



## مروری بر پوشش‌های ضدعوامل زیستی

محمد رضا منشی<sup>۱</sup>، لیلا ترکیان<sup>۲</sup>، رامین خواجوی<sup>۳</sup>، داود زارعی<sup>۴\*</sup>

- ۱- مربی، گروه پلیمر و نساجی، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵.
- ۲- استادیار، مرکز تحقیقات مدلسازی و بهینه‌سازی در علوم و مهندسی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵.
- ۳- دانشیار، گروه پلیمر و نساجی، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵.
- ۴- استادیار، گروه پلیمر و نساجی، دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۲۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۵/۱۱/۵ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۹ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۵/۱۱/۹

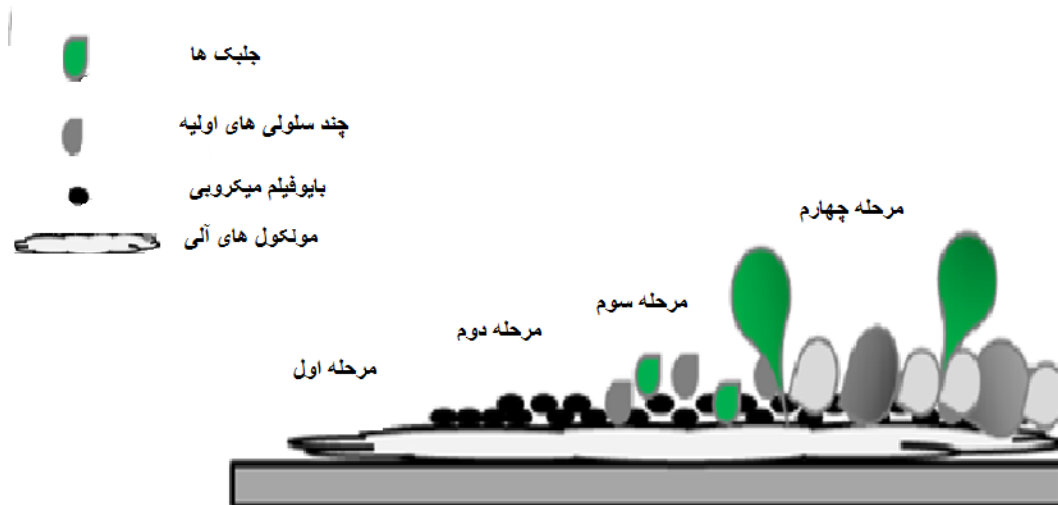
### چکیده

رشد جلبک و خزه از طریق ایجاد فیلم‌های زیستی و یا رسوبات زیستی بر روی سطوح در معرض آب بعضاً موجب ایجاد مشکلات می‌شود. روش‌های متعددی جهت مبارزه با ایجاد رسوبات زیستی به کار گرفته شده است که شناخت و ارزیابی این راهکارها و بررسی مزایا و معایب آن‌ها ضروری می‌باشد. در این مقاله انواع پوشش‌های ضد رسوب زیستی شامل پوشش‌های غیرسمی، پوشش‌های حاوی زیست‌کش و پوشش‌های نوین حاوی نانو مواد مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفته است و دیدگاهی در خصوص آینده استفاده از آنها ارائه گردیده است.

### واژه‌های کلیدی

رسوب زیستی، پوشش‌های ضد رسوب، زیست‌کش، نانوکامپوزیت، میکروارگانسیم.

### چکیده تصویری





## A Review on the Antibiological Coatings

M. R. Maneshi<sup>1</sup>, L. Torkian<sup>2</sup>, R. Khajavi<sup>1</sup>, D. Zaarei<sup>\*1</sup>

1. Department of polymer and Textile Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran, P. O. Box: 4435-11365.
2. Research center of modeling and optimization in science and technology, South Tehran Branch, Islamic Azan University, Tehran, Iran, P. O. Box: 4435-11365.

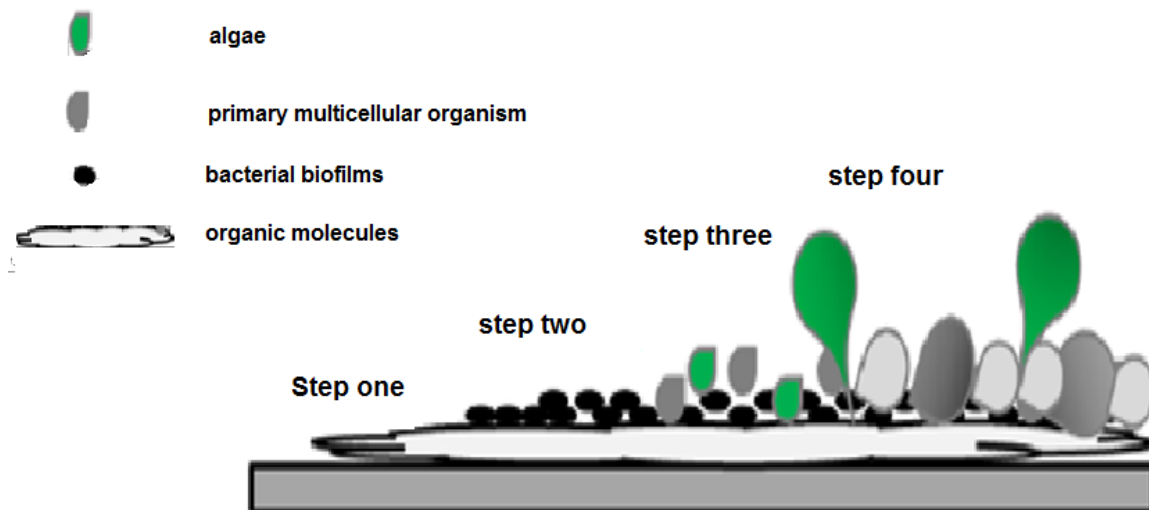
### Abstract

Growth of algae and seaweed via creation of biofilms or biofouling on the surfaces leads to different problems. Different methods have been used for controlling the biofouling so knowing and evaluation of these methods and assessment and analyzing of their benefits and disadvantages are necessary. In this article, different antifouling coatings containing nontoxic biocides and also coatings containing nano materials, have been studied and a prospective about the using of these materials in the future have been presented.

### Keywords

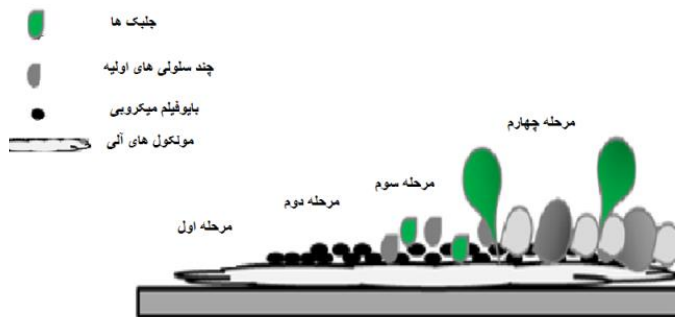
Biofouling, Antifouling Coatings, Biocide, Nanocomposite, Microorganism.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

در مرحله اول مولکول‌های آلی، مانند پلی ساکراید، پروتئین‌ها، پروتئوگلیکان و ترکیبات معدنی به سرعت بر روی سطح تجمع پیدا می‌کنند. این فرآیند توسط نیروهای فیزیکی مانند حرکت براونی، نیروهای الکترواستاتیک و نیروهای واندروالسی کنترل می‌شود [۲]. مرحله دوم با تشکیل شدن تک یاخته‌ها و روتیفرها همراه هست که خود یک فیلم زیستی میکروبی را تشکیل می‌دهند. این موجودات تک سلولی خود منابع غذایی دیگر میکروارگانیسم‌ها محسوب می‌شوند در نتیجه این شرایط منجر به ایجاد فیلم زیستی می‌شود که در مقابل مواد سمی مقاومت بیشتری از خود نشان می‌دهد و به عبارت دیگر ۱۰ تا ۱۰۰۰ برابر غلظت‌های بالاتر مواد سمی جهت زدایش آنها مورد نیاز است به همین دلیل حتی سطوح محافظت شده توسط مکان های زیستی توسط فیلم زیستی تهدید خواهند شد [۲]. انتقال از یک فیلم زیستی میکروبی به یک کلونی پیچیده‌تر که به طور معمول شامل چند سلولی‌های اولیه می‌باشند به عنوان مرحله سوم در نظر گرفته می‌شود. مرحله چهارم و نهایی شامل رسوب و رشد دریایی بی‌مهرگان بزرگ‌تر همراه با رشد جلبک‌ها است که این فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].



شکل ۱- مراحل تشکیل فیلم زیستی بر روی سطوح [۲].

چسبندگی گونه‌های مختلف فیلم زیستی به سطوح، یکی از مهم‌ترین جنبه‌های رشد آنها بوده که اگر جلوگیری شود رشد آنها قابل کنترل می‌شود. چسبندگی و ایجاد رسوب مراحل کلیدی در چرخه حیات میکروارگانیسم‌های دریایی می‌باشد و نیروی این فرآیند را می‌توان از منظر چسبندگی بین سطح و ارگانیسم‌ها، ارگانیسم‌ها و مایع و در نهایت سطح و مایع مورد بررسی قرار داد [۸].

