

# خصوصیات، مکانیسم عملکرد و کاربردهای رس

پروانه نارچین، الیاس افرا

دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

## چکیده

آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله فرآورده‌های مصرفی مورد مصرف جهت کشتن و یا ممانعت از رشد میکروارگانیسم‌ها هستند، که مصرف بیش از حد و استفاده نادرست از آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به افزایش مداوم در تعداد بیماری‌های عفونی در نتیجه باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها شده است. از جمله استراتژی‌های به کار گرفته شده جهت مقابله با این مشکل، ترکیب سنتی و ثانویه داروها در تحقیقات به‌عنوان عوامل ضد میکروبی مؤثر، کم‌خطر و ارزان می‌باشد. رس‌ها موادی طبیعی با ساختار لایه‌ای و سطح ویژه بالا می‌باشند که با توجه به ویژگی توان بالا در مبادله یونی، مصرف آن‌ها در زمینه‌ها مختلف، اعم از پزشکی در حال افزایش است. علاوه بر این، ساختار چندلایه در این مواد باعث ممانعت از عبور گازها می‌شود که خود در صنعت بسته‌بندی ویژگی جالب توجه‌ای می‌باشد. همچنین در تحقیقات مختلف نشان داده شده است که برخی از رس‌ها به‌طور بالفعل دارای خواص ضد میکروبی علیه تعدادی از میکروارگانیسم‌ها، به‌ویژه باکتری‌های گرم مثبت نظیر S. aureus می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: نانورس، پزشکی، صنعت بسته‌بندی، کامپوزیت‌ها

parynaan1369@yahoo.com

## ۱- مقدمه

کاربردهای ضدباکتری موضعی استفاده می‌شوند شامل تولیدات گیاهی، روغن‌های عصاره‌ای، نقره کلونیدی، ورس‌ها می‌باشند (بارنس و همکاران، ۲۰۰۸؛ مارامبی و جونز و همکاران، ۲۰۱۰؛ مایناردی، ۲۰۰۹).

## ۲ ساختار و انواع رس‌ها

رس‌ها موادی طبیعی می‌باشند که از ذرات ریزدانه (زیر ۲ میکرون) متشکل از ورق‌های سیلیکات با بار منفی که معمولاً به‌عنوان لایه‌های نازک سیلیکات اشاره می‌شوند، ساخته شده‌اند. به‌منظور تعادل باری، سطح رس با بار منفی به‌طور آزادانه با کاتیون‌های بار مثبت یا تولیدات محیطی در حال مبادله بار می‌باشد (نسه و شولز، ۲۰۰۴). لایه‌های سیلیکاتی که معمولاً در فرآورده‌های دارویی استفاده می‌شوند شامل smectite, palygorskite, saponite, و hectorite کف دریا، کائولینیت، و تالک، مونت موریلونیت، می‌باشند، که رس‌های خانواده smectite بیشترین گستره مصرف را دارند (کارترو و پزو، ۲۰۰۹). مونت‌موریلونیت یک رس معدنی شامل لایه‌های سیلیکاتی است. ساختار شیمیایی آن از دو برگه چهارضلعی سیلیکا ساندویچی به‌هم جوش خورده، یک صفحه هشت وجهی لبه مشترک یا آلومینیوم یا هیدروکسید منیزیم و یک منطقه درون لایه‌ای شامل  $Ca^{2+}$  یا  $Na^{+}$  تشکیل شده است که در شکل ۱ نشان داده شده است (کامپراپاون و همکاران، ۲۰۰۷؛ پارولو و همکاران، ۲۰۱۱). بارسطحی منفی رس‌ها به آن‌ها اجازه جذب آب، باکتری‌ها، سموم، و داروها را می‌دهد. این ویژگی‌ها، می‌توانند همراه با فرآوانی گسترده آن‌ها، رس‌ها را موادی جذاب برای توسعه داروهای ضدباکتری جدید جهت درمان زخم‌های عفونی سازد (اشلی و همکاران، ۲۰۱۳).

رس‌ها دارای ویژگی‌های منحصر به فرد زیستی می‌باشند که برای فرآوری‌های دارویی مختلف مهم هستند. این ویژگی‌ها شامل: (۱) اندازه کوچک ذرات، (۲) واکنش‌پذیری سطحی بالا، (۳) رفتار تبادل یونی، (۴) خواص واکنش‌پذیری و جذب، (۵) خواص رئولوژیکی، (۶) ویسکوزیته و رفتارهای جریان (روانی)، (۷) حلالیت، (۸) ظرفیت حرارتی، (۹) ویژگی‌های شکل‌پذیری، و (۱۰) ویژگی‌های نوری می‌باشد (کارترو و پزو، ۲۰۰۹؛ لویز گالیندو و همکاران، ۲۰۰۷؛ ویسراس و همکاران، ۲۰۰۷؛ ویسراس و لویز گالیندو، ۱۹۹۹). ژئولیت‌ها بخاطر برخی ویژگی‌های مشابه با رس‌ها نظیر سطح ویژه بالا، رفتار تبادل یونی، و

کشف و توسعه آنتی‌بیوتیک‌ها و داروهای مشابه، که در مجموع عوامل ضد میکروبی نامیده می‌شوند، از جمله مهم‌ترین موفقیت‌های پزشکی قرن بیستم هستند، که به‌میزان زیادی بیماری و مرگ ناشی از بیماری‌های عفونی را کاهش دادند. آنتی‌بیوتیک‌ها فرآورده‌هایی با وزن مولکولی پایین می‌باشند که میکروارگانیسم‌های مستعد را می‌کشند و یا مانع رشد آن‌ها می‌شوند. عوامل ضد میکروبی ترکیبات مصنوعی به‌دست آمده یا ترکیبات اصلاح‌شده شیمیایی هستند که مانع فعالیت ضد میکروبی در غلظت‌های پایین می‌شوند. در حالت ایده آل، ترکیبات ضد میکروبی، فرآیندها یا ساختارهای میکروبی خاص را مختل می‌کنند، طوریکه سمیت میزبان، عوارض جانبی ناسازگار را به حداقل می‌رساند (بریسکر، ۲۰۰۶). عوامل میکروپک‌کش عوامل شیمیایی و فیزیکی هستند که میکروارگانیسم‌ها و ویروس‌ها را می‌کشند و شامل ترکیبات طبقه‌بندی‌شده به‌عنوان ضد عفونی‌کننده‌ها، پادیمپاب‌ها، و پاک‌سازکننده‌ها هستند. ضد عفونی‌کننده‌ها به‌منظور کشتن میکروارگانیسم‌ها و ویروس‌ها طراحی شده‌اند، اما تنها باید روی اشیاء بی‌جان استفاده شوند، در حالی که پادیمپاب‌ها و پاک‌سازکننده‌ها برای کشتن یا بی‌اثر کردن باکتری‌ها و ویروس‌ها روی پوست و برخی سطوح مخاطی استفاده می‌شوند (بلاک، ۲۰۰۱).

در بیش از ۷۰ سال گذشته مصرف بیش از حد و استفاده نادرست از آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به افزایش مداوم در تعداد بیماری‌های عفونی در نتیجه باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک‌ها شده است (آریاس و مورای، ۲۰۰۹؛ دیکما و همکاران، ۲۰۰۴). افزایش مقاومت باکتریایی تحقیق برای توسعه استراتژی‌های ثانویه و تیمارهای درمانی جدید به‌منظور مبارزه با عفونت‌های باکتریایی را برانگیخته است. یکی از این استراتژی‌ها، ترکیب سنتی و ثانویه داروها در تحقیقات به‌عنوان عوامل ضد میکروبی مؤثر، کم‌خطر و ارزان می‌باشد.

