method for Efficient oil Sorption](#), *J. Colloid Interface. Sci.*, **493**: 150-161 (2017).
- [20] Gu J., Fan H., Li C., Caro J., Meng H., [Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Wrinkled Microspherical MOF@ rGO Composites for Efficient Oil–Water Separation](#), *Angew. Chem.*, **131**: 5351-5355 (2019).
- [21] Rodríguez H.S., Hinestroza J.P., Ochoa-Puentes C., Sierra C.A., Soto C.Y., [Antibacterial activity Against Escherichia coli of Cu-BTC \(MOF-199\) Metal-Organic Framework Immobilized Onto Cellulosic Fibers](#), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**: 40815 (2014).
- [22] Shengxu Q., Lingjie S., Liwei S., Xu Z., Zhirong X., Jinghua Y., Shifang L., [Metal-Organic Framework/Poly \(\$\epsilon\$ -Caprolactone\) Hybrid Electrospun Nanofibrous Membranes with Effective Photodynamic Antibacterial Activities](#), *J. Photochem. Photobio. A.*, **400**: 112626 (2020).
- [23] Pan Y., Liu Y., Zeng G., Zhao L., Lai Z., [Rapid Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 \(ZIF-8\) Nanocrystals in an Aqueous System](#), *Chem. Commun.*, **47**: 2071-2073 (2011).
- [24] Nwadiogbu J.O., Ajiwe V.I.E., Okoye P.A.C., [Removal of Crude Oil From Aqueous Medium by Sorption on Hydrophobic Corncoobs: Equilibrium and Kinetic Studies](#), *J. Taibah Univ. Sci.*, **10**: 56-63 (2016).
- [25] Wyszogrodzka G., Marszalek B., Gil B., Dorozynski P., [Metal-Organic Frameworks: Mechanisms of Antibacterial Action and Potential Applications](#), *Drug Discov. Today*, **21**: 1009-1018 (2016).
- [26] Miao W., Wang J., Liu J., Zhang Y., [Self-Cleaning and Antibacterial Zeolitic Imidazolate Framework Coatings](#), *Adv. Mater. Interfaces*, **5**: 1800167 (2018).
- [27] Jayaramulu K., Datta K.K.R., Rösler C., Petr M., Otyepka M., Zboril R., [Biomimetic Superhydrophobic/Superoleophilic Highly Fluorinated Graphene Oxide and ZIF-8 Composites for Oil–Water Separation](#). *Ang. Chem.*, **18;55(3)**: 1178–82 (2016).
- [28] Meenarathi B., Chen H.-H., Chen P.-H., Anbarasan R., [Synthesis and Characterization of Fluorescent Bio-Degradable Poly \(\$\epsilon\$ -Caprolactone\)](#), *Int. J. Plast. Technol.*, **18**: 135-145 (2014).
- [29] Lyu J.S., Lee J.-S., Han J., [Development of a Biodegradable Polycaprolactone Film Incorporated with an Antimicrobial Agent Via an Extrusion Process](#), *Sci. Rep.*, **9**: 20236 (2019).

- [30] Kaur H., Mohanta G.C., Gupta V., Kukkar D., Tyagi S., [Synthesis and Characterization of ZIF-8 Nanoparticles for Controlled Release of 6-Mercaptopurine Drug](#), *J. Drug Del. Sci. Tech.*, **41**: 106-112 (2017).
- [31] Pillai P., Dharaskar S., Sasikumar S., Khalid M., [Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanoparticle: A Promising Adsorbent for Effective Fluoride Removal from Aqueous Solution](#), *Appl. Water Sci.*, **9**: 150 (2019).
- [32] Jana S., Leung M., Chang J., Zhang M., [Effect of Nano- and Micro-Scale Topological Features on Alignment of Muscle Cells and Commitment of Myogenic Differentiation](#), *Biofabrication*, **6**: 035012 (2014).
- [33] Gautam S., Chou C.-F., Dinda A.K., Potdar P.D., Mishra N.C., [Fabrication and Characterization of PCL/Gelatin/Chitosan Ternary Nanofibrous Composite Scaffold for Tissue Engineering Applications](#), *J. Mater. Sci.*, **49**: 1076-1089 (2014).
- [34] Yang X., Qiu L., Luo X., [ZIF-8 Derived Ag-Doped ZnO Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity](#). *RSC Adv.*, **8(9)**: 4890-4894 (2018).
- [35] Yang X., Chen J., Lai H., Hu J., Fang M., Luo X., [MOF-Derived Co/ZnO@Silicalite-1 Photocatalyst with High Photocatalytic Activity](#). *RSC Adv.*, **7(61)**: 38519-38525 (2017).
- [36] Dorneanu P.P., Cojocaru C., Olaru N., P. Samoila, A. Airinei, Sacarescu L., [Electrospun PVDF Fibers and a Novel PVDF/CoFe₂O₄ Fibrous Composite as Nanostructured Sorbent Materials for Oil Spill Cleanup](#), *Appl. Surf. Sci.*, **424**: 389-396 (2017).
- [37] Sann E.E., Pan Y., Gao Z., Zhan S., Xia F., [Highly Hydrophobic ZIF-8 Particles and Application for Oil-Water Separation](#), *Sep. Purif. Technol.*, **206**: 186-191 (2018).
- [38] Tong G.-X., Du F.-F., Liang Y., Hu Q., Wu R.-N., Guan J.-G., Hu X., [Polymorphous ZnO Complex Architectures: Selective Synthesis, Mechanism, Surface Area and Zn-Polar Plane-Codetermining Antibacterial Activity](#), *J. Mater. Chem. B*, **1**: 454-463 (2013).
- [39] Wang J., Wang Y., Zhang Y., Uliana A., Zhu J., Liu J., Van der Bruggen B., [Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets Functionalized Thin Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Antimicrobial Performance](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 25508-25519 (2016).