## ۳- تقسیم‌بندی پوشش‌های ضدخزه

## ۳-۱- پوشش‌های غیرسمی

عوامل فیزیکی مانند زبری و هیدرودینامیک سیال می‌توانند در کنار عوامل شیمیایی در کاهش چسبندگی میکروارگانیسم‌ها موثر باشند. عوامل شیمیایی به خصوص شیمی سطح نه تنها مانع چسبندگی ارگانیسم‌ها به سطح می‌شود بلکه باعث رهاشدن خزه‌های چسبیده شده

رسوب زیستی به تجمع میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و موجودات بر روی سطوح مرطوب اطلاق می‌گردد [۱]. دلیل اطلاق این مبحث آن است که میکروارگانیسم‌ها، گیاهان و موجودات در محیط‌های مرطوب احتمال رشد و نمو بیشتری نسبت به محیط‌های خشک دارند و هنگامی که شرایط مناسبی مهیا گردد به‌صورت هسته‌گذاری، رشد و تکثیر خود را ادامه داده و در نهایت روی سطح تشکیل یک فیلم زیستی<sup>۱</sup> می‌دهند [۲]. به‌عنوان مثال لکه‌های ناشی از جدا شدن پوشش‌دانه‌های فتوسنتزی جلبک‌ها باعث از دست رفتن زیبایی سطح خارجی بتن و تغییر پوشش آب در آب‌نماها می‌شوند [۳، ۴]. وجود این گونه فیلم بر روی سطوح کشتی‌ها مصرف سوخت را افزایش می‌دهد و به دلیل نیاز به تمیز کردن بدنه کشتی باعث هدررفت زمان و هزینه می‌شود. همچنین، چسبندگی این موجودات به مبدل‌های حرارتی، خاصیت تبادل حرارتی را کاهش می‌دهد و در نهایت قدرت خنک‌کنندگی تجهیزات را کاهش داده و موجب کاهش بازده و بالا رفتن هزینه‌ها در تاسیسات آبی می‌شود. علاوه بر این، رشد خزه موجب تخریب پوشش‌های محافظ خوردگی شده و به نوبه خود سبب افزایش خوردگی فلزات محافظت نشده می‌گردد. [۵]. جلبک‌ها مخاط ژلاتینی قهوه‌ای پوششی ترشح می‌کنند که روی برانشی<sup>۲</sup> ماهی‌ها را گرفته و باعث خفگی آنها می‌شود و در اثر رشد زیاد و گستردگی در سطح آب، از رسیدن نور و اکسیژن به اعماق آنها جلوگیری می‌کنند. رشد بالای این گونه جلبک‌ها معمولاً با ویژگی‌هایی چون بوی زننده ناشی از تجزیه باکتریایی و تشکیل کف همراه است [۶].

تنوع ارگانیسم‌هایی که باعث به‌وجود آمدن رسوب زیستی می‌گردند، بسیار زیاد بوده و فراتر از جلبک و خزه دریایی می‌باشند. تخمین زده می‌شود که بیش از ۱۷۰۰ گونه مختلف بالغ بر ۴۰۰۰ ارگانیسم می‌توانند منجر به تشکیل رسوب زیستی گردند. رسوب زیستی به دو دسته رسوب زیستی میکرو<sup>۳</sup> (تشکیل فیلم زیستی بر روی سطح) و رسوب زیستی ماکرو<sup>۴</sup> (اتصال ارگانیسم‌های بزرگ‌تر به سطح) تقسیم می‌شود. با توجه به شیمی ساختارها و تنوع بیولوژیک میکروارگانیسم‌ها تقسیم‌بندی‌های دیگری نیز ارائه شده است که به نوع سخت و نرم معروف است به عنوان مثال، صدفی که از نوع سخت و رسوب‌های خزه دریایی از نوع نرم محسوب می‌گردند [۷].

## ۲- سازوکار تشکیل رسوب‌های زیستی

معمولاً فرآیند رسوب زیستی به صورت چهار مرحله کلی در نظر گرفته می‌شود که عبارتند از:

<sup>۱</sup> Biofilm

<sup>۲</sup> عضو اصلی تنفس ماهی که به وسیله آن اکسیژن موجود در آب را جذب می‌کند

<sup>۳</sup> Microfouling

<sup>۴</sup> Macrofouling

• تحرک مولکولی بالا در زنجیره اصلی و وجود گره‌های فعال سطحی مابین زنجیره‌های جانبی.

• عامل ضخامت بهینه که می‌تواند مانع از شکست مکانیکی سطح گردد.

• ثبات فیزیکی و شیمیایی و تداوم عملکرد در طولانی مدت [۲].

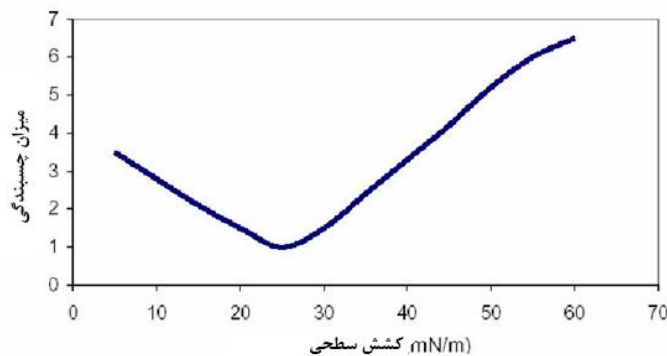
این خواص در پوشش‌های نجسب، به طور عمده توسط دو ساختار پلیمری حاصل می‌شوند که عبارتند از: فلئوروپلیمرها و سیلیکون‌ها.

فلئوروپلیمرهای غیرمتخلخل، دارای انرژی آزاد سطحی بسیار پایین با ویژگی‌های غیرچسبندگی خوب می‌باشند اما پیوند قوی بین خزه‌ها و سطح فلئوروپلیمرها تشکیل می‌شود که برای جدا کردن آنها بدون آسیب دیدن پوشش به انرژی زیادی نیاز است [۱۱]. گریدهای مناسب پلیمرهای بر پایه سیلیکون، به طور قابل توجهی بهبود خاصیت نجسبی نسبت به فلئوروپلیمرها دارند [۱۴-۱۲]. به طور کلی استفاده از الاستومرها با مدول الاستیکی پایین توسط مکانیزم کاهش اتصال‌های بین پوشش و رسوب‌های دریایی موجب رهایش ارگانسیم‌های دریایی از سطح می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که می‌توان از پلی یورتان‌های فلئوردار شده الاستومری به عنوان روش کنترل غیرسمی خزه استفاده نمود [۱۱]. در این راستا از پلی دی متیل سیلوکسان با توجه به انرژی سطحی کم (۲۲ mN/m)، زبری کم، مدول الاستیک بالا و دمای انتقال شیشه‌ای کم به شکل وسیعی استفاده شده است. در شکل ۳ ساختار پلی دی متیل سیلوکسان آورده شده است [۱۵].

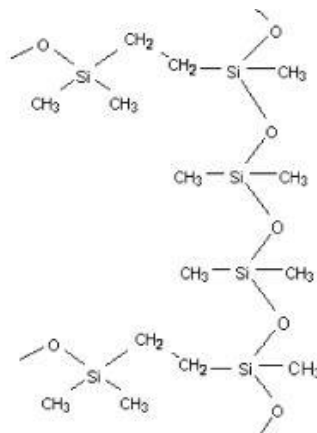
به سطح نیز می‌شوند بنابراین نقش موثری در فناوری پوشش‌های ضدخزه به عنوان یک راهکار غیرسمی ایفا می‌کنند [۹]. در حال حاضر دو نوع از پوشش غیرسمی ضد رسوب زیستی وجود دارند. یکی از روش‌های کاهش چسبندگی روی سطوح بستر جامد و دیگری کاهش خیس‌شوندگی سطح به‌وسیله رسوب‌های دریایی می‌باشد. این ویژگی به خاصیت آب‌گریزی پوشش مرتبط است، این عمل توسط کنترل انرژی سطحی پوشش، که مانع گسترش اولین لایه رسوب روی سطح می‌شود اتفاق می‌افتد. نتایج یک دهه تحقیق نشان می‌دهد که درجه برهم‌کنش زیستی خزه‌ها به سطح و سپس به انرژی سطح بستگی دارد. تحقیقات نشان می‌دهد که حداقل چسبندگی اجرام زنده در محدوده انرژی سطحی ۲۰-۳۰ mN/m، رخ می‌دهد (شکل ۲) [۱۰]. پوشش‌های نجسب از طریق جلوگیری از چسبندگی موجودات یا فیلم زیستی و با ایجاد سطوح کم اصطکاک و فوق‌العاده صاف عمل می‌کنند.

ویژگی اصلی این پوشش‌ها عبارتند از:

- انعطاف‌پذیری زنجیره اصلی پلیمر به شکلی که هیچ تعامل نامطلوبی نداشته باشند.
- وجود تعداد کافی از گروه فعال سطحی برای حرکت به سطح و تغییر انرژی سطح به محدوده مورد نظر.
- مدول الاستیک پایین.
- سطح مولکولی صاف برای جلوگیری از چسبندگی زیستی.



شکل ۲- نمودار ارتباط چسبندگی با انرژی سطح [۱۰].



شکل ۳- ساختار رزین پلی دی متیل سیلوکسان [۱۵].