سیستم‌های دارویی مکمل و جایگزین در طول تاریخ برای انواع مختلفی از برنامه‌های کاربردی پزشکی استفاده شده است. داروهای مکمل به داروهای اطلاق می‌گردد که معمولاً همراه با داروهای متداول استفاده می‌شوند، در حالی که داروهای جایگزین به جای داروهای متداول استفاده می‌شوند. معمولاً تولیدات جایگزینی که توسط مصرف‌کننده‌ها برای

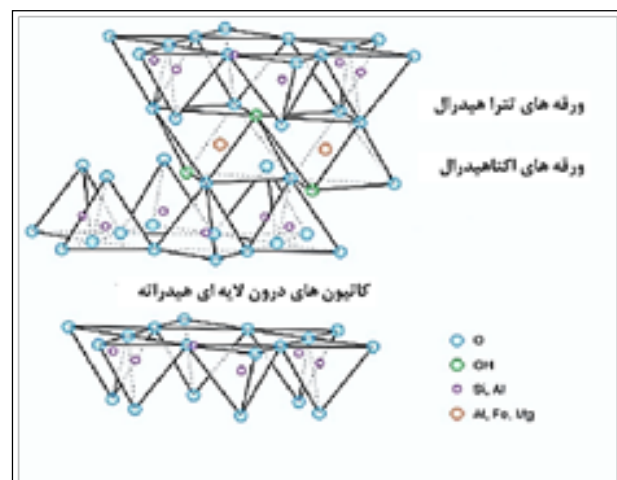
شیمیایی در این نواحی زیرسطحی، غلظت بیشتر کلسیم و منیزیم را نسبت به خاک سطحی نشان داد. گزارش شده است که مردم تیو جزء تنها قبیلی هستند که شیر نمی‌نوشند (شیر تولید شده حیوانات مستعد بیمارگرهای انگلی هستند که در این ناحیه بیماری بوم‌گیر می‌باشد) این اطلاعات حاکی از آن است که مرسومات فرهنگی خاک‌خوری تیو شاید به علت نیازهای فیزیولوژیکی موجود باشد (ورمیر، ۱۹۶۶).

علاوه بر عادات وسیع خاک‌خوری، رس‌ها صدها سال است که برای مصارف ویژه‌ای جایگزین شده‌اند. در قرن اخیر دیوس کوریدس، یک فیزیکیان و داروشناس یونانی، کتابی را تحت عنوان *Demateriamedica* منتشر کرد، که یک دایره المعارف جامع از نزدیک به ۶۰۰ گیاه دارویی و ۱۰۰۰ دارو می‌باشد. دیوس کوریدس پخت رو برداشت شده کاشی‌های رسی با سرکه، و به‌کارگیری آن برای التیام خارش، تاول چرکی، نقرس و غده تیروئید را شرح داد (دیویس کوریدس، ۲۰۰۰). در طول اواخر قرن نوزدهم، اثرات درمانی رس‌ها به صورت درمان موضعی برای زخم‌های جراحی با نتایج سودمند در جهت مهارکردن درد، التهاب، پوسیدگی و در نهایت بهبود زخم‌ها اثبات شده است (هوسون، ۱۸۷۲). رین‌باچر (۱۹۹۹) فیزیکیان آلمانی استراتژی درمان دکتر جولوس استاف را در سال ۱۸۹۸ جهت درمان بیماری که از درد بزرگ ناشی از یک جراحی چرکی و عمیق استخوانی رنج می‌برد به‌کار بست. پس از قطع عضو بدن، پزشک با یک لایه ضخیم از یک مرهم رسی عالی زخم وی را درمان نمود، به‌طوری که بلافاصله تولید و بیرون ریختن مواد بدبو از زخم متوقف شد، و بعد از ۴ روز تکرار کاربرد و بانداژ رس، زخم التیام یافت. از رس به صورت موضعی برای درمان بیماری‌هایی چون، درمان زخم *Buruli*، که یک بیماری پوستی از فساد استخوانی ناشی از *Mycobacteriumulcerans* باکتریایی می‌باشد و سخت درمان می‌شود، مورد استفاده قرار می‌گیرد (سازمان سلامت جهانی، ۲۰۰۲؛ ویلیامز و همکاران، ۲۰۰۸).

#### ۴ رس در پزشکی

نانوذرات رس از دیرباز در شکل‌های مختلفی جهت ایجاد خواص ضد میکروبی به‌کار گرفته شده‌اند. این نانوذرات جدیداً توجه خاصی را به خود معطوف ساخته‌اند. کاربرد نانوذرات رس در زمینه پزشکی به‌اشکال مختلفی بوده است. این نانوذرات در برخی پژوهش‌ها خود به‌طور ویژه به‌عنوان عامل ضد میکروب بررسی شده‌اند، اما در برخی دیگر با توجه به ساختار لایه لایه این ذرات و خاصیت تبادل یونی بالایش، برای افزایش ماندگاری ذرات با خواص ضد میکروبی در ساختارهای کامپوزیتی مورد مصرف قرار گرفته‌اند، مثلاً گیوسپینا و همکاران (۲۰۱۳) تحت شرایط آزمایشگاهی در نانوکامپوزیت *MT/CS* ۱۰۰ سولفادایزین نقره (*AgSD*) را بارگذاری کردند و مشاهده کردند که ویژگی‌های زیست‌سازگاری و انسداد شکاف (فیروبلست) در کامپوزیت‌های حاصل ایجاد گردید و ویژگی‌های ضد میکروبی *AgSD* خصوصاً علیه *P. aeruginosa* که اغلب ضایعات پوستی پیچیده‌ای هستند، در این کامپوزیت حفظ گردید. فیلم‌های کامپوزیتی با سه نوع مختلف از نانوس، کلوزیت *+Na*، کلوزیت *۲۰A*، و کلوزیت *۳۰B*، به همراه پروتئین آب پنیر از نظر میکروبی بررسی شدند، که فیلم‌های کامپوزیت *WPI* / کلوزیت *۳۰B* اثر باکتری‌کشی سودمندی را علیه باکتری گرم مثبت، *Listeriamonocytogenes* نشان داد (رانگسینی و همکاران، ۲۰۰۹). عبدالهی و همکاران (۲۰۱۲) یک فیلم نانوکامپوزیتی زیستی جدید که از ترکیب روغن اسانس رزماری و نانوس در داخل کیتوزان تهیه شده بود را مورد بررسی قرار دادند.

ساختار میکرو حفره‌ای سازگار، در برنامه‌های کاربردی دارویی یا درمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند (کارترو و پزو، ۲۰۰۹). ترکیبات شیمیایی رس‌های طبیعی به‌طور قابل توجه‌ای به‌صورتی متفاوت در فرآوردی‌های دارویی، آرایشی و بهداشتی استفاده می‌شوند. این تغییرات در برخی از رس‌ها مانند کائولیت، سیپولیت، و تالک، کوچک می‌باشد، درحالی‌که در اسمکتیت‌ها و پالیگورسیت محدوده ترکیبی و تغییرات بسیار وسیعی وجود دارد (لوپز گالیندو و همکاران، ۲۰۰۷). از این رو، ترکیب عناصر رسی به‌طور وسیعی متفاوت است. عناصری، که شامل هردو عناصر سمی و غیرسمی هستند، می‌توانند در ساختار مواد معدنی رسی جاسازی و یا جذب سطح شوند (لوپز گالیندو و همکاران، ۲۰۰۷).

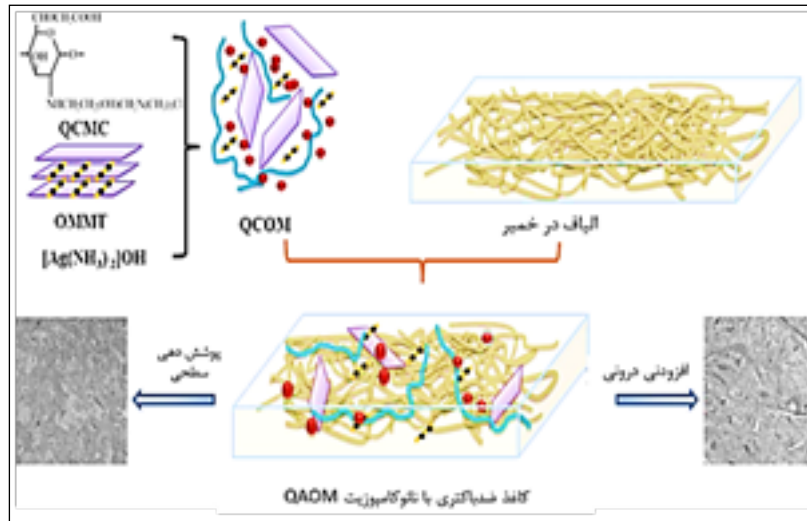


شکل ۱ ساختار لایه‌ای با کاتیون‌های درون لایه‌ای هیدراته (پارولو و همکاران، ۲۰۱۱)

