

## بررسی رفتار مقاومت به خوردگی و ضد میکروبی پوشش‌های کامپوزیتی پلی اتیلن-ژئولیت نقره بر زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۰۴

سودابه شیرانی، رحمت‌الله عمادی\* و عبدالمجید اسلامی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۷/۱)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.3.1046>

چکیده: امروزه با توجه به وجود گونه‌های مختلف میکروارگانیسم‌های باکتریایی و کاهش هزینه‌های مراقبت بهداشتی، استفاده از مواد ضد میکروبی نیاز اجتناب‌ناپذیر برای جامعه بشری می‌باشد. نقره پرکاربردترین و مؤثرترین ماده ضد میکروبی می‌باشد که امکان نفوذ به ساختار باکتری‌ها را دارد و باعث اختلال در سیستم زیستی آن‌ها می‌شود. در میان تمام روش‌های به‌کارگیری یون نقره، انتخاب ژئولیت‌ها، مانند ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با ساختار آلومینوسیلیکاتی هیدراته متبلور با تخلخل ریز و بسیار آب‌دوست به علت سازوکار رهایش یون بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پلی اتیلن سنگین از جمله پلیمرهای مقاوم به خوردگی، عایق، با کیفیت و ارزان قیمت است که در ایران تولید می‌شود و به علت سمی نبودن و مشکلات زیست‌محیطی کم و اعمال آسان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، ابتدا یون نقره با مکانیزم تبادل یونی به درون شبکه متخلخل ژئولیت وارد شده و سپس پوشش‌های کامپوزیتی پلی اتیلن با ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی ژئولیت نقره روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به روش غوطه‌وری اعمال شد. سپس از آزمایش‌های پراش پرتو ایکس و تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی روبشی برای مشخصه‌یابی پوشش‌ها استفاده شد. نتایج نشان داد با افزایش ژئولیت نقره به پلی اتیلن زمینه پوشش‌ها همگن‌تر شده و ضخامت و مقاومت به خوردگی آن افزایش یافته است. پس از اعمال پوشش‌ها، رفتار خوردگی در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در زمان‌های مختلف ۱۰، ۲۴، ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ روز به وسیله طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی افزودن ژئولیت نقره در پوشش‌های پلی اتیلنی تا ۱۰ درصد وزنی باعث کاهش و با افزودن ۲۰ درصد وزنی باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش خراش‌دار شد. در نهایت با قرار دادن نمونه‌ها در محیط کشت باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت اشرشیا کلای و استافیلوکوکوس آرنوس، خواص ضد میکروبی آن‌ها برای کاربردهای ضد باکتری سنجیده شد. نتایج آزمون هاله (چاهک پلیت) بیانگر بهبود خواص ضد میکروبی در برابر باکتری استافیلوکوکوس نسبت به اشرشیا کلای با افزایش ژئولیت نقره می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پوشش، کامپوزیت، پلی اتیلن، ژئولیت، یون نقره، فولاد زنگ نزن ۳۰۴، امپدانس الکتروشیمیایی، ضد میکروبی.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [remadi@iut.ac.ir](mailto:remadi@iut.ac.ir)

## Investigating the Corrosion Resistance and Antimicrobial Behavior of Polyethylene-Silver Zeolite Composite Coatings on 304 Stainless Steel Substrate

S. Shirani, R. Emadi\* and A. Eslami

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

### ABSTRACT

Today, due to the presence of various microbial species and the reduction in healthcare costs, the use of antimicrobial materials has become indispensable for human society. Silver is the most widely used and effective antimicrobial agent, capable of penetrating bacterial structures and disrupting their biological systems. Among all methods of employing silver ions, the selection of zeolites, such as natural clinoptilolite with a crystalline aluminosilicate structure, hydrated, finely porous, and highly water-absorbent due to the ion release mechanism, has garnered significant attention. Heavy polyethylene is one of the corrosion-resistant polymers produced in Iran, offering insulation, quality, and cost-effectiveness. Due to its non-toxic nature and minimal environmental concerns, it has gained considerable attention. This research introduced silver ions into the porous zeolite network through an ion exchange mechanism. Subsequently, composite polyethylene coatings containing 0%, 10%, and 20% by weight of silver zeolite were applied on the 304 AISI stainless steel substrate using dip coating method. The coatings were then characterized through X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results indicated that with an increase in silver zeolite content within the polyethylene matrix, the coatings became more homogeneous, thicker, and corrosion-resistant. After applying the coatings, their corrosion behavior in a 3.5% wt.% NaCl environment was studied during 10, 24, 40, 70, and 100 days using electrochemical impedance spectroscopy. According to the results of electrochemical impedance spectroscopy, adding silver zeolite to polyethylene coatings up to 10 wt.% reduced corrosion resistance, while adding 20 wt.% increased corrosion resistance in the scratch-resistant coatings. Finally, by exposing the samples to a bacterial environment containing gram-negative (*Escherichia coli*) and gram-positive (*Staphylococcus aureus*) bacteria, their antimicrobial properties were evaluated for potential antibacterial applications. The results from the halo and colony count tests suggested an improvement in antimicrobial efficacy against *Staphylococcus aureus* compared to *Escherichia coli* with increasing content of silver zeolite.

**Keywords:** Coating, Composite, Polyethylene, Zeolite, Silver ion, Stainless steel, Electrochemical impedance, Antimicrobial.

### ۱- مقدمه

پوشش‌های با خاصیت ضد میکروبی در صنایع مختلفی مانند صنایع نساجی، صنعت نفت و انرژی، کشاورزی، تصفیه آب، رنگ، فیلترهای آب و هوا، تجهیزات پزشکی و ظروف پلاستیکی استفاده گسترده‌ای دارند. عمده عوامل ضد میکروبی مورد مطالعه برای کاربردهای صنعتی شامل کیتوزان، نانولوله‌های کربنی، پپتیدها، عصاره‌های گیاهی، نانوذرات نقره، مس، روی و اکسیدهای فلزات واسطه از جمله دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید مس و اکسید روی هستند. یون‌های فلزات سنگین مانند نقره امکان نفوذ به ساختار باکتری‌ها را دارند و باعث اختلال در سیستم زیستی آن‌ها می‌شوند. خاصیت ضد میکروبی نقره بستگی به کاتیون  $Ag^+$  دارد که با گروه‌های الکترونی مولکول‌های بیولوژیکی نظیر گوگرد، اکسیژن، یا نیتروژن که درون سلول

با توجه به افزایش خطرات مربوط به میکروارگانیزم باکتریایی و همچنین ضرورت و کاهش هزینه‌های مراقبت‌های بهداشتی، وجود مواد با خاصیت ضد میکروبی برای جوامع بشری نیازی گریزناپذیر است. در چند سال اخیر تلاش‌هایی برای توسعه موادی که دارای خاصیت ضد میکروبی هستند برای مقابله با بیماری‌ها انجام گرفته است. استفاده از موادی دارای رفتار ضد میکروبی ذاتی، بهتر از مواد شیمیایی ضد باکتری است؛ چراکه مواد شیمیایی ضد باکتری به صورت دوره‌ای و متعدد باید مجدداً استفاده شوند به دلیل این‌که خواص خود را از دست می‌دهند؛ ولی مواد با خاصیت ذاتی ضد میکروبی رفتار ضد میکروبی خود را برای بازه‌ای طولانی مدت‌تر می‌توانند حفظ کنند (۱).