از زیست‌کش‌ها برای ارگانوسم‌های بزرگ‌تر تشکیل دهنده رسوب زیستی نظیر خزه و قارچ سمی هستند. متداول‌ترین ماده در این زمینه بر پایه تری بوتیل قلع (TBT) می‌باشد که هم نسبت به میکروارگانوسم‌ها و هم دیگر ارگانوسم‌های آبی بزرگ‌تر سمی هستند [۲۰]. برای جلوگیری از انتشار زیاد مواد سمی، انواع بسترهای آلی طراحی شده‌اند که دارای مسیرهای طولانی نفوذ و خروج در نتیجه کاهش نرخ رهاش می‌باشند و در داخل خلل و فرج ساختار این پوشش‌ها، واکنش آهسته با آب دریا (یون‌های آب دریا) روی می‌دهد. عواملی مانند مقدار نمک، دما، pH آب دریا، نرخ انحلال ذرات سمی، واکنش رزین و ماده زیست‌کش بر عملکرد این نوع از پوشش‌های ضدخزه تاثیرگذار می‌باشند [۲]. این گونه از پوشش‌های بر اساس سازوکار آزادسازی زیست‌کش‌ها به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

### ۳-۲-۱- پوشش‌های ضدخزه محلول در آب

در این نوع از پوشش، عموماً رزین در آب، قابل حل است و ماده سمی در سطح پوشش وجود دارد [۲۱، ۲۲]. معمولاً این پوشش‌ها شامل اکسید فلزات آرسنیک، جیوه و مس هستند. این پوشش‌ها در دهه ۱۹۵۰ میلادی توسعه یافتند و مقاومت مکانیکی آن‌ها ضعیف و سرعت انحلال مواد بالاست [۲۳]. گذشت زمان و شستشوی لایه‌های بالایی و فعال موجب کاهش غلظت زیست‌کش و در نتیجه کاهش عملکرد این پوشش‌ها می‌شود [۲۳].

### ۳-۲-۲- پوشش‌های ضدخزه نامحلول در آب

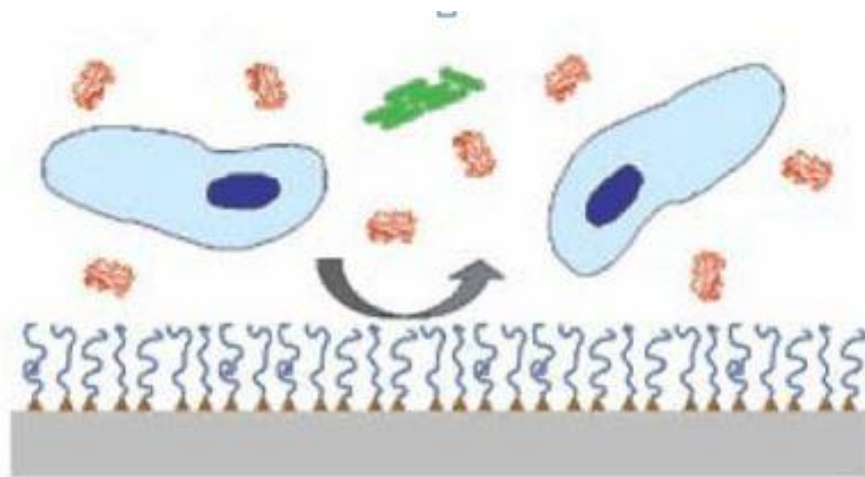
در این پوشش‌ها بستر پلیمر نامحلول است و سطح پلیمر هنگام غوطه‌وری در آب پالیش یا ساییده نمی‌شود. انواع پلیمرهای تجاری با وزن مولکولی بالا از جمله نمونه‌های معمولی وینیل غیرقابل حل، اپوکسی، اکریلیک و یا پلیمرهای لاستیک کلردار شده می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند [۲۴].

روش دیگر مقابله با فیلم‌های زیستی، خاصیت ضدخزه با ویژگی آب دوستی پوشش مرتبط است که خیس شدن (رفتار آب‌دوستی) به خوبی سطح را در برابر چربی‌ها، رسوب‌های دریایی و چسبندگی موجودات دریایی محافظت می‌کند. این سازوکار به عنوان بخشی از تلاش‌های بزرگ‌تر توسط دفتر تحقیقات نیروی دریایی آمریکا به منظور توسعه پوشش کشتی تحت عنوان زیست‌زادی<sup>۱</sup> سازگار با محیط زیست طراحی شده است [۱۷]. یکی از پلیمرهای ضد رسوب که به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، پلی اتیلن گلیکول (PEG) بوده که یک پلیمر محلول در آب با سمیت کم است و استفاده گسترده‌ای در طب و دارو دارد. اگر چه سازوکار عملکرد این ماده تاکنون به طور کامل مشخص نشده است اما مطالعات نشان می‌دهند که ممانعت آرایش فضایی، طول زنجیره، تراکم و ترکیب زنجیره‌ها و آب‌دوستی زنجیره‌های پلیمری نقش مهمی در خاصیت ضدخزه ایفا می‌کنند (شکل ۴) [۱۸].

### ۳-۲-۳- پوشش‌های حاوی زیست‌کش

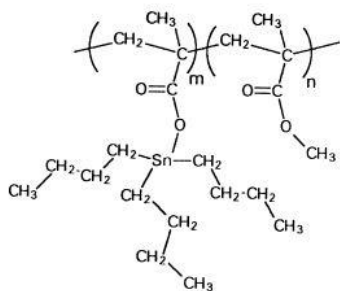
پوشش ضدخزه بر پایه زیست‌کش‌ها از اواسط قرن نوزده توسعه داده شده‌اند [۱۹]. اساس عملکرد این پوشش‌ها آزادسازی مواد زیست‌کش گنجانده شده داخل فیلم می‌باشد [۲]. زیست‌کش‌ها مواد شیمیایی هستند که باعث حذف یا کشتن میکروارگانوسم‌های تشکیل دهنده فیلم زیستی می‌شوند. معمولاً این گونه موارد را به پوشش سطح از طریق جذب فیزیکی و یا اصلاح شیمیایی می‌افزایند. اغلب، این گونه مواد شیمیایی میکروارگانوسم‌های تشکیل دهنده فیلم زیستی روی سطح را هدف قرار داده و باعث مرگ آنها می‌شوند. این گونه میکروارگانوسم‌ها در حالت مرده از روی سطح جدا خواهند شد. برخی دیگر

<sup>۱</sup> Biomimetic

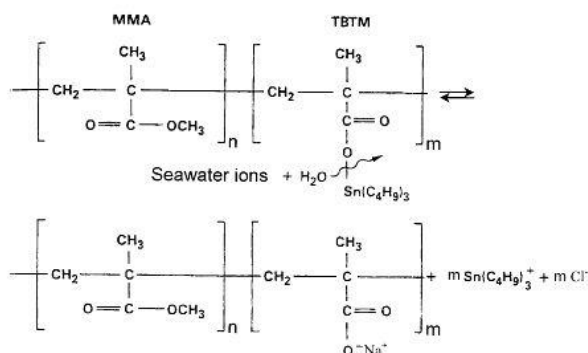


شکل ۴- تصویر شمایی سیستم پوشش‌های ضد رسوب زیستی شامل پلیمر ضد رسوب (پوشش آبی تیره) جهت ممانعت فیزیکی در برابر چسبیدن پروتئین (پوشش قرمز)، سلول (پوشش آبی روشن) و باکتری (پوشش سبز) [۱۸].

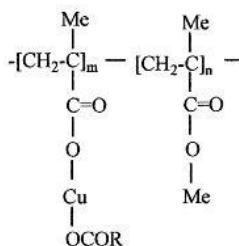
مواد زیست‌کش و در نتیجه افزایش خاصیت ضدخزه می‌شود (شکل ۸) [۲۸].



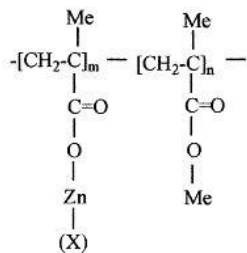
شکل ۶- پلی متیل متاکریلات جفت شده با TBT [۲]



شکل ۷- آزادسازی TBT از پوشش‌های خود صیقل شونده [۲].



Copper type: Ecoloflex



Zinc type: EXION

شکل ۸- پوشش‌های خود صیقل شونده بر پایه زیست‌کش مس (تصویر بالا) و

زیست‌کش روی (تصویر پایین) [۲۸].

سازوکار عملکرد این پوشش‌ها به این صورت است که آب دریا از طریق منافذ، به درون فیلم نفوذ می‌کند و پوشش دانه‌های حل شونده را در خود حل می‌کند و پس از گذشت یک زمان خاص، پوشش دانه حل شده از طریق پوشش به محیط بیرون تراوش کرده که میزان انتشار بایستی متناسب با حداقل مقدار مورد نیاز جهت جلوگیری از ایجاد رسوب باشد و به این ترتیب مقدار زیادی از ماده سمی در داخل پوشش به صورت عمل نکرده باقی می‌ماند. در این حالت، ضخامت لایه پوشش پایین است و تاثیر کمی بر فرآیند تشکیل خزه دارد و در فواصل زمانی منظم، پوشش بایستی تعویض یا جایگزین شود [۲۵]. این نوع پوشش‌ها از نظر مکانیکی قوی، مقاوم در برابر ترک خوردگی و به طور کلی مقاوم در برابر شرایط جوی (در محیط‌های غیرآبی) هستند ولیکن طول عمر کوتاه (۱۸-۱۲ ماه) این محصولات از محدودیت‌های آن می‌باشد. همانگونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود عمر پوشش‌های حاوی زیست‌کش‌ها به غلظت زیست‌کش‌ها ارتباط مستقیم دارد و هنگامی که غلظت آن‌ها به یک مقدار بحرانی برسد پوشش کارآیی خود را از دست خواهد داد [۲].