#### ۳ تاریخچه مصرف رس به‌عنوان یک ماده دارویی

باتوجه به سوابق نشان داده شده از یونان باستان در استفاده از خاک رس به‌عنوان ضد عفونی‌کننده زخم‌ها، و از طرف دیگر مصرف فراغنه مصر از زمین به‌عنوان یک ضد التهاب، نشان داده می‌شود که انسان‌ها رس‌ها را از زمان‌های ماقبل تاریخ به‌عنوان عوامل درمانی برای بهبود زخم‌ها استفاده می‌کردند (کارترو، ۲۰۰۲). مصرف رس در کاربردهای دارویی در سراسر تاریخ به ثبت رسیده است. مصرف مستقیم از زمین یا مواد شبه خاک، نظیر رس یا گچ، برای اهداف روانی یا دارویی اصطلاحاً خاک خوری نامیده می‌شوند. در کتیبه‌های باستانی از *Nippur*، تقریباً ۵۰۰۰ سال پیش، فهرستی از رس‌ها به‌عنوان دارو برای بهبود زخم‌ها و توقف خون‌ریزی بدن ثبت شده است. ابرس پایروس، قدیمی‌ترین نسخه دارویی جهان تقریباً ۱۶۰۰ سال قبل از میلاد، فهرستی از رس‌ها را به‌عنوان یک دارو معدنی برای بیماری‌های مزمن نظیر اسهال، اسهال خونی، کرم‌نوازی، کرم‌قلا‌ب‌دار، زخم‌ها، و آبسه‌ها در تاریخ ثبت کرد (نان، ۲۰۰۲). در قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم، یک فیزیکیان آلمانی به نام دکتر *Julius Stumpf*، با کاربرد کائولین سالم برای درمان وبا، توجه خاصی را برای این ماده بوجود آورد (شانن برگر، ۱۹۱۱).

ورمیر و فرل (۱۹۸۵) گزارش کردند که زنان قبیله تیو در نیجریه رس را خصوصاً در زمان بارداری و اندکی بعد از آن می‌خورند. مردم تیو رس‌های معدنی که در دو تا چهار پا زیر سطح زمین قرار دارند، بویژه در نواحی که زیر بستر رودخانه موجود هستند را مصرف می‌کنند. آنالیزهای کامپوزیت‌های

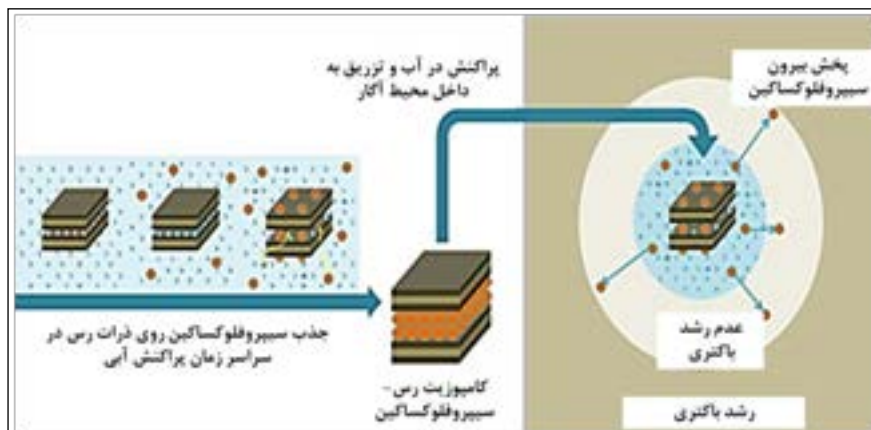


شکل ۲- یونژی و همکاران (۲۰۱۳)

ساخته است. بنابراین، ضرورت ایجاد روشی دوستدار محیط زیست از سنتز نانوذرات نقره احساس می‌شود (شارما و همکاران، ۲۰۰۹). حضور نانوذرات رس در این کاغذها می‌تواند جایگزینی مناسب برای نانوذرات نقره باشد، در این راستا یونژی و همکاران (۲۰۱۳) کاغذ ضدباکتری جدیدی را بر پایه نانوکامپوزیت کربوکسی‌متیل کیتوزان/مونت‌موریلونیت‌آلی/نانوذرات نقره تولید کردند، کاغذهای حاصل خواص ضدباکتری خوبی را از خود نشان دادند، که در روش پوشش‌دهی در مقایسه با وارد شدن کامپوزیت فراهم شده در داخل سوسپانسیون خمیر نتیجه ضدباکتری بهتری را ارائه نمود (شکل ۲).

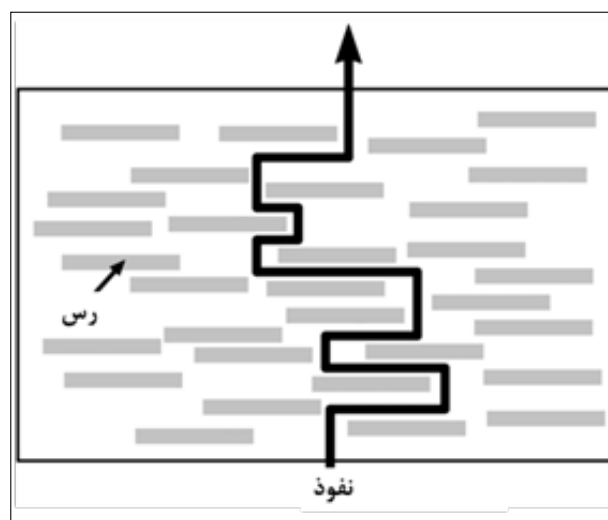
آگوزی و همکاران (۲۰۱۴) با هدف بهبود زخم، نانوکامپوزیت‌های پلیمرهای زیستی کیتوزان/مونت‌موریلونیت را که با سولفادیزین نقره بارگذاری شده بود فرآوری کردند. مونت‌موریلونیت کیتوزان یک مونت‌موریلونیت اصلاح شده است که یون‌های سدیم در لایه‌های مونت‌موریلونیت با کیتوزان زیست‌پلیمر شده جایگزین شده است، که توسط پرانی و همکاران در سال ۲۰۱۲ فراهم و اثر ضدباکتری آن روی E.coli اثبات شد. در پژوهشی دیگر هون و همکاران (۲۰۱۰) نانوکامپوزیت‌های کیتوزان مونت‌موریلونیت

توسعه‌های اجتماعی و افزایش استانداردهای زندگی، مردم را ملزم به پرداخت توجه بیشتر به بهداشت محیط زندگی و کار داشته است. در نتیجه، تحقیق و توسعه مواد ضدباکتری کاربردی، به‌طور قابل توجهی پیشرفت کرده است. کاغذهای ضدباکتری برای سلامت و حفظ بهداشت محیط زندگی انسان‌ها مهم هستند، کاغذهایی چون پوشش‌های غذایی، کاغذهای بیمارستان و کاغذ بهداشتی و غیره که به‌میزان زیادی مورد مصرف قرار می‌گیرند (ناصر و یوسف، ۲۰۱۲؛ مارتینز و همکاران، ۲۰۱۲). براین اساس، نیاز به تولید کاغذهای ضدباکتری دوستدار محیط زیست می‌باشد که بازار گسترده‌ای را می‌توانند به خود جذب کنند. کاغذهای ضدباکتری می‌توانند با استفاده از افزودن یک عامل ضدباکتری در طول فرآیند کاغذسازی به‌دست آیند. نانوذرات نقره یک عامل ضد میکروب عالی می‌باشد که به‌طور وسیع در زمینه‌هایی چون نساجی، پوشاک، صنایع غذایی و در زمینه پزشکی به‌کار می‌روند (فرناندز و همکاران، ۲۰۰۹؛ McIntyre، ۲۰۱۲). اما با توجه به فرآیند ساخت نانوذرات نقره که به روش احیاء با مواد شیمیایی متنوعی چون سدیم بوره‌پرید صورت می‌گیرد، و این ذرات برای محیط زیست ایجاد آلودگی می‌کنند، کاربرد نانوذرات نقره را در صنایع غذایی و پزشکی محدود



شکل ۳- اثر ضدباکتری هیپرید سیپروفلوکساکین رس (هامیلتون، ۲۰۱۳)

را با یک واکنش جایگزینی یونی مابین کیتوزان الیگومری محلول آبی و یک مونت‌موریلونیت +Na تهیه کردند. که استحکام گرمایی کیتوزان به‌طور قابل ملاحظه‌ای بهبود بخشیده بود و فعالیت ضد میکروبی خوبی را علیه E.coli و S.aureus نشان داد. هسو و همکاران (۲۰۱۲) توانستند نانوکامپوزیت [CS DMtp/CS (کیتوزان) و DMtp (مونت موریلونیت ورقه ورقه شده)] را فرآوری کنند که نشان داد در غلظت‌های بالای مونت‌موریلونیت فعالیت ضد میکروبی عالی وجود داد، به‌طوری که با افزایش غلظت مونت‌موریلونیت این ویژگی نیز افزایش یافت. از طرفی دیگر در بررسی اثر این ماده روی موش‌های صحرایی هیچ پاسخ التهابی پوستی تا غلظت بالای ۱۰۳ ppm مشاهده نکردند.