برای افزایش مقاومت به خوردگی آن در نظر گرفته شده است که در بین آن‌ها پوشش‌های آلی پرکاربردترین روش محسوب می‌شود. یکی از پلیمرهای مقاوم در برابر محیط‌های خورنده و شیمیایی پلی‌اتیلن با دانسیته بالا می‌باشد. این پلیمر مقاومت بسیار خوبی در برابر نفوذ مولکول‌های آب، محیط‌های خورنده و مرطوب دارد. از جمله مزیت‌های پوشش‌های پلی‌اتیلن در مقایسه با بازدارنده‌های شیمیایی می‌توان به اعمال آسان آن‌ها روی سطوح، سمی نبودن و آسیب کمتر به محیط‌زیست و سلامتی انسان اشاره کرد (۶). پوشش‌های کامپوزیتی زمینه پلیمری نه تنها خواص مکانیکی خوبی دارند بلکه حضور ذرات زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت تبادل یونی شده با نقره حتی اثر بسیار خوبی بر روی خواص ضدمیکروبی، سایش و محافظت در برابر خوردگی دارد (۷). لذا هدف از این پژوهش، بررسی مقاومت به خوردگی و رفتار ضدمیکروبی پوشش‌های کامپوزیتی پلی‌اتیلن- زئولیت نقره اعمال شده روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ برای کاربردهایی مانند دستگیره‌های وسایل حمل و نقل عمومی، فرودگاه، سرویس‌های بهداشتی و رنگ دیوار اتاق عمل با در نظر گرفتن خواص ضدمیکروبی می‌باشد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- تهیه و آماده‌سازی زیر لایه

نمونه‌های فولادی با استفاده از ورق زنگ نزن ۳۰۴ که در صنعت کاربردهای مختلفی دارد، با ابعاد  $20 \times 20 \times 2$  میلی‌متر برش داده و تا شماره ۳۲۰ سنباده زده شدند. نمونه‌ها در استون با حمام التراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه شسته شدند، سپس نمونه‌ها جهت فعال‌سازی و از بین بردن لایه‌های اکسیدی روی سطح به مدت ۶۰ ثانیه در محلول اسیدی شامل هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و آب دوبار تقطیر با نسبت‌های حجمی ۸، ۱ و ۱ میلی‌لیتر غوطه‌ور شدند و سپس به منظور حذف عناصر خورنده تمام نمونه‌ها با آب شستشو داده شده و در دمای محیط خشک شدند. جدول (۱) فهرست مواد مصرفی در این پژوهش را نشان می‌دهد.

وجود دارد یک پیوند بسیار قوی ایجاد می‌کند. می‌توان گفت که یون نقره یک ماده ضدباکتری است که باکتری‌ها امکان مقاومت کمی در برابر آن دارند (۲).

زئولیت‌ها گروهی از آلومینوسیلیکات‌های هیدراته متبلور با تخلخل ریز هستند که حاوی کاتیون‌های تعادلی از گروه فلزات قلیایی و قلیایی خاکی یعنی ( $Na^+$ ،  $K^+$ ،  $Mg^{2+}$  و  $Ca^{2+}$ ) بوده و به‌طور برگشت‌پذیر آب را جذب و آزاد می‌کنند. واحد سازنده اولیه زئولیت‌ها را چهاروجهی‌های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  تشکیل می‌دهند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد این واحدهای ساختاری اولیه توسط اتم‌های اکسیژن پل به هم متصل شده‌اند. واحدهای سازنده ثانویه شامل حلقه‌ها و سازه‌های ساده‌ای است که در واقع هر زئولیت از یک یا چند نوع آن تشکیل شده است. برای ایجاد خواص ضدباکتری در زئولیت طی فرایند تبادل یونی، یون‌های  $Na^+$  با یون‌های نقره جایگزین می‌شود تا زئولیت به دست‌آمده دارای خواص جدیدی از جمله خاصیت ضدباکتری گردد. شرایط محیطی مناسب برای آزاد شدن یون‌های فلزی در سطح، دقیقاً شرایطی هستند که برای بقا یا رشد پاتوژن‌های بیولوژیک روی سطح مناسب می‌باشند. به‌طوری‌که نقره فقط در شرایطی که رطوبت باشد از زئولیت آزاد می‌شود و تا زمانی که یون دیگری به جای نقره در ساختار قرار نگیرد نقره آزاد خواهد شد. استفاده از زئولیت در ساختار مواد ضدمیکروبی باعث کاهش خواص مکانیکی می‌شود اما در کل نقره گزینه مناسبی در مواد ضدباکتری است و دارای خواص مقاومت به خوردگی مناسب است (۳ و ۴).

پوشش‌های پلیمری، به دلیل مقاومت بالا در برابر مواد شیمیایی و چسبندگی مناسب، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی مناسبی برای سازه‌های سیمانی و فولادی فراهم می‌آورند. با توجه به رفتار پوشش‌های پلیمری که پتانسیل خوردگی را به سمت مقادیر مثبت‌تر جابجا می‌کنند می‌توان با افزایش مواد افزودنی و ساخت مواد کامپوزیتی آلی و معدنی خواص جالب و جدیدی ایجاد کرد (۵).

به دلیل کاربرد فراوان فولاد، روش‌های حفاظتی مختلفی

جدول ۱- فهرست مواد اولیه استفاده شده در فرایند تبادل یونی و پوشش دهی

کاربرد	کشور/ کارخانه تولیدکننده	مواد
زیرلایه	چین	ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴
شست و شو	مرک	اتانول خالص
شست و شو	مرک	استون
پوشش دهی	ایران	ژئولیت کلینوپتیلولیت
پوشش دهی	پالایشگاه تبریز	پلی اتیلن سنگین
تبادل یونی	مرک	نیترات نقره
حلال پلی اتیلن	مرک	زایلین
اچ الکتروشیمیایی	خلوص ۹۸ درصد وزنی، مرک	اسید کلریک
اچ الکتروشیمیایی	خلوص ۹۸ درصد وزنی، مرک	اسید سولفوریک
تست های الکتروشیمیایی	مرک	نمک سدیم کلرید
تست ضدمیکروبی	شرکت نانوالا	باکتری استافیلوکوکوس و اشرشیا کلای

## ۲-۲- بهینه سازی ژئولیت

آن جلوگیری شود به دلیل آن که تابش نور به ذرات نیترات نقره باعث اکسید شدن و سیاه شدن این ذرات می شود.

ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت حاوی سدیم و کلسیم با فرمول شیمیایی  $Na_{3.12} Ca_{1.32} K_{0.72} Al_{8.11} Si_{27.84} O_{87.92}$  به دلیل اندازه بزرگ ذرات با استفاده از کاپ و گلوله های فولادی با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به مدت سه ساعت آسیاب شد. ذرات پس از آسیاب کاری به مدت ۲۰ دقیقه با حمام التراسونیک و ۶۰ دقیقه با اتانول ۷۰ درصد روی همزن مغناطیسی با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه در محلول آبی قرار گرفت و سپس با کاغذ صافی پالایش گردید. در ادامه کاغذ صافی با قرارگیری در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آن خشک شد. پودر به دست آمده ۶۰ دقیقه با محلول هیدروکلریک اسید و آب دو بار تقطیر با نسبت حجمی ۱۰ به ۹۰ میلی لیتر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت، با کاغذ صافی پالایش شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک شد و به منظور ایجاد خالص سازی پودر این فرایند ده مرتبه تکرار شد. سه گرم پودر ژئولیت به دست آمده با یک گرم پودر نیترات نقره با ۲۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همچنین دور ظرف فویل آلومینیوم پیچیده شد تا از تابش نور مستقیم به

۲-۳- آماده سازی سوسپانسیون پوشش و فرایند پوشش دهی جهت آماده سازی سوسپانسیون پوشش دهی ذرات ژئولیت نقره را به همراه ۲۰ میلی لیتر زایلین با فرمول شیمیایی  $C_6H_4(CH_3)_2$  به مدت ۲۰ دقیقه در حمام التراسونیک پراکنده شدند. سپس پودر پلی اتیلن به سوسپانسیون اضافه شد. به منظور جذب بهتر پلیمر در سطح ذرات سوسپانسیون تهیه شده به مدت هفت ساعت با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه به هم خورد. سوسپانسیون پوشش با غلظت های مختلف ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی ژئولیت نقره تهیه شد. سوسپانسیون تهیه شده را در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در حلال زایلین حل کرده و نمونه های فولادی آماده شده با استفاده از دستگاه لایه نشانی غوطه وری سه مرتبه و در هر مرتبه با سرعت دو میلی متر بر ثانیه در محلول فروبرده و پس از دو دقیقه غوطه وری با همان سرعت از محلول خارج گردیدند. پس از اتمام پوشش دهی نمونه ها در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. در جدول (۲) ترکیب، نوع پوشش و کد نمونه بیان شده است.

جدول ۲- کدگذاری نمونه‌های پوشش داده‌شده کامپوزیت پلی‌اتیلن زئولیت نقره

کد نمونه	نوع پوشش	ترکیب
P100	پوشش پلی‌اتیلن خالص	۰/۵ g PE
P-10ZA	پوشش کامپوزیتی پلی‌اتیلن حاوی ۱۰٪ زئولیت نقره	۰/۴۵ g PE + ۰/۰۵ g ZA
P-20ZA	پوشش کامپوزیتی پلی‌اتیلن حاوی ۲۰٪ زئولیت نقره	۰/۴ g PE + ۰/۱ g ZA

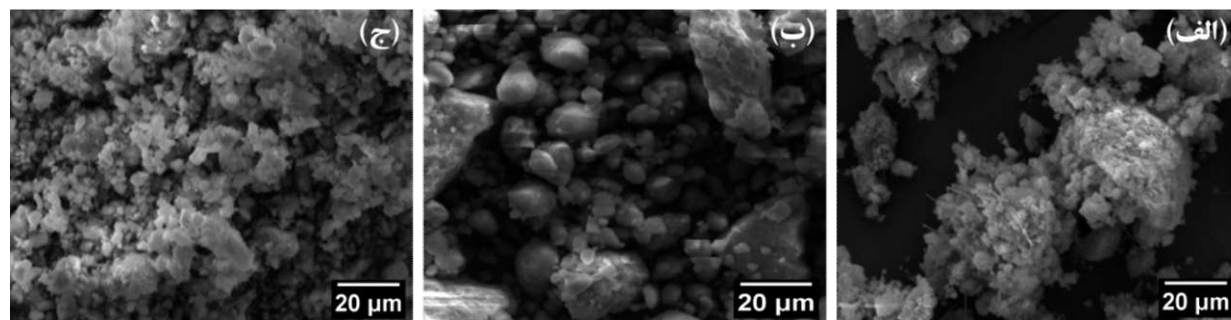
محلول را به هم زده و بر روی محیط کشت جامد میکروبی به‌وسیله سواب کشت چمنی داده شد. بعد از کشت، نمونه‌های مورد آزمون آنتی‌بیوگرام بر روی محیط کشت انتقال داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد، انکوبه شد. بعد از ۲۴ ساعت پلیت بررسی گردید و منطقه هاله عدم رشد اندازه‌گیری شد. به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AMETEK (مدل PARSTAT 2273) و نرم‌افزار موجود بر روی سیستم با عنوان Powersuite صورت پذیرفت. پیش از انجام طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، هر نمونه تا زمان رسیدن به شرایط پایای پتانسیل مدارباز<sup>۸</sup> در محلول نمک سدیم کلرید ۳/۵ درصد غوطه‌ور گردید. آزمون‌ها در یک سل استاندارد الکتروشیمیایی دارای سه الکتروود شامل الکتروود کار (نمونه‌های فلزی)، الکتروود کمکی پلاتین و الکتروود مرجع Ag/AgCl (در KCl اشباع) انجام گرفت. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه فرکانس‌های ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز و دامنه پتانسیل ۱۰ mV روی نمونه‌ها انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

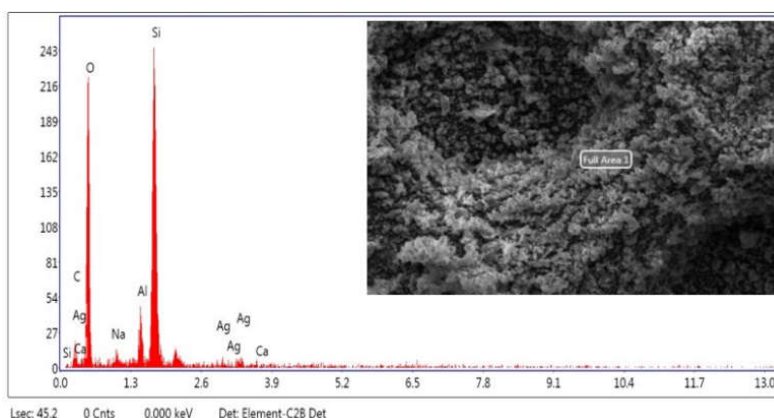
#### ۳-۱- مشخصه‌یابی پودر زئولیت کلینوپتیلولیت