### ۳-۲-۳ پوشش‌های ضدخزه خود صیقل شونده

در این پوشش‌ها، از پلیمرهای آلی به عنوان چسبنده استفاده می‌شود [۲۶، ۲۷]. در پوشش‌های ضدخزه خود صیقل شونده، زیست‌کش به صورت ترکیب شیمیایی در رزین، که اکثراً آکرلیک، متاکریلیک و با پلیمرهای وینیل می‌باشند، وجود دارد. ترجیحاً TBT و یا از مواد بر پایه مس به عنوان زیست‌کش استفاده می‌شود، وقتی که شیئی پوشش‌آمیزی شده با سیستم پوشش فوق وارد آب شود، اتصال‌های شیمیایی در لایه مرزی فیلم پوشش با آب شکسته شده و زیست‌کش آزاد می‌گردد. سرعت خروج زیست‌کش می‌تواند از طرف تولیدکننده پوشش با توجه به شرایط متفاوت قارچ و جلبک‌ها تنظیم گردد. با رهايش زیست‌کش، مولکول پلیمر باقیمانده نیز در آب حل می‌شود. در عمل و به تدریج یک لایه منو مولکولی از پوشش ضدخزه شسته شده و جدا می‌شود، از این جهت این‌گونه پوشش‌های ضدخزه را خود پالایش شونده می‌نامند. به عنوان مثال پوشش حاوی زیست‌کش TBT به فرم خود صیقل شونده بر پایه پلیمر آکرلیک (معمولاً متیل متاکریلات) ایجاد پیوندهای استری بر روی زنجیره پلیمری می‌نماید (شکل ۶) [۲]. پس از تماس با آب، پیوند آکرلیک و TBT آبکافت شده و قلع آزاد می‌شود (شکل ۷) [۲۶]. با توجه به اثرات سمی آزاد شدن ترکیبات قلع در پوشش‌های خود پالایش شونده و ممنوعیت استفاده از آنها، نسل جدیدی از پوشش‌ها به عنوان پوشش‌های خود پالایش شونده بدون قلع<sup>۱</sup> طراحی شدند که در آنها از زیست‌کش‌هایی نظیر اکسید مس و روی که دارای سمیت کمتر می‌باشند و آلودگی‌های زیست محیطی کمتری به جا می‌گذارند استفاده می‌شود [۲۷]. استفاده از رنگدانه‌هایی مانند ZnO و CuO<sub>2</sub> با خاصیت انحلال پذیری بالا در آب نسبت به سایر رنگدانه‌ها با انحلال پذیری پایین، موجب خاصیت صیقل بیشتر و در نتیجه نازک شدن لایه شستشو، کاهش مقاومت در برابر انتشار

<sup>1</sup> Free tin



## ۴- فناوری نانو در پوشش‌های ضدخزه

فناوری‌های نوین در زمینه نانو تاثیر به‌سزایی بر پوشش‌های ضدخزه داشته است و منجر به نوآوری‌هایی در این حوزه گردیده است. با فناوری نانو می‌توان به سطوحی هوشمند با مولکول‌های دستکاری شده رسید که غیرسمی بوده و خواص ضدخزه دارد. این فناوری در پوشش، خواصی از قبیل انرژی سطحی، هدایت الکتریکی، تخلخل، ترشوندگی، اصطحکاک، زبری، فعالیت شیمیایی و برهم‌کنش با میکروارگانیسم‌ها را کنترل نموده و به این صورت، قابلیت ارائه پوشش‌های ضدخزه با ویژگی‌های متمایزی از قبیل عدم سمیت و عدم تاثیر بر روی طیف وسیعی از موجودات دریایی، دوست‌دار محیط زیست با دوام بالا ایجاد می‌کند [۲۹]. صنعت پوشش امیدوار است که نانومواد از قبیل نانوذرات فلزی، نانو دی‌اکسید تیتانیم یا نانو دی‌اکسید سیلیکا، خواص پوشش مانند ضدآب، ضدخش، دوام و خواص ضد میکروبی را بهبود بخشند. نانوذرات بر خلاف زیست‌کش‌های قابل حل در آب، این مزیت را دارند که می‌توانند به طور مؤثرتری در بستر پوشش تثبیت شوند و خطر نشت و رهایش به محیط اطراف کمتر می‌شود و در نتیجه خطرات محیطی کمتری به وجود خواهد آمد. در هر حال ممکن است که صنعت پوشش یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کنندگان نانومواد در آینده باشد و پتانسیل افزایش تماس و مواجهه با این مواد نمی‌تواند نادیده گرفته شود [۳۰]. در ادامه خواص مواد نانو با خاصیت ضد میکروبی و ضدخزه به تفکیک ارائه شده‌اند.

## ۴-۱- نانو کامپوزیت بر پایه ذرات نقره

نانو کامپوزیت های فلزی/ پلیمری به دلیل کاربردهای ضد میکروبی توجه زیادی به خود جلب کرده اند [۳۱، ۳۲]. در این میان نقره در ابعاد نانو طیف گسترده‌ای از خواص ضد میکروبی را به نمایش گذاشته است که به علت فعالیت با سمیت کم نسبت به سلول‌های پستانداران مورد تایید آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده به عنوان یک ضد عفونی کننده مورد استفاده در بیمارستان‌ها و مراکز پزشکی می‌باشد [۳۳]. تاکنون سازوکار ضد میکروبی نانوذرات نقره به صورت واضح روشن نشده است، اما این تئوری پذیرفته شده است که اتصال نانوذرات نقره به سلول‌های میکروبی غشای آنها را تغییر می‌دهد و پس از نفوذ به سلول‌های میکروبی با حل شدن نانوذرات نقره، یون‌های  $Ag^+$  آزاد شده و منجر به آسیب DNA می‌شوند. نیترات نقره در محلول پلیمری به صورت شیمیایی یا با احیا به نانوذرات تبدیل می‌شود [۳۴]. صافی‌های پلی یورتان که با نانوذرات نقره پوشش داده شده اند به طور مؤثری باعث کاهش تعداد باکتری اکولا شده‌اند [۳۲] همچنین نانوذرات نقره با هدف ضد میکروبی در پلی آمیدها، پلی الکترولیت‌های چند لایه، الیاف شیشه و پلیمرهای دیگر نیز به کار برده شده است [۳۵].

کومار و همکارانش با قرار دادن نمک نقره در پوشش‌های روغنی رایج، فرمولاسیونی ساختند که حین عملیات پخت، توسط اکسایش، تولید رادیکال آزاد می‌کنند و رادیکال‌های آزاد نمک‌های نقره را کاهش می‌دهد. این پوشش‌ها روی سطوح مختلف مانند چوب، شیشه، پلی استایرن و پلی متاکریلات اعمال شد و جهت مبارزه با میکروارگانیسم خاصیت خوبی از خود نشان داده‌اند [۳۶]. نانو ذرات نقره می‌تواند طبق واکنش‌های ۱ و ۲ در

معرض هوا یا محلول آبی اکسیده شود و در محیط اسیدی یون نقره آزاد کند [۳۴].



سمیت نانو نقره را نمی‌توان تنها به کاتیون‌های نقره حل شده نسبت داد بلکه علاوه بر این، عامل دیگر در سمیت نقره تماس مستقیم نانونقره با سطح باکتری است [۳۷، ۳۸]. مشاهده شده است که در یک غلظت معادل، سمیت نانو نقره بیشتر از نمک‌های نقره است چرا که نقره رها شده می‌تواند با لیگاندهایی مانند کلرید، سولفید، فسفات و یا اسیدهای آلی در محیط آبی ترکیب شود. در نتیجه کاهش فعالیت و سمیت آنها موجب می‌شود [۳۴]. مطالعات گزارش شده حاکی از این است که اندازه، شکل، بار سطحی، پوشش سطحی، شیمی محلول و انحلال پذیری در سمیت نانو ذرات نقره تاثیر می‌گذارد [۳۴]. پوشش‌های حاوی یون‌های نقره در شرایط غوطه‌وری در آب به دلیل بالا بودن نرخ آزادسازی یون نقره اثرپذیری کوتاه مدت دارند و در مقابل پوشش‌های حاوی نقره فلزی می‌توانند مقدار زیادی یون نقره را ذخیره کنند و به تدریج رها کنند که در نهایت موجب اثرپذیری طولانی‌تر خواهد شد [۳۹]. یون نقره به عنوان عنصر واسطه عمل می‌کند که دارای اثرات بازدارندگی بر فتوسنتز در جلبک‌ها بوده و در غلظت‌های بالا مانع رشد جلبک‌ها و فیلم‌های زیستی می‌شود [۴۰]. نانوذرات نقره دارای اثرات سم‌شناسی محیطی هستند که سمیت به میزان استفاده از آنها بستگی دارد [۴۱]. همچنین این ذرات قادرند در سطح سلول باقی مانده و در نهایت سبب از هم گسیختگی سلول شوند. در مورد جلبک‌ها، نانوذرات نقره از غشاء پلاسمایی عبور کرده، وارد سیتوزول می‌شود و علاوه بر تخریب اندامک‌ها (مثل شبکه آندوپلاسمی) با DNA پیوند برقرار کرده و در کار آنزیم‌های فتوسنتز اختلال ایجاد می‌کند و در نهایت کلروفیل را کاهش داده که به دنبال آن وزن خشک، رشد، بقا و فتوسنتز نیز کاهش می‌یابد [۴۲]. نقره می‌تواند تعادل اکسید شدن جلبک‌ها را شکسته و سبب تحریک آنزیم‌های ضد اکسایشی (مثل GPX، SOD، APX) شود که در نهایت اثرات جلبک‌کشی را به همراه دارد [۴۳]. امروزه خرید افزودنی‌های چندمنظوره بر پایه نانوذرات نقره (نقره هوشمند) برای اضافه کردن به پوشش‌ها جهت مبارزه با میکروارگانیسم‌ها ممکن شده است و بعضاً محصولات تجاری در این خصوص توسعه یافته‌اند [۳۰].