شکل ۴ ممانعت از عبور گازها در نتیجه ساختار چندلایه رس‌ها (سانچز گاریکا و همکاران، ۲۰۰۸)

در این میان نانوکامپوزیت‌های کیتوزان/سیلیکات لایه‌شده فعالیت ضد میکروبی قوی‌تری رادر مقایسه با کیتوزان خالصه‌ویژه در برابر باکتری‌های گرم مثبت نشان داده‌اند. این درحالی است که با افزایش مقدار سیلیکات لایه‌شده در نانوکامپوزیت‌ها، نانوکامپوزیت‌ها اثر ضدباکتری قوی‌تری را روی باکتری‌های گرم مثبت نشان دادند (وانگ و همکاران، ۲۰۰۶). نانوکامپوزیت‌های پلی‌استر/نقره‌رس که برپایه روغن گیاهی تهیه شدند توانستند به‌عنوان مواد پوششی سطحی ضدباکتری در کاربردهای مختلف عمل کنند (کونوار و همکاران، ۲۰۱۰).

اشلی و همکاران (۲۰۱۳) در پژوهش خود نشان دادند که انواعی از رس‌های واکنش‌دهنده، نظیر LRD، MMT، و LXL۲۱، برای جذب آگزودا و زباله (ویلیام و هایدل، ۲۰۱۰) مناسب هستند و می‌توانند گزینه‌ای مناسب برای توسعه سیستم‌های انتقال دارویی باشند. از دیگر نانوکامپوزیت‌های فراهم شده برپایه مونت‌موریلونیت می‌توان به نانوکامپوزیت مونت‌موریلونیت (MMT) اصلاح‌شده با نانوالیاف پلی‌آنیلین/پلی‌استر آمید شاخه‌شده (HBPEA) اشاره نمود. که این نانوکامپوزیت علاوه بر اثر ضدباکتری مؤثر علیه باکتری‌های گرم مثبت، توانست اثر ضد میکروبی قابل توجه‌ای را در برابر طیفی از قارچ‌ها و جلبک‌ها نشان دهد، که این ویژگی همراه با بهبود ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی و شیمیایی، شامل قابلیت استحکام در مقابل حرارت بود (پرامانیک و همکاران، ۲۰۱۴). کامپوزیت‌های رس سیپروفلوکساکین نیز از جمله کامپوزیت‌هایی است که کاربرد رس را در زمینه پزشکی توسعه می‌دهد،

ساختار این کامپوزیت در شکل ۳ نشان داده شده است (هامپلتون، ۲۰۱۳). از دیگر کاربردهای رس در زمینه پزشکی می‌توان به پژوهش نین و همکاران در سال ۲۰۱۱ اشاره نمود، نین و همکاران فعالیت ضدباکتری پلوکسامر رس مونت‌موریلونیت اصلاح شده را در برابر E.coli مورد بررسی قرار دادند. رس معدنی در سطوح زیادی از جوامع ما مهم می‌باشند. ویژگی‌های چون ساختار و ترکیب شیمیایی، نوع قابلیت جایگزینی یونی و سایز ذره کاربردهای متنوع آن‌ها را تعیین می‌کند. قدرت بهبود رس برای قرن‌ها شناخته شده بود و درحال حاضر دوباره درحال کشف است. آزمون رس خوری توسط حیوانات در جنگل برای دفع مسمومیت بدن و تسکین آلوده‌کننده‌های معدنی و روده‌ای مستند شده است. در ابتدا، رس‌ها برای تغذیه حیوانات اهلی به‌عنوان عامل‌های ضروری برای وعده‌های تغذیه‌ای شناخته شده بود، و سپس به‌عنوان افزودنی غذایی برای بهبود رشد و سلامت حیوانات استفاده می‌شد (اسلامووا و همکاران، ۲۰۱۱). فعالیت‌های ضد میکروبی کامپوزیت‌های رس معدنی اثر مستقیمی با میزان رهایی مواد ضدباکتری افزوده شده، پتانسیل زتا، ابعاد و پراکنش ذرات در ساختار رسی دارند (وو و همکاران، ۲۰۱۱). نانو ساختارهای مختلف، در پژوهش‌های به عمل آمده نظیر نانو ساختار هیبرید اکسالیپن هیدرو تالسیت رس شبه آنیونی نشان دادند که همواره از رس می‌توان به‌عنوان یک حامل برای رهایی مداوم و آرام داروهای مختلف در بدن انسان استفاده نمود (کارجا و همکاران، ۲۰۰۹).

## ۵ - رس در صنایع غذایی

از جمله نگرانی‌های اصلی در صنعت غذا، کیفیت و امنیت غذا می‌باشد. تولیدکنندگان مواد غذایی برای کاهش یا از بین بردن میکروارگانیسم‌های زنده از محصولات غذایی تلاش‌های بسیاری می‌کنند، زیرا زنده ماندن میکروارگانیسم‌ها در غذا می‌تواند منجر به فساد و کاهش کیفیت محصولات غذایی شود، و یا باعث بروز عفونت یا بیماری گردد. در این راستا، برآورد شده است که سالانه حدود یک سوم محصولات غذایی جهان در نتیجه فساد میکروبی از بین می‌روند. تاکنون، چندین تکنولوژی، شامل پرتو الکترونی، پردازش حرارتی، کلرید سدیم اسیدی، باکتری اسید لاکتیک، یخ ضد میکروبی، منجمد کردن، تابش و فشار بالا برای از بین بردن میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا روی غذا بررسی شده‌اند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی مبتنی بر زیست بسپارهای طبیعی دوست‌دار محیط زیست با همهٔ منفعتهای، ممکن است یک زیست بسپار و ماده بسته‌بندی نانوکامپوزیتی در آینده انتظار روند (کاتالونو و همکاران، ۲۰۰۸؛ لاکش مانان و همکاران، ۲۰۰۳؛ ریتز و همکاران، ۲۰۰۰؛ نیکان و همکاران، ۲۰۰۰).

در بیش از دو دهه گذشته فیلم‌ها و پوشش‌های ضد میکروبی زیست‌تخریب‌پذیر، توجه زیادی را به‌علت توانایی‌های بالقوه خود در جهت به تأخیر انداختن زمان فساد میکروبی غذا و کاهش خطر آلودگی سطحی غذا با میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا به‌دست آورده‌اند (کواتارا و همکاران، ۲۰۰۰). ویژگی‌های عملکردی زیست‌پلیمرهای مبتنی بر فیلم‌ها یا پوشش‌های خوردنی عملی چون ممانعت به واگشاده شدن و گاز نشان می‌دهند، و کیفیت غذا و طول عمر آن را افزایش می‌دهند (کروچتا و همکاران، ۱۹۹۴؛ گنادیوس، ۲۰۰۲). با این حال، این فیلم‌ها ویژگی‌های مکانیکی و ممانعت بخار آب خوبی به‌علت خصوصیات آب‌دوستیشان نشان نمی‌دهند. نتیجه حاصل، روش جدیدی را توسعه می‌دهد، که از مواد هیبریدی شامل پلیمرها و سیلیکات لایه شده استفاده گردد (گیانلیس، ۱۹۹۶). سیلیکات لایه شده، نظیر رس مونت‌موریلونیت (MMT)، از پیرایش انباشته لایه‌های

هدف از افزودن نانورس یا نانوذرات دیگر به داخل پلیمرهای متنوع جهت تولید نانوکامپوزیت‌ها، افزایش ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و گرمایی می‌باشد. نانورس‌ها، با سایز نانومتری و سطح ویژه بالا، می‌توانند به‌عنوان سامان‌گرهای ساختار و مرفولوژی، از جمله استحکام بخشیدن به ساختارهای ناپایدار یا فاز پلیمری دور از دسترس، در نانوکامپوزیت‌ها عمل کنند (دیپاک و همکاران، ۲۰۰۴).

دو ساختار ممکن برای این نانو کامپوزیت‌ها وجود دارد: (۱) هیبریدهای میان‌گذاری شده با زنجیرهای پلیمری گسترده مابین لایه‌های سیلیکاتی، (۲) هیبریدهای ورقه ورقه شده از لایه‌های سیلیکاتی ورقه ورقه که در یک ماتریس پلیمری مستمر پراکنده می‌شوند (گیانلیس، ۱۹۹۶).