در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) نمونه پودری زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت شسته شده با اتانول (الف)، نمایش داده شده است. به دلیل حضور ناخالصی‌ها و طبیعی بودن پودر زئولیت، ذرات به‌صورت کلوخه هستند و هنگامی که با اسیدکلریک شستشو شدند از میزان فازهای موجود در پودر از جمله کلسیم کربنات و سدیم کربنات پودر کاسته (ب)

جهت بررسی مورفولوژی پودر و پوشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> و جهت تعیین اندازه پودر زئولیت از نرم‌افزار ImageJ استفاده شد. علاوه بر آن، جهت بررسی عناصر موجود در پودر زئولیت نقره آزمون آنالیز عنصری<sup>۲</sup> بر روی نمونه انجام شد. همچنین از آزمون پراش پرتو ایکس (Philips X-Pert- (MPD system) به‌منظور مشخصه‌یابی پودرهای آماده شده استفاده گردید. الگوی پراش با استفاده از لامپ CuKα با طول‌موج ۱/۵۴۲ آنگستروم در بازه زاویه  $10 > 2\theta > 90$  با طول‌گام ۰/۰۵ به‌دست آمد. به‌منظور مطالعه ساختار فازی، الگوهای پراش پرتو ایکس<sup>۳</sup> به‌دست‌آمده با اطلاعات کارت‌های استاندارد مقایسه شده و بعد از مقایسه، فازهای نمونه مشخص گردید. آزمون ضدباکتری، به‌منظور سنجش میزان آنتی‌بیوتیک یا سایر عوامل ضدمیکروبی برای ممانعت از رشد باکتری‌ها در محیط آزمایشگاهی استفاده می‌شود. یکی از روش‌های بررسی اثر ضدمیکروبی مواد روش تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن<sup>۴</sup> با باکتری استافیلوکوکوس آئروس<sup>۵</sup> (ATCC6538) گرم مثبت و باکتری اشرشیا کلای<sup>۶</sup> (ATCC10536) گرم منفی در دمای  $37 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به مدت یک شبانه‌روز، در شرایط مناسب در محیط کشت مایع است. از هر باکتری کشت داده‌شده در محیط کشت مایع به میزان مشخص برداشته شد و جهت به‌دست آوردن کلنی‌های جداسازی شده، بر روی محیط کشت جامد، کشت داده شد. بعد از جداسازی باکتری‌ها بر روی محیط کشت جامد میکروبی مقداری از کلنی باکتری برداشته شد و در سرم استریل حل شد. سپس بعد از تهیه محلول همگن، غلظت نهایی هر باکتری در هر لوله آزمون، معادل نیم مک فارلند، تهیه شد. سپس، با سواب استریل شده



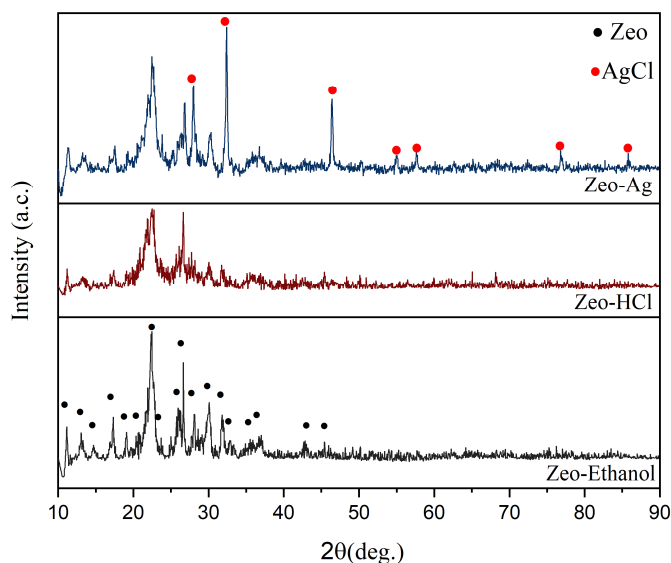
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (الف) پودر زئولیت شسته شده با اتانول، (ب) پودر زئولیت شسته شده با HCl، (ج) پودر زئولیت تبادل یونی شده به وسیله  $\text{AgNO}_3$ .



شکل ۲- آنالیز عنصری گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر زئولیت تبادل یونی شده به وسیله  $\text{AgNO}_3$ .

Ca مشخص شده است که نشان‌دهنده زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت است. آلومینیوم و سیلیکون دارای پیوندهای چهاروجهی با اکسیژن هستند و یون‌های سدیم که در چهارچوب زئولیت و روی سطح زئولیت برای تثبیت بارهای منفی آلومینیوم وجود دارند (۱۰، ۱۱ و ۱۲). از طرفی با وارد شدن نقره به درون زئولیت، کوچک شدن پیک مربوط به Na و Ca و از سوی دیگر پدیدار شدن پیک Ag مشاهده می‌شود. پدیده مذکور را می‌توان این‌گونه تحلیل کرد که به دلیل تبادل یونی انجام شده از غلظت یون Na و Ca در پودر زئولیت کاسته شده و در مقابل بر غلظت یون Ag افزوده شده است. از طرفی شدت افزوده شده پیک Ag بیشتر از شدت کاهش یافته Ca می‌باشد. این موضوع را می‌توان این‌گونه تشریح کرد که تمام Ag نشان داده شده در شکل (۲)، Ag تبادل شده با Ca و Na نیست و مقدار کمی از آن احتمالاً رسوباتی مانند AgOH و AgCl تشکیل داده است.

و در مرحله تبادل یونی با نیترات نقره (ج)، یون نقره به جای یون‌های کلسیم و سدیم در ساختار متخلخل قرار گرفته است. پودر زئولیت وقتی اسید شویی می‌شود در واقع سطح ویژه زیادی پیدا می‌کند و علت آن حذف کلسیم کربنات تشکیل شده روی آن می‌باشد. همچنین تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر زئولیت حاوی نقره نشان می‌دهد که در مورفولوژی پودر تغییری ایجاد نشده است و ذرات نقره با توزیع همگن در زئولیت قرار گرفته است (۸ و ۹). علاوه بر این میانگین اندازه ذرات زئولیت طبیعی پس از آسیاب‌کاری و انجام تبادل یونی  $11/15 \pm 3/24$  میکرون می‌باشد. الگوی EDS زئولیت بعد از انجام تبادل یونی نیز تهیه شد که در شکل (۲) نمایش داده شده است. پیک‌های اصلی مربوط به عناصر O، Si، Al، EDS نمایانگر عناصر اصلی زئولیت می‌باشد و علاوه بر آن‌ها پیک مربوط به عناصر Na و