<sup>1</sup> Glutathione peroxidase

<sup>2</sup> Superoxide dismutase

<sup>3</sup> Ascorbate peroxidase

۴-۲- نانوکامپوزیت بر پایه ذرات مس

مس یکی از قدیمی‌ترین آفت‌کش‌های مورد استفاده در کشاورزی است و نانومس خواص ضد میکروبی شبیه به نانو نقره دارد [۳۰]. سازوکارهای سمیت مس شامل تولید ROS<sup>۱</sup> است که می‌تواند منجر به آسیب بیشتر مولکول‌های زیستی، شامل DNA، پروتئین و لیپیدها شود که این به نوبه خود منجر به آسیب به غشا و اندامک‌های مختلف سلولی می‌شود. یکی از سازوکارهای سمیت مس که بیشترین بررسی روی آن صورت گرفته، مهار آنزیم‌ها و تغییرات رونویسی ژن در مسیر علامت الکتریکی حس بویایی ماهی می‌باشد. این امر باعث مطرح شدن این موضوع می‌شود، که هر تماس باعث ایجاد پاسخی زیستی از طریق سازوکاری متفاوت می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که تأثیرات نانومس صرفاً بواسطه انحلال آن ایجاد نمی‌شود [۴۴]. گزارش‌های اخیر نشان داده است که نانوذرات مس / کامپوزیت‌های پلیمری خواص ضد قارچ و ضد باکتری دارند [۳۰]. صنعت پوشش استفاده از نانومس را به عنوان افزودنی زیست‌کش در پوشش‌ها مورد استفاده قرار داده است. سمیت مس به شکل آن بستگی دارد. شکل‌های نانوذره‌ای (فلزات) سمیت کمتری نسبت به شکل‌های انحلال‌پذیر (یون‌ها) دارند. به علاوه نانوذرات مس نسبت به یون‌های مس بهتر حذف می‌شوند. سازوکار عمده حذف مس، تجمع و ته‌نشینی نانوذرات مس و یا ترسیب یون مس است [۳۰]. نانو مس در غلظت‌های کم (۶۰-۴۰ میکروگرم / میلی‌لیتر) باعث سمیت انواع موجودات زنده مانند جلبک‌ها، باکتری‌ها، سخت‌پوستان و ماهی‌ها می‌شود [۴۵]. نانوذرات مس به گروه عاملی اکریلیک متصل می‌شود در نتیجه، به بخشی جدایی‌ناپذیر از زنجیره اصلی پلیمر تبدیل می‌شود. آزمایشات زیستی نشان می‌دهد که کامپوزیت نانوذرات مس / پلیمر فعالیت ضد میکروبی شبیه به پوشش‌های متداول مکان‌های زیستی بر پایه مس دارند [۴۶]. با این حال، این سیستم‌ها به دلیل کنترل ضعیف در شسته شدن ذرات مس، بهینه‌سازی نشده‌اند. این نکته با توجه به رو به رشد بودن مقدار فلزات سمی، به ویژه مس، در محیط زیست دریایی بسیار مهم است [۴۷]. استفاده از اکسید مس با خاصیت کاتالیزورنوری در پوشش‌های ضدخزه تجاری رایج است، گرچه سمیت این ترکیبات کم است، اما برای برخی از ماهی‌ها به شدت سمی است و استفاده زیاد و بلند مدت آن موجب آلودگی دائمی محیط زیست دریا می‌شود [۴۸، ۴۹]. استفاده از افزودنی‌های نانو با خاصیت فتوشیمیایی در پوشش‌های ضدخزه حاوی اکسید مس موجب کاهش مقدار اکسید مس و در نهایت کاهش سمیت پوشش می‌شود [۴۸].

۴-۳- نانوکامپوزیت بر پایه ذرات دی‌اکسید تیتانیم

دی‌اکسید تیتانیم با خاصیت کاتالیزورنوری جهت رفع آلودگی و خالص‌سازی آب به دلیل پایداری بالا، حساسیت به نور و فعالیت ضد میکروبی به صورت

پودر و فیلم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۵۲-۵۰]. TiO<sub>2</sub> یک نیمه‌رساناست که بعد از برهم‌کنش با کوانتوم نور فعال شده و منجر به اثر اکسایش یا کاهش می‌شود که به دلیل رادیکال‌های هیدروکسیل، هیدروژن پراکساید و آنیون‌های سوپر اکسید روی می‌دهد. این گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر، با آسیب رساندن به ساختار سلول‌های میکروبی یا تغییر بیوشیمی، موجب تخریب آنها می‌شوند. نهایتاً ساختار آلی از طریق اکسیدشدن به دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند [۵۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که هیدروژن پر اکساید در آب به سرعت تجزیه می‌شود در نتیجه به عنوان یک عامل ضدخزه دوست‌دار محیط زیست محسوب می‌شود [۵۴]. علاوه بر شدت منابع فرابنفش عواملی مانند کاهش اندازه‌ی ذرات که نتیجه‌ی آن افزایش نسبت سطح به حجم است و اصلاح کردن سطح TiO<sub>2</sub> با روش‌هایی مانند استفاده از دوپنت‌های<sup>۲</sup> فلزی که خود موجب کاهش نو ترکیبی الکترون و حفره<sup>۳</sup> می‌شود فعالیت کاتالیزورنوری را افزایش می‌دهد [۵۵]. دی‌اکسید تیتانیم توانایی کشتن محدوده وسیعی از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی، قارچ‌های رشته‌ای و تک‌سلولی و جلبک‌ها را دارد [۵۰]. بیش از ۱۱۰۰ مقاله از خاصیت فوتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> وجود دارد که برخی از آن‌ها به خاصیت گندزدایی TiO<sub>2</sub> اشاره دارد [۵۰]. در جدول ۱ نمونه‌ای از پژوهش‌های انجام شده و اثر دی‌اکسید تیتانیم بر روی جلبک آورده شده است.

جدول ۱- برخی از پژوهش‌های انجام شده در خصوص اثر دی‌اکسید تیتانیم بر روی خز و جلبک.

مرجع	کاتالیست	گونه جلبک
[۵۶]	TiO <sub>2</sub> -Pt	Chlorella vulgaris
[۵۷]	TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده با بتون	Oedogonium sp
[۵۸]	TiO <sub>2</sub> آنازات تحت تابش نور فلورسنت	Chroococcus sp
[۵۹]	TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده بر روی گلاسیب	Melosira sp
[۶۰]	-TiO <sub>2</sub> پوشش داده شده بر روی گلاسیب	Clodophara sp
[۶۱]	Ag-TiO <sub>2</sub>	Amphidnium corderae
[۶۱]	Ag-TiO <sub>2</sub>	Tetraselmis suecica
[۶۲]	TiO <sub>2</sub>	P. subcapitata
[۶۳]	TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> تحت تابش نور UV	S. dimorphus

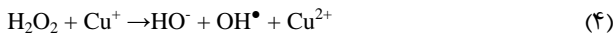
<sup>2</sup> Dopant

<sup>۳</sup> این مفهوم در نیمه‌هادی‌ها عدم وجود الکترون در لایه ظرفیت را نشان می‌دهد.

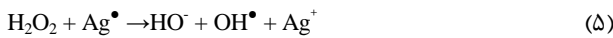
<sup>1</sup> Reactive oxygen species



در فرآیندهای ایجاد خاصیت ضدخزه توسط دی اکسیدتیتانیم، تولید  $\text{OH}^\bullet$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  نقش به‌سزایی در اکسایش دارد در حالی که،  $\text{OH}^\bullet$  عمر کوتاهی دارد و احتمالاً بیشتر از ۱ میکرومتر از سطح  $\text{TiO}_2$  به خصوص در حضور مواد آلی منتشر نمی‌شود ولی  $\text{H}_2\text{O}_2$  با فواصل بیشتر خاصیت اکسیدکنندگی دارند. همچنین  $\text{OH}^\bullet$  از کاهش  $\text{H}_2\text{O}_2$  در حضور یون‌های فلزاتی مانند  $\text{Ag}$  و  $\text{Cu}$  تولید می‌شوند بنابراین در مورد ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  یون مس علاوه بر تخریب DNA و غشای سلولی با تولید ROS موجب مرگ سلول می‌شود (واکنش‌های ۳ و ۴) [۵۰].



و در ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{Ag}$  یون نقره علاوه بر داشتن خواص ضدباکتری در تولید ROS نقش ایفا می‌کند (واکنش ۵) [۵۰].