سه روش اصلی برای آمیختن نانوفیلرها در پلیمرها استفاده می‌شود، شامل پلیمریزاسیون درون ساختاری مونومر/درون‌گذاری رس، درون‌گذاری محلول، و ذوب ترکیبی. پلیمریزاسیون درون ساختاری مطلوب‌ترین روش برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد، این واکنش با استفاده از پراکنش یک آغازکننده مناسب، یا با استفاده از یک آغازکننده آلی صورت می‌گیرد که می‌تواند در فضای درون لایه‌ای مونت‌موریلونیت با یک مکانیسم جایگزینی یونی آغاز شود (کیم و همکاران، ۲۰۱۱؛ دکر و همکاران، ۲۰۰۵).

زمانی که رس آلی به داخل سیستم‌های نانوکامپوزیتی ملحق می‌شود، ویژگی کامپوزیت‌ها اغلب وابسته به مصرف نوع رس، طبیعی یا اصلاح شده، می‌باشد. یون‌های فلزی، جانشین نمک‌های آلی حاضر در داخل لایه‌های رس می‌شوند و فضای مابین صفحات را افزایش می‌دهند، به‌عنوان مثال، افزایش پلیمر در داخل لایه‌ها، موجب تغییر در ویژگی‌های سطحی رس می‌شوند. از جمله کاربردهای موجود، اتصال پلیمرهای با بار مثبت است، که می‌تواند در فضای درون لایه‌ای مونت‌موریلونیت با استفاده از مکانیسم‌های جابه‌جایی یونی درون‌گذاری شوند (لارازا و همکاران، ۲۰۱۱). لارازا و همکاران (۲۰۱۱) رس‌های آلی اصلاح شده با سه پلیمر پرشاخه مختلف (MMTPEI۸۰۰Q، MMTPEI۲۵۰۰Q مستقر روی پلی‌اتیلن‌ایمین، و پلی‌استرآمید آلیفاتیک Hybrane MMTHA۱۶۹۰Q)، را روی واکنش پلیمریزاسیون تصویری نانوکامپوزیت‌های مبنی بر HEMA/PEGDMA بررسی کردند. نتایج این بررسی نشان داد که ذات اصلاح کننده آلی در رس نقش مهم‌تری را در فرآیند چسبندگی باسیلوس و پستئودوموناس بازی می‌کند، و اثربخشی بالا علیه میکروارگانیسم‌ها ممکن است مرتبط با حضور پلیمرهای منشعب با دانسیته بالای گروه‌های آمونیوم کوآترناری متصل به رس باشد.

اخیراً، نانوکامپوزیت‌های رس پلیمر توجه قابل ملاحظه‌ای را به‌عنوان جایگزینی برای پلیمرهای انباشته مرسوم به خود معطوف کرده‌اند، دلیل این امر قابلیت بالای پراکنش این نانوذرات بوده است، که درمقایسه با کامپوزیت‌های پلیمری مقیاس میکرو بهبود قابل توجه‌ای را در ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ایجاد می‌کنند. مطالعات بسیاری در زمینه بهبود ویژگی‌های مکانیکی (لاورگانا و همکاران، ۲۰۱۰؛ زو و همکاران، ۲۰۰۶)، استحکام گرمایی (داردر و همکاران، ۲۰۰۳؛ وانگ و همکاران، ۲۰۰۵)، و ویژگی‌های عملکردی (ژیم و همکاران، ۲۰۰۶)، و ویژگی‌های ممانعتی (کاساریگو و همکاران، ۲۰۰۹؛ ژیم و همکاران، ۲۰۰۶)، و حلالیت در آب (کاساریگو و همکاران، ۲۰۰۹) گزارش شده است. مونت‌موریلونیت وسیع‌ترین نوع رس مورد مطالعه است، که یک رس لایه شده آلومینیوم سیلیکات هیدراته شامل یک صفحه هشت وجهی لبه مشترک از هیدروکسید آلومینیوم، مابین دو لایه تراهایدرال سیلیس می‌باشد. که عدم تعادل بار منفی صفحات با تبادل کاتیونی (به‌طور معمول  $Ca^{2+}$  و  $Na^{+}$ ) جبران می‌شود.

نانوذرات رس به‌علت ساختار چندلایه‌ای، می‌توانند ویژگی‌های مکانیکی

سیلیکات باردار منفی و شامل یک ضخامت با نسبت طول به ضخامت بالا تشکیل می‌شوند (سورنتینو و همکاران، ۲۰۰۷). کامپوزیت‌های پلیمری مملوء سیلیکات لایه شده افزایش فوق‌العاده‌ای را در ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی و فیزیوشیمی در سطح پایینی از غلظت پرکننده در مقایسه با پلیمر خالص و میکرو کامپوزیت‌های مرسوم نشان می‌دهند (اویاما و همکاران، ۲۰۰۳). خصوصاً، این نانوکامپوزیت‌ها ویژگی‌های ممانعتی بی‌نهایتی را دارند که به‌خاطر حضور لایه‌های رس راه انتشار مولکولی را به‌علت پرپیچ و خمی به تأخیر می‌اندازند (سورنتینو و همکاران، ۲۰۰۶؛ بارادواج، ۲۰۰۱).

اخیراً تحقیقات زیادی منتشر شده‌اند که افزایش ماندگاری ترکیبات رایحه‌ای، در حضور نانورس در فیلم‌ها را تأیید کرده‌اند (کورک و همکاران، ۲۰۱۲). در نتیجه، این گونه فیلم‌های نانوکامپوزیتی، می‌توانند زمان ماندگاری غذا را افزایش دهند، و کیفیت غذا را بهبود بخشند. اگرچه، تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی با عملکردی فعال در بسته‌بندی، در مراحل ابتدایی خود است، به‌خاطر نگرانی‌های زیست‌محیطی و انتظارات برای تولید محصولات غذایی با کیفیت بالا، جدیداً در حال توسعه می‌باشد (ژیم و همکاران، ۲۰۰۷). این پدیده تحقیقات وسیعی را در جهت تهیه و کاربرد بسته‌بندی نانوکامپوزیت‌های زیستی با ویژگی‌های عملکردی بالا برای این فیلم‌های نانوکامپوزیتی زیست تخریب‌پذیر، می‌طلبد.

ازجمله تحقیقات به‌عمل آمده در این جهت می‌توان به تولید فیلم‌های نانوکامپوزیتی آلژینات/رس غنی‌شده باروغن‌های اسانسی توسط مهدی و همکاران (۲۰۱۴) اشاره نمود. در این بررسی آنان اسانس میخک، گشنیز، زیره سیاه، مرزنجوش، دارچین و زیره سبز را علیه سه بیماری‌گر مهم غذایی، *E. coli*، *S. aureus*، و *Listeria monocytogenes* از طریق کاربرد سنجش پراکنش آگار بررسی کردند. سپس سه تا از قوی‌ترین اسانس‌ها را در فیلم‌های نانوکامپوزیت آلژینات/رس ترکیب کردند، مشاهده شد که فعالیت ضدباکتری اسانس‌ها وقتی که در داخل فیلم‌های نانوکامپوزیتی ترکیب شدند حفظ شد (مهدی البوقتیله و همکاران، ۲۰۱۴). در سازمان غذا و داروی ایالات متحده آمریکا (FAD)، مصرف خاک رس خوردنی، برای مثال‌هایی چون، عفونت‌های نخسانه (نوعی کرم انگلی) (کلیکمن و همکاران، ۱۹۹۹)، آمی، عفونت‌های میکروبی، کرم‌زدگی، انسداد روده‌ای، سایش دندان، و مسمومیت با فلزات سنگین مرتبط می‌شود (گیسلر و همکاران، ۱۹۹۸؛ کاوائی و همکاران، ۲۰۰۹؛ اکوسه، ۲۰۱۱).