شکل ۳- الگوی پراش ایکس Zeo-Ethanol پودر زئولیت شسته شده با اتانول، Zeo-HCl

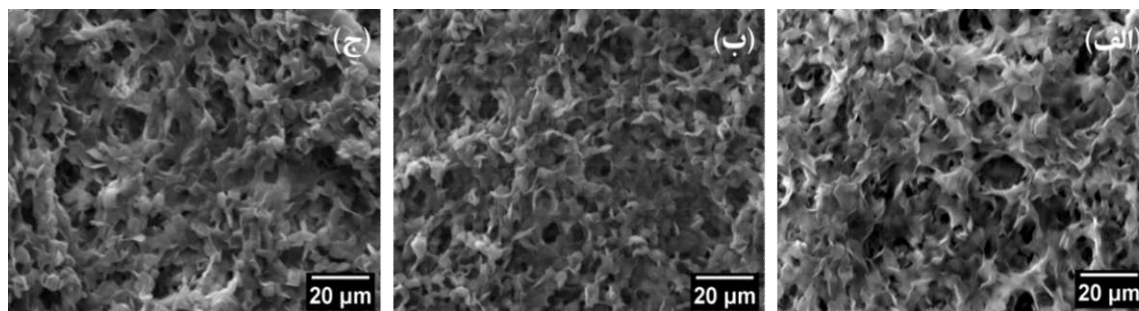
پودر زئولیت شسته شده با هیدروکلریک اسید، Zeo-Ag پودر زئولیت تبادل یونی شده به وسیله  $\text{AgNO}_3$ .

یک سری فازهای  $\text{AgCl}$  با کد [96-901-1667] JCPDS تشکیل شده است.

### ۳-۲- مشخصه یابی پوشش

در شکل (۴)، نمونه های پوشش داده شده P100، P-10ZA و P-20ZA با درصد های مختلف زئولیت نقره در سه بزرگنمایی مختلف مشاهده می شوند. با افزایش درصد زئولیت نقره در سطح پلیمر پراکندگی نسبتاً خوبی از زئولیت نقره را در سطح پلیمر می توان مشاهده کرد. پراکندگی منظم زئولیت نقره در سطح پلیمر از اهمیت ویژه ای به دلیل راندمان بالای مورد نظر برخوردار است. با توجه به افزایش میزان زئولیت نقره راندمان خاصیت ضدباکتری افزایش می یابد. با توجه به نتایج ادغام نقره در زئولیت مورفولوژی و اندازه های بلورهای زئولیت را تغییر نمی دهد. علاوه بر آن زئولیت نقره باعث تغییر ساختار پلیمری نمی شوند (۱۲ و ۱۴). با توجه به جدول (۳)، می توان گفت که درصد و اندازه تخلخل در نمونه ها با افزایش زئولیت نقره کاهش پیدا کرده است. در واقع درصد تخلخل پوشش ها با میزان مواد کامپوزیت شده سرامیکی رابطه عکس دارد. می توان

شکل (۳)، نتایج حاصل از آنالیز XRD را برای پودر کلینوپتیلولیت شسته شده با اتانول، هیدروکلریک اسید و تبادل یونی شده با نقره را نشان می دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس Zeo-Ethanol و حضور پیک های اصلی در زوایای  $9/8$ ،  $11/2$ ،  $22/4$ ،  $22/7$ ،  $26/1$ ،  $28/2$ ،  $30$ ،  $32$ ،  $36/4$  وجود زئولیت کلینوپتیلولیت [96-900-1395] JCPDS تأیید می شود. پیک ها در ابتدا بلند و قوی هستند و در نمودار Zeo-HCl کوتاه و پهن شده اند که این امر به دلیل اسیدشویی با هیدروکلریک باعث کاهش ساختار بلورینگی آن شده است. برای فرآیند تبادل یونی نمودار Zeo-Ag تغییرات ساختاری در زئولیت یا تغییر فاز مشاهده نشد. همچنین کاهش واضحی در شدت پیک های زئولیت در ترکیب Zeo-Ag اتفاق افتاده است. این الگو به دلیل ادغام نقره و سایر کاتیون ها در زئولیت می باشد و از جمله دلایل دیگر می توان توزیع مجدد داخلی بار کاتیونی و از دست دادن ساختار کریستالی می باشد (۱۱). ریورا گارزا و همکاران (۱۳) دریافتند که تبادل یونی زئولیت کلینوپتیلولیت با نقره، تغییرات قابل توجهی در مکان الگوی پراش نمی شود. در این پژوهش به دلیل وجود یون های کلر فعال که حاصل از اسیدشویی می باشد



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (الف) پوشش P100، (ب) پوشش P-10ZA، (ج) پوشش P-20ZA.

جدول ۳- درصد تخلخل پوشش P100، P-10ZA و P-20ZA پس از اندازه‌گیری تخلخل پوشش با استفاده از

نرم‌افزار ImageJ در بزرگنمایی ۵۰ میکرون

نمونه	P100	P-10ZA	P-20ZA
درصد تخلخل	۲۲/۳	۱۹	۱۳/۲
تعداد	۱۴۷۱	۲۹۴۵	۲۰۷۲
اندازه	۷/۹۲ um	۳/۳۷ um	۳/۲۵ um

می‌توان دریافت که با افزایش زئولیت نقره از شدت پیک‌های پلی-اتیلن کاسته و پیک‌های زئولیت و کلرید نقره افزوده شده است.