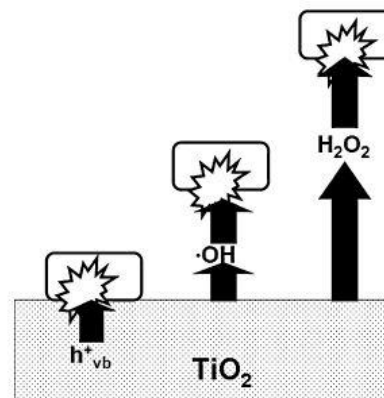


جفت کردن  $\text{TiO}_2$  با فلزات نجیب موجب افزایش اثر ضدجلبک و خزه می‌شود [۷۴]. هم چنین فیلم‌های نقره-تیتانیا و نانوکامپوزیت‌های طلا با دی اکسیدتیتانیم به دام افتاده به عنوان سامانه‌های ضد میکروبی توجهات زیادی را به خود معطوف کرده اند [۵۲]. به عنوان مثال وارد کردن نانوذرات نقره در کنار دی اکسید تیتانیم دو عملکرد دارد، نانوذرات ضد میکروب هستند و همچنین به عنوان یک تشدیدکننده کاتالیزورنوری عمل می‌کنند. افزایش عملکرد کاتالیزورنوری به دلیل افزایش در ظرفیت جذب در ناحیه ی مرئی توسط نانوذرات نقره و نقش آنها به عنوان تله‌انداز الکترون که جدایش بار الکترون‌ها و حفره‌های القای نوری شده را افزایش می‌دهد [۷۵-۷۷]. در نتیجه استفاده از نقره دوپ شده با دی اکسیدتیتانیم موجب افزایش خاصیت ضدباکتری چه در حضور نور و چه در تاریکی می‌شود [۳۵]. هم چنین سیستم پوششی ضدخزه حاوی  $\text{Ag}^+\text{-TiO}_2$  بر خلاف سیستم‌های رایج ضدخزه مانند پوشش‌های خود پالیش‌شونده، سازگار با محیط زیست می‌باشد و در مکان‌هایی که غیرسمی بودن اهمیت دارد مانند مکان‌های باستان‌شناسی در زیر دریا به عنوان یک گزینه خوب مطرح شده است [۷۸]. بر اساس نتایج مطالعات اخیر، ۳۵٪ از تولید نانونقره و ۲۵٪ از تولید دی اکسید تیتانیم در اروپا در صنعت پوشش و پوشش استفاده می‌شود، که این بخش را تبدیل به اولین مصرف‌کننده نهایی نانونقره و دومین مصرف‌کننده نهایی نانو دی اکسید تیتانیم می‌کند [۳۰، ۷۹].

#### ۴-۴- نانوکامپوزیت بر پایه ذرات اکسیدروی

نانوذرات اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) هم می‌توانند به عنوان کاتالیزورنوری و از بین برنده رسوبات زیستی به کار روند و بعضاً می‌توانند به پوشش‌های ضد میکروبی مستقیماً اضافه شوند. سازوکار ضد میکروبی نانوذرات اکسید روی کاملاً شناخته شده نیست، اما گمان می‌رود که در طی فرآیند

روش‌هایی مانند سل-ژل و رسوب دهی بخار به صورت شیمیایی<sup>۱</sup> برای تشکیل فیلم‌های نازک حاوی  $\text{TiO}_2$ ، در سامانه‌های خود تمیزشونده و خود استرلیزه شونده مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶۴]. پراکنده شدن نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  در بستر پلیمری نقش مهمی در فعالیت کاتالیزورنوری در نتیجه خاصیت ضدخزه آن دارد چرا که به هم پیوستن نانوذرات موجب پخش شدن نور و کاهش خاصیت کاتالیزورنوری می‌شود [۶۵]. زمانی که فیلم نازکی از  $\text{TiO}_2$  تحت تابش UV قرار می‌گیرد زاویه تماس با آب به تدریج کاهش می‌یابد و در نهایت، تقریباً صفر می‌شود اما در تاریکی زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند [۶۶] و از سوی دیگر خاصیت آب‌دوستی به دفع چربی و رسوبات زیستی کمک می‌کند [۶۷]. همچنین تحقیقات نشان داده است که تحت تابش UV با شدت نسبتاً کم، ROS در آب با افزایش غلظت نانو  $\text{TiO}_2$  افزایش یافته است [۶۸]. سازوکاری سه مرحله‌ای برای تخریب میکروارگانیسم‌ها در حضور  $\text{TiO}_2$  پیشنهاد شده است که این سازوکار شامل: (۱) ایجاد نقص در غشای خارجی توسط گونه‌های اکسیژن فعال تولید شده توسط کاتالیزورنوری (۲) تخریب غشای سیتوپلاسمی به علت مرگ سلول و (۳) تجزیه سلول‌های مرده می‌باشد [۶۹]. در تحقیقات صورت گرفته توسط ماتسو و همکارانش مشاهده گردید که اثرات کاتالیزورنوری نانوذرات دی اکسیدتیتانیم بر روی پلاکتون‌های دریایی موجب مرگ آنها شده است [۷۰]. در پژوهش دیگر مهار رشد جلبک *P. Subcapitata* در حضور  $\text{TiO}_2$  با غلظت‌ها و اندازه ذرات مختلف با ۷۲ ساعت تابش توسط جی و همکارانش گزارش شده است [۷۱]. حل شدن یون‌های فلزی ناشی از نانوذرات در آب ایجاد سمیت می‌کنند اما در مورد آزاد شدن یون  $\text{Ti}^{4+}$  ناشی از  $\text{TiO}_2$  اطلاعاتی موجود نیست بنابراین عوامل مؤثر در از بین بردن جلبک شامل در دسترس بودن نور، اندازه ذرات، و فعالیت نوری می‌باشد [۷۲]. در محیط‌های آبی رادیکال‌های هیدروکسیل فعال می‌توانند با واکنش  $\text{H}_2\text{O}$  یا  $\text{OH}^\bullet$  جذب شده در سطح  $\text{TiO}_2$  با حفره روی دهد که می‌تواند سبب اکسایش ترکیبات آلی را شود. اکسایش مستقیم از طریق حفره، زمانی اتفاق می‌افتد که سلول به طور مستقیم با کاتالیزور در تماس باشد (شکل ۹) [۷۳].



شکل ۹- از بین بردن سلول زنده توسط دی اکسید تیتانیم از طریق تماس مستقیم و ROS [۷۳].

<sup>1</sup> Chemical Vapor Deposition

## ۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله سعی شد تا راهکارهای مقابله با رسوب‌های زیستی مرتبط با صنعت پوشش و پوشش بررسی شود. با توجه به اهمیت روزافزون فناوری نانو در صنایع مختلف از جمله صنعت پوشش، توجه بیشتری به انواع نانومواد و سازوکارهای مبارزه با جلبک و توسعه پوشش‌های نوین ضد جلبک مورد نیاز است. استفاده از نانوذرات، مانند نقره، مس، روی، به عنوان مواد افزودنی در پوشش‌ها جهت افزایش مقاومت در برابر رشد فیلم زیستی و مقاومت فیزیکی و شیمیایی رشد روزافزونی دارد. با این حال هنوز، هیچ تضمینی برای مزایای ارائه شده، استفاده از نانومواد مانند آب‌گریزی، در برابر خراش، بهبود دوام و پیشگیری از رشد زیستی در یک چشم انداز بلند مدت وجود ندارد. مسایلی مانند سسته شدن نانوذرات نقره و قیمت بالای آن و یا تخریب بسترها به واسطه عملکرد کاتالیزور نوری نانو دی‌اکسیدتیتانیوم مثال‌هایی از مسایل حل نشده در این حوزه می‌باشند. امید است با پژوهش‌های بیشتر، مسیر استفاده از نانومواد به عنوان راهکاری دوست‌دار محیط زیست و اقتصادی در صنعت هموارتر گردد.

## ۶- تقدیر و تشکر

این مقاله بخشی از فاز اول تحقیقاتی پروژه‌ای تحت عنوان "به‌کارگیری مواد و مصالح و روش‌های نوین در احداث و بهره‌برداری آب‌نماها به منظور جلوگیری از لجن‌گرفتگی" می‌باشد که با حمایت مالی مرکز مطالعات و برنامه‌ریزی شهر تهران در قالب طرح تحقیقاتی برون دانشگاهی و با شماره قرارداد: ۱۰۹۳۱۱۴/۱۳۷ انجام گرفته است.

کاتالیزور نوری شدن، پراکسید هیدروژن تولید می‌شود. نانوذرات ZnO همچنین توسط آسیب به غشای سلولی و تجمع درون سلولی از رشد میکروبی جلوگیری می‌کنند [۳۶].

سمیت نانو ساختار اکسید روی به دلیل انحلال آن و انتشار یون‌های روی در آب که برای موجودات آبی به شدت سمی هستند (به عنوان مثال جلبک‌ها، سخت‌پوستان، ماهی، مژه‌داران و باکتری‌ها)، می‌باشد. سمیت شکل انحلال‌پذیر اکسید روی (یون روی) از حالت فلزی نانونقره و نانو مس بسیار بیشتر می‌باشد [۸۰، ۸۱].