## ۶- نانوکامپوزیت‌های رسی

نانوکامپوزیت‌های رس با ماتریس‌های پلیمری زیست‌پایه به‌علت علاقه رو به رشد علوم و صنایع درحال افزایش هستند. خصوصیات مورد علاقه شامل بهبود مدول یانگ، کاهش نفوذپذیری گاز، بهبود کندسازی و زیست تخریب‌پذیری ترکیبات آلی می‌باشند. از کاربردهای بالقوه این مواد می‌توان در زمینه مثبت‌کاری ترموپلاستیکی پردازش ذوب، فیلم‌ها و پوشش‌های بسته‌بندی اشاره نمود. ازجمله نانوکامپوزیت‌های حاصل از مواد رسی، شامل نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک/رس (رای و همکاران، ۲۰۰۲)، نانوکامپوزیت‌های پلی‌(بولتین ساکینیت)/رس (رای و همکاران، ۲۰۰۳)، نانوکامپوزیت‌های الکل فورفورال/رس (پرانگر و تاننام، ۲۰۰۸)، نانوکامپوزیت‌های رزین پروتئین سویا/رس (هوآنگ و نتروالی، ۲۰۰۷)، و نانوکامپوزیت‌های استات سلولز/رس هستند (پارک و همکاران، ۲۰۰۴). صفحات نانولایه شده رس یک راه پرپیچ و خمی را برای مولکول‌های گاز در ماتریس‌های پلیمری شکل می‌دهد.

بدن موجودات زنده و محیط زیست را کاهش می‌دهد. علاوه بر جایگزینی مواد مختلف در این ساختار چندلایه مشاهده شده که در دامنه وسیعی از تحقیقات به‌عمل آمده، خود رس دارای خواص ضد میکروبی مناسبی می‌باشد که حتی در برخی از مناطق این ماده جهت رفع بیماری‌های مختلفی به صورت خالص از طریق خاک‌خوری مورد مصرف قرار می‌گیرند. شاید میزان اثربخشی آن بر میکروارگانیسم‌های مختلف کم باشد، اما در مقایسه با خیلی مواد دیگر که جزء مواد سمی به شمار می‌روند، دارای اطمینان مصرف بالایی می‌باشند، به‌ویژه در صنایع بسته‌بندی و نیز پزشکی. امید آنکه با توسعه تحقیقات در زمینه کاربرد این ماده در صنایع مختلف، بتوان شاهد صنعتی شدن مصرف این ماده بود.

#### ۸ - منابع

1. Abdollahi Mehdi, RezaeiMasoud, FarziGholamali. 2012. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*. 111, 343–350.
  2. AguzziCarola, SandriGiuseppina, Bonferoni Cristina, CerezoPilar, Rossi Silvia, Ferrari Franca, Caramella Carla, &Viseras César. 2014. Solid state characterisation of silver sulfadiazine loaded on montmorillonite/chitosan nanocomposite for wound healing. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 113, 152– 157.
  3. Alboofetileh Mehdi, RezaeiMasoud, HosseiniHedayat&Abdollahi Mehdi. 2014. Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common foodborne pathogens. *Food Control* 36 (2014) 17.
  4. Alboofetileh Mehdi, RezaeiMasoud, HosseiniHedayat&Abdollahi Mehdi. 2014. Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common foodborne pathogens. *Food Control*. 36, 17.
  5. Arias CA, Murray BE. 2009. Antibiotic-resistant bugs in the 21st century — A clinical superchallenge. *New England Journal of Medicine*. 360:439443.
  6. Ashley R. H., Matthew R. , Gillian A. H., Elsie E. G. 2013. Clays and tetracyclines: composite formulation and Antibacterial properties. *XV International Clay Conf*.
  7. Barnes PM, Bloom B, Nahin RL. 2007. Complementary and alternative medicine use among adults and children: United States.
  8. Bharadwaj, R.K., 2001. Modeling the barrier properties of polymer layered silicate nanocomposites.
- خوب، پایداری حرارتی و کندسوزی آتش را در کامپوزیت‌ها ایجاد نمایند. صفحات نانولایه شده رس یک راه پریچ و خمی را برای مولکول‌های گاز در ماتریس‌های پلیمری شکل می‌دهد که ویژگی‌های ممانعتی اکسیژن را افزایش می‌دهد (رن و همکاران، ۲۰۱۱). برای مثال، نرخ انتقال اکسیژن (OTR) نانوکاغذ رس با ۵۰٪ وزنی رس، کمتر از  $3 \times 10^{-11} \text{ atm} \cdot \text{day} \cdot \text{m} \cdot \text{cm}^2$  در شرایط خشک بود. از محدودیت‌های این تکنولوژی، کندبودن فرآیند کاغذسازی می‌باشد. گلوگاه اصلی مرحله آگیری در طول پالایش است، که نسبتاً آرام است و این یک مانع واضح برای تولید انبوه صنعتی می‌باشد. علاوه براین، برهمکنش مابین سلولز نانوفیبریل شده (NFC) و MTM ضعیف است، و OTR به شدت در رطوبت نسبی بالا افزایش می‌یابد (لیو و برگلاند، ۲۰۱۲). والتر و همکاران (۲۰۱۱a، ۲۰۱۱b) اعلام کردند که در بررسی آن‌ها صفحات رسی جذب شده به ماتریس پلیمری ویژگی‌ها مکانیکی مطلوب و شکل‌گیری نانوکامپوزیت منظمی را حاصل نموده است. از طرفی دیگر، ویژگی‌های مقاومتی نانوکامپوزیت‌های NFCCS از ۵۰MPa به ۱۱۰MPa بهبود یافت (لیو و والتر، ۲۰۱۱). همانطور که گفته شد از مهم‌ترین نانوکامپوزیت‌ها ساخته شده از رس، ترکیب این ماده با ساختارهای برپایه سلولزی می‌باشد. فیلم‌های نانوکامپوزیتی سلولز انعطاف‌پذیر و شفاف رس (مونت‌موریلونیت، MMT) از محلول اوره/LiOH/سلولز، مقاومت کششی و مدول یانگ بیشتری از فیلم ۱۰۰٪ سلولز نشان دادند. علاوه بر این، طبیعت آب‌دوست اولیه فیلم سلولز از طریق اتصال صفحات MTM آب‌دوست، تاحدودی به آب‌گریزی تغییر یافت (یانگ و همکاران، ۲۰۱۲). افزودن نانورس می‌تواند به‌میزان زیادی ویسکوزیته پلیمر را زمانی که یک برهمکنش قوی مابین پلیمر و نانورس وجود دارد زیاد کند. آزمون مکانیکی نشان داد که حضور ۱۰۵٪ نانورس به‌میزان زیادی مدول الاستیسیته کامپوزیت‌ها و ترکیبات را افزایش می‌دهد، درحالی‌که به‌طور قابل توجه‌ای مقاومت به ضربه را کاهش داده است (وانگ و همکاران، ۲۰۰۱). کونوار و همکاران در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که نانوکامپوزیت‌های روغن گیاهی مبتنی بر پلی‌استر شاخه‌دار/ نقره‌رس ویژگی‌های مکانیکی نظیر مقاومت کششی، سختی خراشیدن، مقاومت به ضربه و استحکام حرارتی بهبود یافته‌ای را دارا می‌باشند.
- از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار روی ویژگی‌های کامپوزیت‌ها پراکنش کافی ذرات نانورس منفرد در ماتریس پلیمری می‌باشد. هرچند، به‌طورکلی پراکنش ذرات نانورس با بارهای زیاد در کامپوزیت‌ها سخت می‌باشد، چنین تجمعات رسی باعث افزایش ماتی و تنظیم صفحات تصادفی که سرانجام ویژگی ممانعت گاز را افزایش می‌دهند می‌گردد (کومار و همکاران، ۲۰۰۸). یانگ و همکاران (۲۰۱۲، ۲۰۱۱، ۲۰۱۰) با تهیه فیلم‌های سلولز بازسازی شده از محلول‌های قلیا/اوره آبی، به ویژگی‌های مکانیکی خوب، شفافیت نوری، زیست‌سازگاری، فروپاشی زیستی، و ویژگی‌های ممانعت اکسیژن تحت شرایط خشک دست‌یافتند.