### ۳-۳- بررسی نتایج آزمون هاله عدم رشد

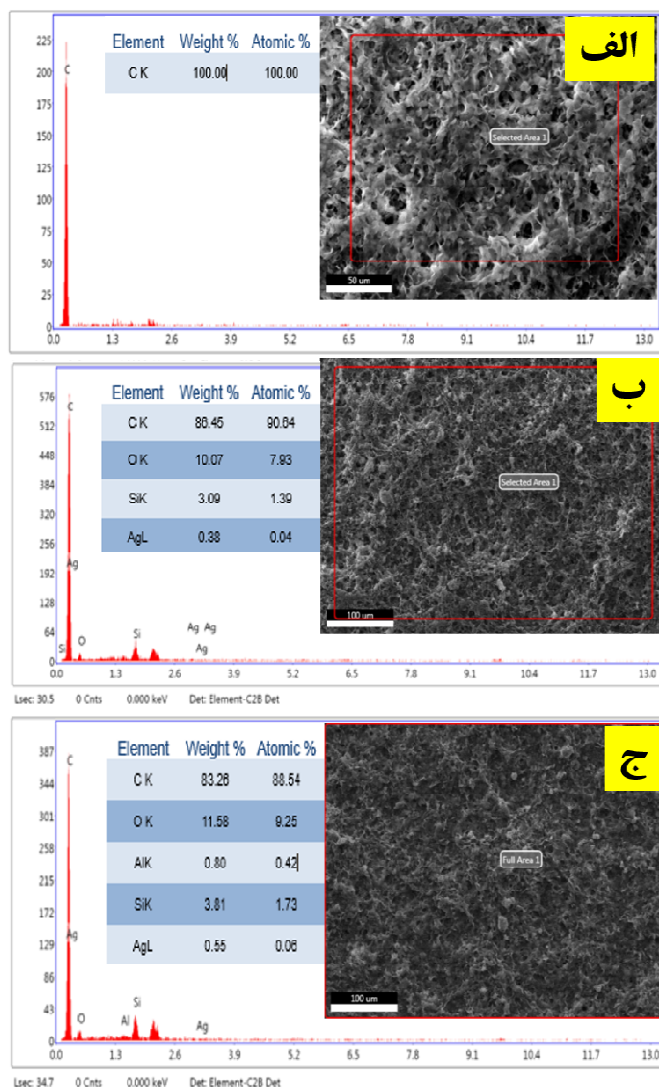
شکل (۷)، نتایج نمونه‌های P100، P-10ZA و P-20ZA را برای دو محیط کشت باکتری اشرشیاکلی (گرم منفی) و استافیلوکوکوس آرتوس (گرم مثبت) نشان می‌دهد. پانگ و همکاران (۱۶)، اثر ضدمیکروبی ترموپلاست‌های مختلف مانند پلی‌اتیلن متوسط، پلی‌استیرن، پلی‌اتیلن ترفتالات و پلی‌وینیل-کلرید حاوی نانوذرات نقره را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که هیچ‌کدام از ترموپلاست‌ها به تنهایی خاصیت ضدمیکروبی ندارند. علاوه بر این، با اضافه کردن نانوذرات نقره به همه ترموپلاست‌ها تا ۹۹/۹ درصد مانع رشد باکتری اشرشیا کلائی شد. در این آزمون قطر چاهک‌هایی که برای آزمایش در نظر گرفته شده است ۰/۵ سانتی‌متر می‌باشد. با توجه به جدول (۴)، برای نمونه کنترل در هر دو نوع باکتری گرم مثبت و منفی هیچ هاله‌ای تشکیل نشده است و با اضافه کردن زئولیت نقره به آن می‌توان خاصیت ضدمیکروبی ایجاد کرد.

دریافت که حضور ذرات زئولیت نقره تخلخل‌های ماتریکس پلیمری را پر کرده است.

در شکل (۵)، آنالیز عنصری نمونه P100 می‌توان دید که پوشش کاملاً کربنی است و در نمونه‌های بعدی، P- و P-20ZA با افزایش مقدار زئولیت نقره علاوه بر عناصر پایه زئولیت Si و Al مقدار Ag هم افزایش یافته است و از مقدار کربن پوشش کاسته شده است. در نمونه P-20ZA کم‌ترین مقدار کربن و بیش‌ترین مقدار نقره وجود دارد.

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش برای نمونه‌های P-، P100، P-10ZA و P-20ZA در شکل (۶) نشان داده شده است. نتایج این آزمون نشان می‌دهد که دو قله بلورین در زاویه  $2\theta$  ۲۱/۵ و ۲۳/۹ درجه که به ترتیب متناظر با دسته صفحات (۱۱۰) و (۲۰۰) هستند مربوط به پلی‌اتیلن و بقیه قله‌های مشاهده شده مربوط به زئولیت نقره و ترکیبات AgCl می‌باشد. در واقع بخش‌های آمورف و بلورین پلی‌اتیلن نیمه بلورین نشان داده شده است و هیچ جابجایی در مکان پیک‌های پلی‌اتیلن مشاهده نمی‌شود، به این معناست که ساختار پلی‌اتیلن در حضور درصدهای مختلف زئولیت نقره هیچ تغییری در ساختار پلی‌اتیلن ایجاد نمی‌کند (۷ و ۱۵). همچنین



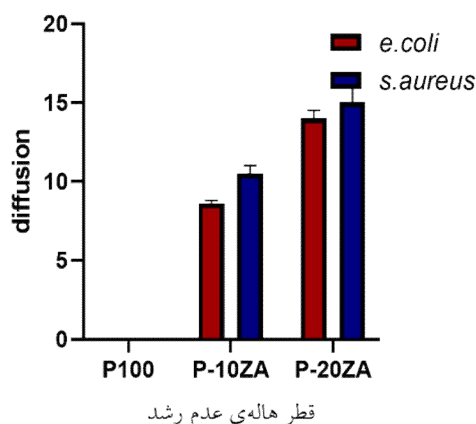


شکل ۵- آنالیز عنصری گرفته شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی  
 (الف) پوشش P100، (ب) پوشش P-10ZA، (ج) پوشش P-20ZA

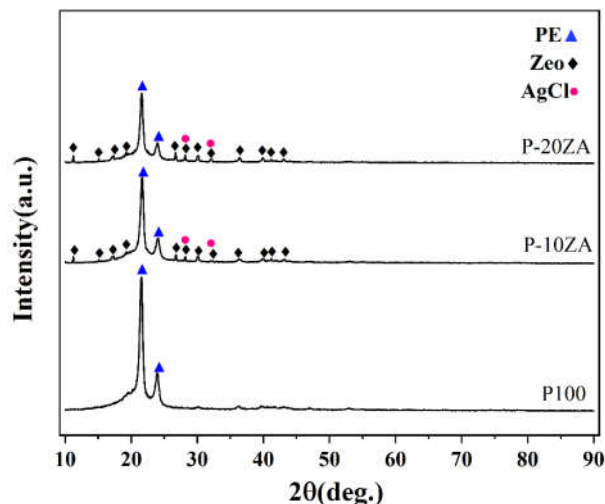
یک لایه حفاظتی اضافی ایجاد می کند و در برابر آنتی بیوتیک ها و پاسخ های ایمنی مقاوم تر هستند و نفوذ پذیری در باکتری را کمتر می کند (۱۷ و ۱۸).

۳-۴- بررسی نتایج بلندمدت آزمون امپدانس الکتروشیمیایی  
 آزمون طیف امپدانس الکتروشیمیایی یک روش قدرتمند برای بررسی و پیش بینی تخریب پوشش های آلی و همچنین عملکرد ضد خوردگی آنها است. نتایج این آزمون از نمونه های پوشش

نمونه ۲۰ درصد زئولیت نقره بیشترین قطر هاله را تشکیل داده است. همچنین نتایج نشان می دهد که نمونه P-20ZA در برابر باکتری گرم مثبت نسبت به باکتری گرم منفی مؤثرتر هستند. علت آن را می توان این گونه بیان کرد که باکتری های گرم مثبت دارای یک لایه پپتیدوگلیکان<sup>۹</sup> ضخیم در دیواره سلولی خود هستند و فاقد غشاء خارجی می باشد اما باکتری های گرم منفی علاوه بر یک لایه پپتیدوگلیکان نازک، یک غشاء خارجی پیچیده از جنس لیپولی ساکارید<sup>۱۰</sup> دارند. این غشاء خارجی



شکل ۷- نمودار قطر هاله تشکیل شده اطراف چاهک‌های حاوی نمونه‌های P-20ZA و P-10ZA، P100.



شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس الف) پوشش P100، ب) پوشش P-10ZA، ج) پوشش P-20ZA.

محصولات خوردگی بر روی سطح پوشش و خراش‌ها به صورت افزایشی تغییر می‌یابد.

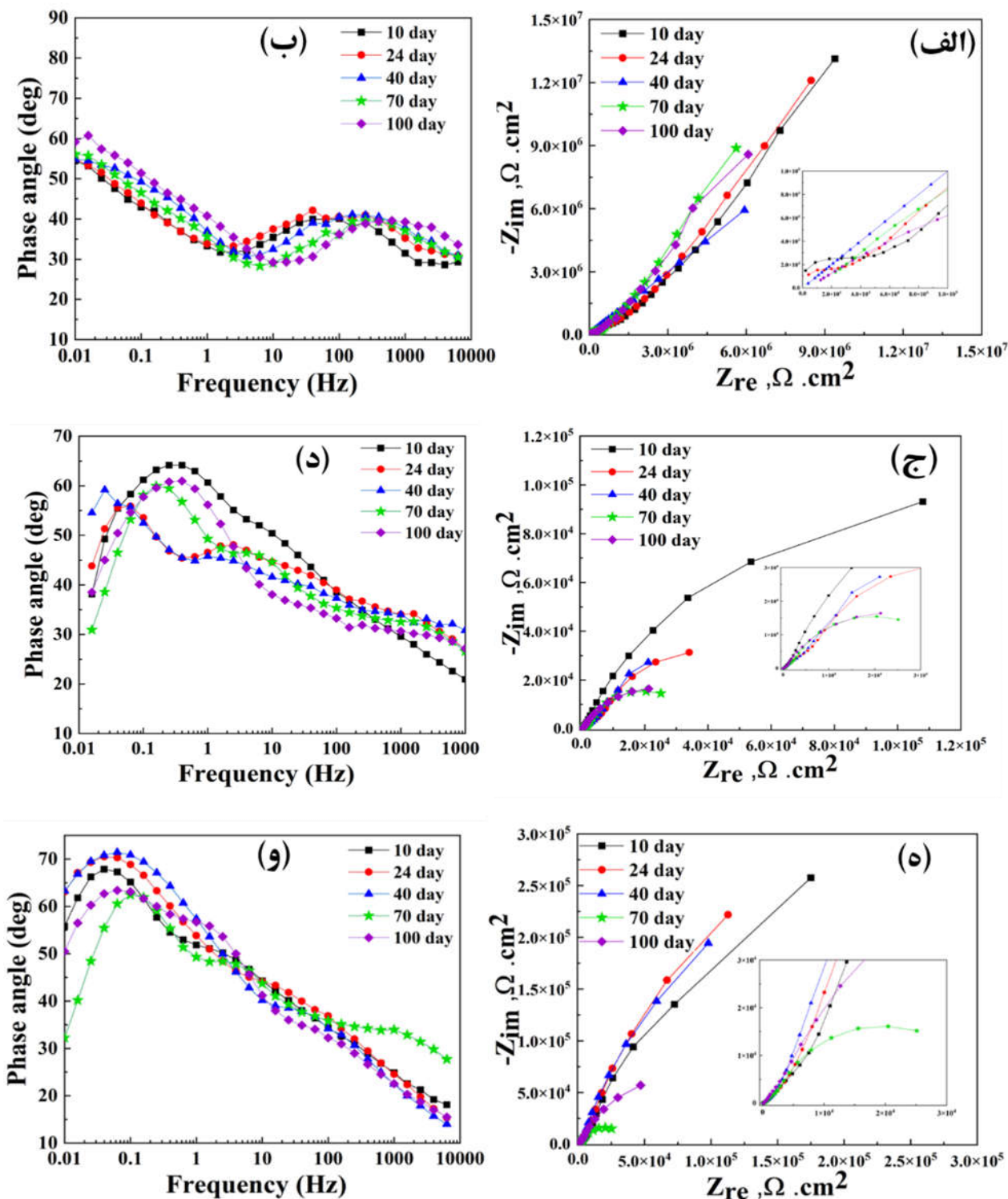
با اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی زئولیت نقره به پلی اتیلن (P-10ZA)، به دلیل رسانایی نقره موجود در پوشش و همچنین جذب آب به داخل پوشش خاصیت سدی<sup>۱۱</sup> دچار افت شدیدی می‌شود. با توجه به نمودار نایکوئیست در شکل (۸-ج)، طی ۷۰ روز غوطه‌وری مقاومت پوشش با افزایش زمان غوطه‌وری کاهش یافته و به عکس ظرفیت خازنی پوشش افزایش یافته است که هر دو تغییر نشان‌دهنده کاهش کارایی حفاظتی پوشش و نفوذ محلول خورنده به داخل پوشش است. در این حالت بیشترین نرخ نفوذ الکترولیت در پوشش صورت گرفته است.

با افزایش درصد وزنی زئولیت نقره به ۲۰ درصد وزنی با توجه به نمودار نایکوئیست و باد فاز (شکل‌های ۸-ه و ۸-و) میزان امپدانس و زاویه فاز نمونه P-20ZA نسبت به P-10ZA افزایش می‌یابد. این ممکن است به این دلیل باشد که در نمونه P-20ZA ذرات توسط پلیمر پوشانده شده‌اند و در نهایت فضاهای خالی بین ذرات پر شده‌اند که موجب تشکیل پوششی متراکم، یکنواخت و با ضخامت بالاتر نسبت به پوشش P-10ZA شده است (۱۹ و ۲۰).

جدول ۴- قطر هاله تشکیل شده اطراف چاهک‌های حاوی نمونه‌های P100، P-10ZA و P-20ZA بر حسب میلی‌متر

نمونه	قطر هاله E.coli (mm)	قطر هاله S.aureus (mm)
P100	۰	۰
P-10ZA	$۸/۶ \pm ۰/۲$	$۱۰/۵ \pm ۰/۵$
P-20ZA	$۱۴/۵ \pm ۰/۵$	$۱۵/۰ \pm ۱/۰$

داده شده و خراش‌دار P100، P-10ZA و P-30ZA پس از ۱۰، ۲۴، ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰ روز غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید به عنوان الکترولیت در شکل (۸) نشان داده شده است. تقریباً در همه نمونه‌ها کاهش مقدار امپدانس را در فرکانس‌های پایین در طول زمان غوطه‌وری نشان می‌دهند. چنین کاهش را می‌توان به نفوذ آب به داخل پوشش‌ها نسبت داد. نمودارهای نایکوئیست و باد فاز برای نمونه پوشش داده شده با پلی اتیلن خالص (P100) در شکل‌های (۸-الف) و (۸-ب) نشان داده شده است. با توجه به نمودار نایکوئیست شکل (۸-الف)، با افزایش زمان غوطه‌وری پوشش با محلول خورنده میزان امپدانس پوشش تا روز ۴۰ در حال کاهش است، اما پس از گذشت ۷۰ روز این روند به دلیل اجتماع و رسوب



شکل ۸- منحنی نایکوئیست (الف، ج، ه) و باد فاز (ب، د، و) نمونه های P100، P-10ZA و P-20ZA

در محلول سدیم کلرید ۳/۵ درصد به مدت زمان ۱۰۰ روز.

## ۴- نتیجه گیری

آزمون هاله با روش چاهک پلیت (دیسک دیفیوژن) با افزایش میزان ژئولیت نقره، خواص ضد میکروبی بهتری در برابر باکتری استافیلوکوکوس نسبت به اشرشیا کلای از خود نشان داد.

## تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

## تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

در این پژوهش ابتدا ژئولیت طبیعی با اتانول شسته شد و مقدار کلسیم کربنات در ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت با فرایند اسیدشویی با هیدروکلریک اسید به میزان ناچیزی رسید. از نترات نقره و ژئولیت با نسبت یک به سه به مدت ۱۶ ساعت و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد ژئولیت تبادل یونی شده با نقره حاصل شد. با اعمال پوشش پلی‌اتیلن ژئولیت نقره با روش غوطه‌وری، پوشش‌هایی با ضخامت بالا، همگن و متراکم به دست آمد. با توجه به نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی افزودن ژئولیت نقره در پوشش‌های پلی‌اتیلنی تا ۱۰ درصد وزنی باعث کاهش و با افزودن ۲۰ درصد وزنی باعث افزایش مقاومت به خوردگی پوشش خراش‌دار شد. در

## واژه‌نامه

1. scanning electron microscope (SEM)
2. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
3. X-ray diffraction (XRD) patterns
4. disk diffusion
5. Staphylococcus aureus
6. Escherichia coli
7. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
8. open circuit potential (OCP)
9. peptidoglycan
10. lipopolysaccharide
11. barrier Property

## مراجع

1. Morones JR, Elechiguerra JL, Camacho A, Holt K, Kouri JB, Ramírez JT, et al. The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*. 2005; 16(10): 2346. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
2. Akgül M, Karabakan A, Acar O, Yürüm Y. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous Mesoporous Mater*. 2006; 94(1-3):99-104. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.02.023>
3. Naghizadeh Baghi S. Fabrication of antibacterial silver-containing nanocomposite for use in refrigerator body materials. Ministry of Science, Research, and Technology - Faculty of Materials Engineering, Tarbiat Modares University; 2009. (In Persian)
4. Kazemian H. Introduction to Zeolites: The Mysterious Minerals. Behesht Publications; 2004. (In Persian)
5. Michalik A. Conductive Polymers for Corrosion Protection: A critical Investigation. Ph. D Thesis, Ruhr-Bochum-University. 2009.
6. Jia Z, Liu Y, Wang Y, Gong Y, Jin P, Suo X, et al. Surface & Coatings Technology Flame spray fabrication of polyethylene-Cu composite coatings with enwrapped structures: A new route for constructing antifouling layers. *Surf Coat Technol*. 2016;309:872-879. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.071>
7. Ghiyoor H. High-density polyethylene (HDPE) coating produced by electrostatic spraying on plain carbon steel. Faculty of Materials Engineering, Isfahan University of Technology; 1997. (In Persian)
8. Iqbal N, iqbal S, iqbal T, bakhsheshi-rad HR, alsakkaf A, kamil A, et al. Zinc-doped hydroxyapatite zeolite/polycaprolactone composites coating on magnesium substrate for enhancing in-vitro corrosion and antibacterial performance. *Trans Nonferrous Met Soc China*. 2020;30(1):123-33. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65185-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65185-X)
9. Salim MM, Ahmad N, Nik N. Characterization and antibacterial activity of silver exchanged regenerated NaY zeolite from surfactant-modified NaY zeolite. *Mater Sci Eng C*. 2016;59:70-7. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.07.011>

- 1016/j.msec.2015.09.099
10. Shekarani R. Application of natural zeolite activated with hydrochloric acid in the synthesis of Cu/Clinoptilolite-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst for oxidation of volatile organic compounds in polluted air at low temperatures. 2013; 5:1-10. (In Persian)
  11. Cerrillo JL, Palomares AE, and Rey F. Silver exchanged zeolites as bactericidal additives in polymeric materials. pre proof. 2018;305:110367. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110367>
  12. Xu X, Ding H, Wang BK. Preparation and Performance of Ag<sup>+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-Zeolite Antimicrobial and Antibacterial Plastic. *Adv Mater Res*. 2010;96:151-4. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.96.151>
  13. Rivera-Garza M, Olgun MT, Garcia-Sosa I, Alcántara D, Rodriguez-Fuentes G. Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous mesoporous Mater*. 2000;39(3): 431-44. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00217-1](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00217-1)
  14. de Araújo L, Pergher S, Anaya K. Synthesis of antimicrobial films based on low-density polyethylene (LDPE) and zeolite a containing silver. *Coatings*. 2019;9(12). <https://doi.org/10.3390/coatings9120786>
  15. Abdi A. Investigation of the antibacterial properties of silver nanoparticles and polyethylene-silver nanocomposites. 2015; 6:159-168. (In Persian)
  16. Chellappa M, Vijayalakshmi U. Electrophoretic deposition of silica and its composite coatings on Ti-6Al-4V, and its in vitro corrosion behaviour for biomedical applications. *Mater Sci Eng C*. 2017;71: 879-90. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.075>
  17. Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *J Colloid Interface Sci*. 2004;275(1):177-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.012>
  18. Puetz J, Aegerter MA. Dip Coating Technique. In: *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer US. 2004:37-48.
  19. Matin E, Attar MM, Ramezanzadeh B. Investigation of corrosion protection properties of an epoxy nanocomposite loaded with polysiloxane surface modified nanosilica particles on the steel substrate. *Prog Org Coatings*. 2015;78:395-403. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.07.004>
  20. Singh SK, Tambe SP, Gunasekaran G, Raja VS, Kumar D. Electrochemical impedance study of thermally sprayable polyethylene coatings. *Corros Sci*. 2009;51(3):595-601. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.11.025>