## ۴-۵- نانوکامپوزیت بر پایه ذرات دی‌اکسید سیلیکا

نانوذرات اکسید سیلیکا می‌توانند به طور طبیعی در دو شکل بی‌شکل و یا بلوری وجود داشته باشند. در بیشتر کاربردها نوع بی‌شکل مورد استفاده قرار می‌گیرد. گفته می‌شود استفاده از دی‌اکسید سیلیکا در شکل بی‌شکل آن در مقابل شکل بلوری آن ایمن‌تر است. برخلاف دیگر نانوذرات مهندسی شده، سیلیکا با دیگر ذرات تجمع نمی‌کند (اگلومره نمی‌شود) و بنابراین به راحتی از فاز آبی جدا نمی‌شود. نانوذرات دی‌اکسید سیلیکا در محافظت از چوب (آب‌گریزی) و در کاربردهای پوشش‌دهی به طور گسترده استفاده می‌شود [۳۰]. در تحقیق انجام شده توسط میلینگ و همکارانش با استفاده از نانو ذرات  $SiO_2$  در رزین اکریلیک، کاهش انرژی سطحی و مدول الاستیک مشاهده شد که در نتیجه منجر به کاهش چسبندگی فیلم زیستی به سطح پوشش شده بود [۸۱].

## ۷- مراجع

1. S. Dobretsov, H. U. Dahms, P.Y. Qian, "Inhibition of biofouling by marine microorganisms and their metabolites", *Biofouling*, 22, 43-54, 2006.
2. D. M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, "Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings", *Progress in Organic Coatings*, 50, 75-104, 2004.
3. U. Khan, N. Benabderrazik, A. J. Bourdelais, D. G. Baden, K. Rein, P. R. Gardinali, L. Arroyo, K. E. O'Shea, "UV and Solar  $TiO_2$  Photocatalysis of Brevetoxins (PbTx)", *Toxicon*, 55 (5), 1008-1016, 2010.
4. W. De Mynck, A. Maury Ramirez, N. De Belie, W. Verstraete, "Evaluation of strategies to prevent algal fouling on white architectural and cellular concrete", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63, 679-689, 2009.
5. M. Nydén, C Fant, "Method and use of nanoparticles to bind biocides in paints", US 7311766 B2, 2007.
6. T. J. Smayda, "Harmful algal bloom communities in scottish coastal waters: relationship to fish farming and regional comparisons - a review", Technical report, Scottish Executive Environment Group, paper 2006/3, 1-224, 2006.
7. P. Cowie, M. Smith, F. Hannah, M. Cowling, T. Hodgkeiss, "The prevention of microfouling and macrofouling on hydrogels impregnated with either Arquad 2C-75® or benzalkonium chloride", 22, 195-207, 2006.
8. L. D. Chambers, K. R. Stokes, F. C. Walsh, R. J. K. Wood, "Modern approaches to marine antifouling coatings", *Surface & Coat. Technol.*, 201, 3642-3652, 2006.
9. C. M. Magin, S. P. Cooper and A. B. Brennan, "Non-toxic antifouling strategies review" *materialstoday*, 13, 36-44, 2010.
10. R. F. Brady Jr, I. L. Singer, "Mechanical factors favoring release from fouling release coatings", *Biofouling*, 15 (1-3), 73-81, 2000.
11. R. F. Brady, C. L. Aronson, "Elastomeric fluorinated polyurethane coatings for nontoxic fouling control", *Biofouling*, 19, 59-62, 2003.
12. K. Truby, C. Wood, J. Stein, J. Cella, J. Carpenter, C. Kavanagh, G. Swain, D. Wiebe, D. Lapota, A. Meyer, E. Holm, D. Wendt, C. Smith, J. Montemarano, "Evaluation of the performance enhancement of silicone biofouling-release coatings by oil incorporation", *Biofouling*, 15(1-3), 141-150, 2000.
13. D. E. Wendt, G. L. Kowalke, J. Kim, I. L. Singer, "Factors that influence elastomeric coating performance: the effect of coating thickness on basal plate morphology, growth and critical removal stress of the barnacle *Balanus amphitrite*", *Biofouling*, 22 (1), 1-9, 2006.
14. S. Krishnan, N. Wang, C. K. Ober, J. A. Finlay, M. E. Callow, J. A. Callow, A. Hexemer, K. E. Sohn, E. J. Kramer, D. A. Fischer, "Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated and hydrophilic

- pegylated block copolymer surfaces: attachment strength of the diatom navicula and the green alga ulva", *Biomacromolecules*, 7, 1449-1462, **2006**.
15. M. K. Chaudhury, J. A. Finlay, J. Y. Chung, M. E. Callow, H. A. Callow, "The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly (dimethylsiloxane) (PDMS) model networks", *Biofouling*, 21 (1), 41–48, **2005**.
  16. S. Sommer, A. Ekin, D. C. Webster, S. J. Stafslien, J. Daniels, J. Lyndsi, J. VanderWal, S. E. M. Thompson, M. E. Callow, J. A. Callow, "A preliminary study on the properties and fouling release performance of siloxane–polyurethane coatings prepared from poly (dimethylsiloxane) (PDMS), macromers" *Biofouling*, 26, 961–972, **2010**.
  17. M. Kobayashi, Y. Terayama, H. Yamaguchi, M. Terada, D. Murakami, K. Ishihara, A. Takahara, "Wettability and Antifouling Behavior on the Surfaces of Superhydrophilic Polymer Brushes", *Langmuir*, 28, 7212–7222, **2012**.
  18. L. M. Hamming, P. P. B. Messersmith, "Fouling resistant biomimetic poly (ethylene glycol) based grafted polymer coatings", *Material Matters*, 3, 52-58, **2008**.
  19. E. Almeida, et al., "Marine paints: The particular case of antifouling paints", *Prog. Org. Coat.*, 59, 20-22, **2007**.
  20. H. Singer, S. Müller, C. Tixier, L. Pillonel, "Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments", *Environ. Sci. Technol.*, 36 (23), 4998–5004, **2002**.
  21. E. B. Kjaer, "Bioactive materials for antifouling coatings", progress in organic coating, 20, 339-352, **1992**.
  22. G. R. Weisman, D. C. Sundberg, R. A. Cimini, M. G. Brown, B.R. Beno, T. T. Eighmy, "Controlled release antifouling coatings. i. approaches for controlled release of 2, 4-dinitrophenolate and benzoate into seawater", *Biofouling*, 6, 123-146, **1992**.
  23. C. A. Giudice, B. Del Amo, V. J. D. Rascio, O. Sindoni, "Composition and dissolution rate of antifouling paint binders (soluble type) during their immersion in artificial sea water", *J. Coat. Technol.*, 58, 45-50, **1985**.
  24. N. Bellotti, C. Deya, B. Amo, R. Romagnoli, "Antifouling Paints with Zinc Tannate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3386–3390, **2010**.
  25. F. Marson, "Anti-fouling paints. I. Theoretical approach to leaching of soluble pigments from insoluble paint vehicles", *J. Appli. Chem.*, 19, 93-99, **1969**.
  26. J. R. Beveridge, E. M. Riseman, "How easy is matching 2D line models using local search?", *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 19, 564-579, **1997**.
  27. U. Gerigk, U. Schneider, U. Stewen, "The present status of TBT copolymer antifouling paints versus TBT-free technology", *Prepr Ext Abstr ACS Natl Meet*, 38, 91-94, **1998**.
  28. S. Olsen, D. Yebra, T. Schandel, "A self-polishing antifouling paint composition comprising solid particles of entrapped or encapsulated rosin constituents", Patent WO 2013034158 A1, **2013**.
  29. L. D. Chambers, "Modern proaches to Marine Anti-fouling Coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 201, 3642-3652, **2006**.
  30. J. P. Kaiser, S. Zuin, P. Wick, "Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion", *Sci. Total. Environ*, 442, 282–289, **2013**.
  31. M. Raffi, F. Hussain, T. M. Bhatti, J. I. Akhter, A. Hameed, M. M. Hasan, "Antibacterial characterization of silver nanoparticles against *e. coli* ATCC-15224", *J. Mater. Sci. Technol.*, 24, 192-196, **2008**.
  32. H. Deka, N. Karak, R. D. Kalita, A. K. Buragohain, "Bio-based thermostable, biodegradable and biocompatible hyperbranched polyurethane/Ag nanocomposites with antimicrobial activity", *Polym. Degradation Stability*, 95, 1509-1517, **2010**.
  33. S. K. Das, M. M. R. Khan, R. D. Paranthamon, A. K. Laffir, G. Sekaran, "Nano-silica fabricated with silver nanoparticles: antifouling adsorbent for efficient dye removal, effective water disinfection and biofouling control", *Nanoscale*, 5, 5549-5560, **2013**.
  34. Z. Xiu, Q. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin, P. J. J. Alvarez, "Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles", *Nano Lett.*, 12, 4271–4275, **2012**.
  35. I. Banerjee, R. C. Pangule, R. S. Kane, "Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms", *Adv. Mater.*, 23, 690–718, **2011**.
  36. A. Kumar, P. Kumar Vemula, P. M. Ajayan, G. John, "Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil", *Nature Mater.*, 7, 236-241, **2008**.
  37. A. Georgios, O. U. Sotiri, E. Sotiris, S. Pratsini, "Antibacterial activity of nanosilver ions and particles" *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5649–5654, **2010**.
  38. J. Prakash, P. Kumar, R. A. Harris, C. Swart, J. H. Neethlin, "Synthesis, characterization and multifunctional properties of plasmonic Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposites", *Nanotechnology*, 24, 5309, **2013**.
  39. M. Z. Kassaei, A. Akhavan, N. Sheikh, A. Sodagar, "Antibacterial effects of a new dental acrylic resin containing silver nanoparticles", *J. Appli. Polym. Sci.*, 110, 1699–1703, **2008**.
  40. E. Navarro, F. Piccapietra, B. Wanger, F. Marconi, R. Kaegi, N. Odzak, L. Sigg, R. Behra, "Toxicity of silver nanoparticles to *Chlamydomonas reinhardtii*", *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8959-8964, **2008**.
  41. K. Hund-Rinke, M. Simon, "Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) on algae and daphnids (8pp)", *Environ. Sci. Pollution Res.*, 13, 225-232, **2006**.
  42. P. Cole, 2008. "Nanoparticles in natural aquatic environments: a physical, chemical and ecotoxicological of cerium dioxide and silver. postgraduate research conference proceedings: water-how need drives research underpins solutions to world-wide problems", July 20th-25th, Birmingham, UK, **2008**.
  43. J. Ivanova, T. Toncheva-Panova, G. Chernev, B. Samuneva, "Effect of Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> containing hybrid nanomatrixes on the green algae *Chlorella keissleri*", *Plant Physiology*, 34, 339-346, **2008**.
  44. L. Kiaune, N. Singhasemanon, "Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity", *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 213, 1-26, **2011**.
  45. R. J. Griffitt, J. Luo, J. Gao, J. C. Bonzongo, D. S. Barber, "Effects of particle composition and species on toxicity of metallic nanomaterials in aquatic organisms", *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 1972–1978, **2008**.
  46. K. C. Anyaogu, A. V. Fedorov, D. C. Neckers, "Synthesis, characterization, and antifouling potential of functionalized copper nanoparticles", *Langmuir*, 24, 4340-4346, **2008**.
  47. J. Rawat, S. Ray, P. Rao, N. V. Choudary, "Recent developments of nanomaterial doped paints for the minimization of biofouling in submerged structures", *Mater. Sci. Forum.*, 657, 75-82, **2010**.
  48. X. Zhao, W. Fan, J. Duan, B. Hou, "Studies on nano-additive for the substitution of hazardous chemical substances in antifouling coatings for the protection of ship hulls", *Pak. J. Pharm. Sci.*, 27, 1117-1122, **2014**.
  49. M. Hara, T. Kondo, M. Komoda, S. Ikeda, K. Shinohara, A. Tanaka, "Cu<sub>2</sub>O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation", *Chem. Commun.*, 7/07440I, 537-538, **1998**.
  50. H. A. Foster, I. B. Ditta, S. Varghese, A. Steele, "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide:

- spectrum and mechanism of antimicrobial activity", *Appl. Microbiol Biotechnol. Soc.*, 90, 1847–1868, **2011**.
51. A Mo, J. Liao, W. Xu, S. Xian, Y. Li, S. Bai "Preparation and antibacterial effect of silver hydroxyapatite/ titania nanocomposite thin film on titanium", *Appl. Surf. Sci.*, 255, 435–438, **2008**.
  52. H. Li, Z. Bian, J. Zhu, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, "Mesoporous Au/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity", *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 4538–4539, **2007**.
  53. ع. مثمري، ح. مثمري، ح. بهرامی، "کنترل رشد خزه بر بدنه کشتی‌ها با استفاده از پوشش‌های جدید ضدخزه"، *نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای پوشش*، شماره ۳، ۵۳–۶۶، **۱۳۹۲**.
  54. N. Perkas, A. Lipovsky, G. Amirian, Y. Nitzan, A. Gedanken, "Biocidal properties of TiO<sub>2</sub> powder modified with Ag nanoparticles", *J. Mater. Chem. B*, 1, 5309-5315, **2013**.
  55. M. Pelaeza, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. Anthony Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications", *Applied Catalysis B: Environmental*, 125, 331–349, **2012**.
  56. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders", *FEMS Microbiol Lett.*, 29, 211–214, **1985**.
  57. C. A. Linkous, G. J. Locuson, D. V. Ouellette, A.J. Slattery, DK, L. A. Smith, "Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and cocatalyst modifications", *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4754–4758, **2000**.
  58. J. Hong, H. Ma, M. Otaki, "Controlling algal growth in photodependent decolorant sludge by photocatalysis", *J. Biosci. Bioeng.*, 6, 592–597, **2005**.
  59. S. C. Kim, D. K. Lee, "Inactivation of algal blooms in eutrophic water of drinking water supplies with the photocatalysis of TiO<sub>2</sub> thin film on hollow glass beads", *Wat. Sci. Technol.*, 52, 145–152, **2005**.
  60. J. R. Peller, R. L. Whitman, S. Griffith, P. Harris, C. Peller, J. Scalzitti, "TiO<sub>2</sub> as a photo catalyst for control of the aquatic invasive alga, *Cladophora*, under natural and artificial light", *J. Photochem Photobiol, A*, 186, 212–217, **2007**.
  61. V. Rodriguez-Gonzalez, S. O. Alfaro, L. M. Torres-Martanez, S. H. Cho, S. W. Lee, "Silver-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis and harmful algae bloom UV-photoelimination", *Appl. Catal., B*, 98, 229–234, **2010**.
  62. M. Lin, Y. Hsiang Tseng, C. Huang, "Interactions between nano-TiO<sub>2</sub> particles and algal cells at moderate particle concentration", *Frontiers*, 9, 242–257, **2015**.
  63. R. Dineshkumar, A. Paul, M. Gangopadhyay, N. D. Pradeep Singh, R. Sen, "Smart and reusable biopolymer nanocomposite for simultaneous microalgal biomass harvesting and disruption: integrated downstream processing for a sustainable biorefinery", *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**.
  64. J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, 379, 7-14, **2000**.
  65. K. Yoshioka, T. Okuda, H. Fujii, Y. Kamimoto, H. Kamiya "Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation in silicate thin coating films on photocatalytic behavior for antifouling materials", *Adv. Powder Technol.*, 24, 886–890, **2013**.
  66. M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, "The effect of SiO<sub>2</sub> addition in super-hydrophilic property of TiO<sub>2</sub> photocatalyst", *J. Mater. Sci.*, 34, 2569–2574, **1999**.
  67. L. Sikong, K. Kooptarnond, S. Niyomwas, "Photoactivity and hydrophilic property of SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> co-doped TiO<sub>2</sub> nano-composite thin films, Songklanakarin", *J. Sci. Technol.*, 32, 413-418, **2010**.
  68. O. Hoegh-Guldberg, J. F. Bruno, "The impact of climate change on the world's marine ecosystems", *Sci. (Washington D C)*, 328, 1523–1528, **2010**.
  69. T. Martinez, A. Bertron, G. Escadeillas, E. Ringot, "Algal growth inhibition on cement mortar: Efficiency of water repellent and photocatalytic treatments under UV/VIS illumination", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 89, 115-125, **2014**.
  70. S. Matsuo, Y. Anraku, S. Yamada, T. Honjo, T. Matsuo, H. Wakita, "Effects of photocatalytic reactions on marine plankton: titanium dioxide powder as catalyst on the body surface". *J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst Environ. Eng.*, 36(7), 1419-1425, **2001**.
  71. J. Ji, Z. Long, D. Lin, "Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella sp*", *Chem. Eng. J.*, 170, 525–530, **2011**.
  72. D. M. Metzler, A. Erdem, Y. H. Tseng, C. P. Huang, "Responses of algal cells to engineered nanoparticles measured as algal cell population, chlorophyll a, and lipid peroxidation: effect of particle size and type", *J. Nanotechnology*, 237284, 1-12, **2012**.
  73. Y. Shi-ying, C. You-yuan, Z. Jian-guo, C. Ying-jie, "Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by surface fluorination in degradation of organic cationic compound", *J. Environ. Sci.*, 19, 86–89, **2007**.
  74. T. Ochiai, T. Fukuda, K. Nakata, T. Murakami, D. A. Tryk, Y. Koide, A. Fujishima, "Photocatalytic inactivation and removal of algae with TiO<sub>2</sub>-coated materials", *J. Appl. Electrochem*, 40, 1737–1742, **2010**.
  75. D. Kong, J. Ziang, Yie Tan, F. Yang, J. Zeng, X. Zhang, "Electrodeposited Ag nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanorods for enhanced UV visible light photoreduction CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub>", *Appl. Surf. Sci.*, 277, 105–110, **2013**.
  76. Z. Jing, Z. Yaping, Y. Lianqing, Z. Xiaoliang, W. Wenxin "Preparation of Ag-modified nano-titanium and their photocatalytic activity", *Rare. Metals*, 30, 267-270, **2011**.
  77. D. S. Lee, Y. W. Chen, "Nano Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity", *J. the Taiwan Institute of Chem. Eng.*, 45, 705–712, **2014**.
  78. S. A. Ruffolo, A. Macchia, M. F. La Russa, L. Mazza, C. Urzì, F. De Leo, M. Barberio, G. M. Crisci, "Marine antifouling for underwater archaeological sites: TiO<sub>2</sub> and ag-doped TiO<sub>2</sub>", *International Journal of Photoenergy*, 2013, 1-6, **2013**.
  79. C. Linkous, G. Carter, D. Locuson, A. Ouellette, D. Slattery, L. Smitha, "Photocatalytic inhibition of algae growth using TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, and cocatalyst modifications", *Environ. Sci. Technol*, 34, 4754-4758, **2000**.
  80. Z. Zhang, J. MacMullen, HN. Dhakal, "Biofouling resistance of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticulate silane/siloxane exterior facade treatments", *Build Environ*, 59, 47–55, **2012**.
  81. C. MeiLing, QU. YuanYuan, Y. Li, G. Hong, "Structures and antifouling properties of low surface energy non-toxic antifouling coatings modified by nano-SiO<sub>2</sub> powder", *Sci China Ser B-Chem*, 51, 848-852, **2008**.