#### ۷- نتیجه‌گیری

رس‌ها موادی طبیعی با ساختار چندلایه و تبادل یونی بالا می‌باشند، که این ویژگی امکان جایگزینی و افزایش زمان ماندگاری و در نتیجه آن افزایش زمان اثربخشی خیلی از مواد مؤثر در فرآیندهای مختلف، که دارای زمان ماندگاری کمی هستند را توسعه می‌دهد. از طرفی به‌خاطر ساختار طبیعی و ویژگی زیست تخریب‌پذیری این ماده خطر سمی بودن و ماندگاری برای

- frequency in United States hospitals. *Clinical Infectious Diseases*. 38:7885.
21. Dioscorides P. 2000. *De Materia Medica*. Being an herbal with many other medicinal materials. Written in Greek in the first century of the common era: a new indexed version in modern English. 1st ed. Osbaldeston TE, ed. Johannesburg, South Africa.
  22. Ekosse G. E. 2011. Mineralogical and geochemical aspects of geophagic clayey soils from the Democratic Republic of Congo. *African Journal of Business Management*. 6:73027313.
  23. Fernandez, A., Soriano, E., LopezCarballo, G., Picouet, P., Lloret, E., Gavara, R., HernandezMunoz, P., 2009. Preservation of aseptic conditions in absorbent pads by using silver nanotechnology. *Food Res. Int.* 42, 1105–1112.
  24. Geissler PW, Mwaniki D, Thiong'o F, Friis H. 1998. Geophagy as a risk factor for geohelminth infections: a longitudinal study of Kenyan primary schoolchildren. *Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene*. 92:711.
  25. Gennadios, A., 2002. *Protein based Films and Coatings*. CRC Press, Boca Raton, FL.
  26. Giannelis E. P. 1996. *Adu. Mater* 8(1), 29.
  27. Giannelis, E.P., 1996. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials* 8, 29–35.
  28. Giuseppina Sandri, Maria Cristina Bonferoni, Franca Ferrari, Silvia Rossi, Carola Aguzzi, Michela Mori, Pietro Grisoli, Pilar Cerezo, Marika Tenci, Cesar Viseras, Carla Caramella. 2013. Montmorillonite–chitosan–silver sulfadiazine nanocomposites for topical treatment of chronic skin lesions: In vitro biocompatibility, antibacterial efficacy and gap closure cell motility properties. *Carbohydrate Polymers*.
  29. Glickman LT, Camara AO, Glickman NW, McCabe GP. 1999. Nematode intestinal parasites of children in rural Guinea, Africa: prevalence and relationship to geophagia. *International Journal of Epidemiology*. 28:169174.
  30. Hamilton A.R., Hutcheon G.A., Roberts M., Gaskelle E.E. 2013. Formulation and antibacterial profiles of clay–ciprofloxacin composites. *Applied Clay Science*.
  31. Han, Yang Su, Lee Sang Hoon, Choi Kyung Ho, Park In. 2010. Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Volume 71, Issue 4, April 2010, Pages 464–467.
  32. Hewson A. 1872. Earth as a Topical Application in *Macromolecules* 34, 9189–9192.
  9. Block SS. 2001. *Disinfection, Sterilization, and Preservation*. Philadelphia, PA: Lippincott Williams & Wilkins.
  10. Bryskier A. 2006. Historical review of antimicrobial chemotherapy. In: Bryskier A, ed. *Antimicrobial Agents: Antibacterials and Antifungals*. Washington DC: ASM Press; 112.
  11. Carja G., Kameshima Y., Ciobanu G., Chiriac H., Okada K.. 2009. New hybrid nanostructures based on oxacillin–hydroxal citelike anionic clays and their textural properties. *Micron*. V(40), I(1), 147–150.
  12. Carretero M, Pozo M. 2009. Clay and nonclay minerals in the pharmaceutical industry Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*. 46:7380.
  13. Carretero, M.I., 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. *Applied Clay Science* 21, 155–163.
  14. Casariego, A., Souza, B.W.S., Cerqueira, M.A., Teixeira, J.A., Cruz, L., Dęaz, R., Vicente, A.A., 2009. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. *Food Hydrocolloids* 23 (7), 1895–1902.
  15. Castellano, P., Belfiore, C., Fadda, S., & Vignolo, G. 2008. A review of bacteriocinogenic lactic acid bacteria used as bioprotective cultures in fresh meat produced in Argentina. *Meat Science*, 79(3), 483499.
  16. Castellano, P., Belfiore, C., Fadda, S., & Vignolo, G. 2008. A review of bacteriocinogenic lactic acid bacteria used as bioprotective cultures in fresh meat produced in Argentina. *Meat Science*, 79(3), 483499.
  17. Darder, M., Colilla, M., Ruiz Hitzky, E., 2003. Biopolymer Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chemistry of Materials* 15 (20), 3774–3780.
  18. Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S. 2005. *Polymer* 46, 6640.
  19. Deepak Shah, Pralay Maiti, Eric Gunn, Daniel F. Schmidt, David D. Jiang, Carl A. Batt, and Emmanuel P. Giannelis. 2004. Dramatic Enhancement in toughness of polyvinylidene fluoride nanocomposites via nanoclay directed crystal structure and morphology. *Advanced materials*. 16, No. 14. DOI: 10.1002/adma.200306355.
  20. Diekema DJ, Boots Miller BJ, Vaughn TE, Woolson RF, Yankey JW, Ernst EJ, Flach SD, Ward MM, Franciscus CLJ, Pfaller MA, Doebbeling BN. 2004. Antimicrobial resistance trends and outbreak

- antimicrobial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 224, 46– 54.
45. Lavorgna, M., Piscitelli, F., Mangiacapra, P., Buonocore, G.G., 2010. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers* 82 (2), 291–298.
  46. Liu Andong, Berglund Lars A. 2012. Clay nanopaper composites of nacrelite structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—Improvements due to chitosan addition. *Carbohydrate Polymers* 87, 53– 60.
  47. Liu, A. D., Walther, A., Ikkala, O., Belova, L., & Berglund, L. A. 2011. Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions. *Biomacromolecules*, 12(3), 633–641.
  48. LopezGalindo A, Viseras C, Cerezo P. 2007. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products. *Applied Clay Science*. 36:5163.
  49. Mainardi T, Kapoor S, Bielory L. 2009. Complementary and alternative medicine: Herbs, phytochemicals and vitamins and their immunologic effects. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 123:283294.
  50. MarambioJones C, Hoek EV. 2010. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*. 12:15311551.
  51. Martins, N.C.T., Freire, C.S.R., Pinto, R.J.B., Fernandes, S.C.M., Neto, C.P., Silvestre, A.J.D., Causio, J., Baldi, G., Sadocco, P., Trindade, T., 2012. Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products. *Cellulose* 19, 1425–1436.
  52. McIntyre, R.A., 2012. Common nanomaterials and their use in real world applications. *Sci. Prog.* 95, 1–22.
  53. Nassar, M.A., Youssef, A.M., 2012. Mechanical and antibacterial properties of recycled carton paper coated by PS/Ag nanocomposites for packaging. *Carbohydr. Polym.* 89, 269–274.
  54. Nesse WD, Schulze DJ. 2004. Sheet silicates. In: Nesse WD, ed. *Introduction to Mineralogy*. USA: Oxford University Press; 235260.
  55. NienYungTang, Liao YiHan, LiaoPaoChi. 2011. Antibacterial activity of poloxamer modified montmorillonite clay against *E. coli*. *Materials Surgery*. Philadelphia: Lindsay & Blakiston.
  33. Hsu Shanhui, Wang MingChien, LinJiangJen. 2012. Biocompatibility and antimicrobial evaluation of montmorillonite/chitosan nanocomposites. *Applied Clay Science*. Volume 56, Pages 53–62.
  34. Huang, X. S., & Netravali, A. 2007. Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nanoclay particles. *Composites Science and Technology*, 67(10), 2005–2014.
  35. Kampeerapappun P., Ahtong D., Pentrakoon D., Srikulkit K. 2007. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film, *Carbohydrate Polymers* 67, 155–163.
  36. Kawai K, Saathoff E, Antelman G, Msamanga G, Fawzi WW. 2009. Geophagy (soil eating) in relation to anemia and helminth infection among HIV-infected pregnant women in Tanzania. *The American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*. 80:3643.
  37. Kim S., Guymon C.A., *Polym J*. 2011. *Sci. A: Polym. Chem.* 49, 465.
  38. Krochta, J.M., Baldwin, E., NisperosCarriedo, M.O., 1994. *Edible Films and Coatings to Improve Food Quality*. Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.
  39. Kumar, S. A., He, Y. L., Ding, Y. M., Le, Y., Kumaran, M. G., & Thomas, S. 2008. Gas transport through nanopoly(ethylene vinyl acetate) composite membranes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 4898–4904.
  40. Kurek, M., Descours, E., Galic, K., Voilley, A., & Debeaufort, F. 2012. How composition and process parameters affect volatile active compounds in biopolymer films. *Carbohydrate Polymers*, 88, 646656.
  41. Kurek, M., Descours, E., Galic, K., Voilley, A., & Debeaufort, F. 2012. How composition and process parameters affect volatile active compounds in biopolymer films. *Carbohydrate Polymers*, 88, 646656.
  42. Lakshmanan, R., Piggott, J. R., & Paterson, A. 2003. Potential applications of high pressure for improvement in salmon quality. *Trends in Food Science & Technology*, 14(9), 354e363.
  43. Lakshmanan, R., Piggott, J. R., & Paterson, A. 2003. Potential applications of high pressure for improvement in salmon quality. *Trends in Food Science & Technology*, 14(9), 354e363.
  44. Larraza I, Peinado C., Abrusci C., Catalina F., Corrales T. 2011. Hyperbranched polymers as clay surface modifiers for UV cured nanocomposites with



- whiskers or montmorillonite clay. *Macromolecules*, 41(22), 8682–8687.
67. Ray, S. S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., & Ueda, K. 2002. New polylactide/ layered silicate nanocomposites. I. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules*, 35(8), 3104–3110.
  68. Ray, S. S., Okamoto, K., & Okamoto, M. 2003. Structure–property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 36(7), 2355–2367.
  69. Reinbacher WR. 1999. A brief history of clay in medicine. *CMS News*, 11:2223.
  70. Ren, H., Zhu, M., & Haraguchi, K. 2011. Characteristic swelling–deswelling of polymer/ clay nanocomposite gels. *Macromolecules*, 44, 8516–8526.
  71. Rhim, J.W., & Ng, P. K. 2007. Natural biopolymerbased nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411433.
  72. Rhim, J., Hong, S., Park, H., Ng, P., 2006. Preparation and characterization of chitosanbased nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (16), 5814–5822.
  73. Rhim, J., Ng, P., 2007. Natural biopolymerbased nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47 (4), 411–433.
  74. Rhim, J.W., & Ng, P. K. 2007. Natural biopolymerbased nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411433.
  75. Ritz, M., Jugiau, F., Rama, F., Courcoux, P., Semenou, M., & Federighi, M. 2000. Inactivation of *Listeria monocytogenes* by high hydrostatic pressure: effects and interactions of treatment variables studied by analysis of variance. *Food Microbiology*, 17(4), 375382.
  76. Ritz, M., Jugiau, F., Rama, F., Courcoux, P., Semenou, M., & Federighi, M. 2000. Inactivation of *Listeria monocytogenes* by high hydrostatic pressure: effects and interactions of treatment variables studied by analysis of variance. *Food Microbiology*, 17(4), 375382.
  77. Schoenenberger F. 1911. The use of earth (bolus alba) in the healing art. *Journal of the American Osteopathic Association*. 10:413417.
  78. Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y., 2009. Silver Letters. Volume 65, Issues 19–20, Pages 3092–3094.
  56. Nunn J. 2002. *Ancient Egyptian Medicine*. London: Red River Books.
  57. Nykänen, A., Weckman, K., & Lapveteläinen, A. 2000. Synergistic inhibition of *Listeria monocytogenes* on coldsmoked rainbow trout by nisin and sodium lactate. *International Journal of Food Microbiology*, 61(1), 6372.
  58. Nykänen, A., Weckman, K., & Lapveteläinen, A. 2000. Synergistic inhibition of *Listeria monocytogenes* on coldsmoked rainbow trout by nisin and sodium lactate. *International Journal of Food Microbiology*, 61(1), 6372.
  59. Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Bégin, A., & Holley, R. A. 2000. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, 62(1), 139148.
  60. Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Bégin, A., & Holley, R. A. 2000. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *International Journal of Food Microbiology*, 62(1), 139148.
  61. Park, H. M., Liang, X. M., Mohanty, A., Misra, M., & Drzal, T. L. 2004. Effect of compatibilizer on nanostructure of the biodegradable cellulose acetate/ organoclay nanocomposites. *Macromolecules*, 37(24), 9076–9082.
  62. Parolo M. E., Fernandez L. G., Zajonkovsky I., Sanchez M. P. and Baschini M. 2011. Antibacterial activity of materials synthesized from clay minerals. *Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances*. 144151.
  63. Pramanik Sujata, Bharali Pranjal, Konwar B.K., Karak Niranjan. 2014. Antimicrobial hyperbranched poly (esteramide)/ nanofiber modified montmorillonite nanocomposites. *Materials Science and Engineering: C*. Volume 35, Pages 61–69.
  65. Pranee Lertsutthiwong, Khanittha Noomun, Srichal aiKhunthon, Sarintorn Limpanart. 2012. Influence of chitosan characteristics on the properties of biopolymeric chitosan–montmorillonite. *Progress in Natural Science: Materials International*. 22(5):502–508.
  66. Pranger, L., & Tannenbaum, R. 2008. Biobased nanocomposites prepared by in situ polymerization of furfuryl alcohol with cellulose

- layeredsilicatenanocomposites. Volume 47, Issue 19, Pages 6738–6744.
90. Wang, S., Shen, L., Tong, Y., Chen, L., Phang, I., Lim, P., Liu, T., 2005. Biopolymer chitosan/montmorillonitenanocomposites: preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* 90 (1), 123–131.
91. Williams LB, Haydel SE, Giese Jr RF, Eberl DD. 2008. Chemical and mineralogical characteristics of French green clays used for healing. *Clays and Clay Minerals*. 56:437452.
92. Williams, L.B., Haydel, S.E., 2010. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. *International geology review* 52, 745–770.
93. World Health Organization. 2002. Draft report of the 5th WHO Advisory Group Meeting on Buruli ulcer. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
94. Wu T., Xie A. G., Tan Sh. Z., Cai X. 2011. Antimicrobial effects of quaternary phosphonium salt intercalated clay mineral on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. V86, I 1, 232236.
95. Xu, Y., Ren, X., Hanna, M., 2006. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science* 99 (4), 1684–1691.
96. YangQuanling, WuChunNan, Saito Tsuguyuki, Isogai Akira. 2012. Cellulose–clay layered nanocomposite films fabricated from aqueous cellulose/LiOH/urea solution. *Carbohydrate Polymers*.
97. Yang, Q., Fujisawa, S., Saito, T., & Isogai, A. 2012. Improvement of mechanical and oxygen barrier properties of cellulose films by controlling drying conditions of regenerated cellulose hydrogels. *Cellulose*, 19, 695–703.
98. Yang, Q., Fukuzumi, H., Saito, T., Isogai, A., & Zhang, L. 2011. Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*, 12, 2766–2771.
99. Yang, Q., Lue, A., & Zhang, L. 2010. Reinforcement of ramie fibers on regenerated cellulose films. *Composite Science and Technology*, 70, 2319–2324.
100. Yunzhi Ling, YuqiongLuo, JiwenLuo, Xiaoying Wang, Runcang Sun. 2013. Novel antibacterial paper based on quaternizedcarboxymethylchitosan/organic montmorillonite/Ag NP nanocomposites. *Industrial Crops and Products* 51 (2013) 470– 479.
- nanoparticles: green synthesis andtheir antimicrobial activities. *Adv. Colloid Interface* 145, 83–96.
79. SlamovaR. , TrckovaM. , VondruskovaH. , Zraly Z. , Pavlik I. 2011. Clay minerals in animal nutrition. *Applied Clay Science*.Volume 51, Issue 4, Pages 395–398.
80. Sorrentino, A., Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., 2006. Barrier properties of polymer/clay nanocomposites. In: Mai, Y.W., Yu, Z.Z. (Eds.), *Polymer Nanocomposites*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 273–292.
81. Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V., 2007. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science and Technology* 18, 84–95.
82. Uyama, H., Kuwabara, M., Tsujimoto, T., Nakano, M., Usuki, A., Kobayashi, S., 2003. Green nanocomposite from renewable resources: plant oilclay hybrid materials. *Chemistry of Materials* 15, 2492–2494.
83. Vermeer DE, Ferrell Jr RE. 1985. Nigerian geophagical clay: a traditional antidiarrheal pharmaceutical. *Science*. 227:634636.
84. Vermeer DE. 1966. Geophagy among the Tiv of Nigeria. *Annals of the Association of American Geographers*. 56:197204.
85. Viseras C, Aguzzi C, Cerezo P, LopezGalindo A. 2007. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*. 36:3750.
86. Viseras C, LopezGalindo A. 1999. Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*. 14:6982.
87. Walther, A., Bjurhager, I., Malho, J. M., Pere, J., Berglund, L. A., & Ikkala, O. 2010a. Large area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways. *Nano Letters*, 10(8), 2742–2748.
88. Wang Hua, Zeng Changchun, Elkovitch Mark, Lee L. James, and Koelling Kurt W. 2001. Processing and Properties of Polymeric NanoComposites. *Polymer Engineering and Science*, Vol, 41, No. 11
89. WangXiaoying, DuYumin, YangJianhong, WangXiaohui, Shi Xiaowen, HuYing. 2006. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan/