

تأثیر نانوذرات نقره تهیه شده به روش پلاسما بر ویژگی های کاغذ حاصل از خمیر کاغذ کرافت

محدثه رمضانپور چروده^۱، حمیدرضا رودی^{۲*}، حسین جلالی ترشیزی^۳ و حمیدرضا قمی مرزدشتی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران
۲* - نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

پست الکترونیک: h_rudi@sbu.ac.ir

۳- استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

۴- دانشیار، گروه مهندسی پلاسما، پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

چکیده

نیاز به کنترل میکروارگانیزم های بیماری زا در محیط های آلوده انگیزه برای تهیه و تولید محصولات مقاوم در برابر رشد این موجودات از جمله انواع کاغذ ضدباکتری را افزایش داده و روش ها و مواد مختلفی برای تهیه این نوع کاغذها گزارش شده است. هدف از این تحقیق، تهیه نانوذرات نقره با روش پلاسما و بررسی تأثیر افزودن آن به خمیر کاغذ کرافت بر ویژگی های کاغذ تهیه شده می باشد. برای این منظور، ابتدا نانو ذرات نقره در شرایط بهینه شده فرکانس ۱ کیلوهرتز، جریان ۲ آمپر و ولتاژ ۴ کیلوولت تهیه شد. آزمون DLS میانگین اندازه ذرات نقره در مقیاس نانو (۴۱/۲ \approx نانومتر) را تأیید نمود. سپس نانو نقره تهیه شده با مقادیر مصرف ۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ ppm بعد از استفاده از ۰/۰۵ درصد پلی آکریل آمید کاتیونی (CPAM) بر اساس وزن خشک الیاف به عنوان کمک نگهدارنده به خمیر کاغذ کرافت اضافه شد. نتایج ارزیابی خواص کاغذهای تهیه شده (با وزن پایه 60 ± 3 گرم بر مترمربع) نشان داد که افزودن نانوذرات نقره تهیه شده با روش پلاسما تا حدودی منجر به کاهش ویژگی های مقاومتی کاغذ می شود. ضمن اینکه روشی کاغذ نیز کاهش معنی داری را نشان داده است. اما ماتی کاغذ و ویژگی ضدباکتری آن به ویژه در مقادیر مصرف بیش از ۵۰ ppm به طور معنی داری توسعه یافت.

واژه های کلیدی: خمیر کاغذ کرافت، پلاسما، نانوذرات نقره، شاخص کششی، ویژگی ضدباکتری.

مقدمه

است تا خواص ضد میکروبی در آنها ایجاد نمایند. کاغذهای ضدباکتری تأثیر به سزایی بر شرایط بهداشتی و محیطی زندگی انسان ها دارند. از جمله این کاغذها می توان به کاغذهای بهداشتی، کاغذهای بیمارستانی، کاغذهای بسته بندی، کاغذهای اسکناس و همچنین کاغذهای چاپ و تحریر اشاره نمود (Narchin et al., 2016). روش های گزارش شده برای آنتی باکتریال نمودن محصولات مختلف

توسعه جهانی و استانداردهای بالاتر زندگی، مردم را به توجه بیشتر به بهداشت محیط زندگی و کار رهنمون کرده است. از این رو، در علوم مختلف تحقیقات بر روی فناوری تولید و استفاده از مواد ضد میکروبی برای تهیه کالاهای مختلف به طور قابل ملاحظه ای توسعه یافته است. از جمله این کالاهای، می توان به انواع کاغذها اشاره نمود که تلاش شده

تهیه و بعد نانو ماده تهیه شده به خمیر کاغذ کرافت اضافه شده تا تأثیر این افزودن بر ویژگی‌های کاغذ تهیه شده بررسی شود.

مواد و روش‌ها خمیر کاغذ

خمیر کاغذ مورد استفاده در این پژوهش از نوع وارداتی کرافت پهن‌برگان بوده که از کارخانه گلیونه پارس تهران تهیه گردید. خمیر کاغذ از مخزن خمیر کاغذ قبل از جعبه تغذیه ماشین کاغذ تهیه شده است. این خمیر کاغذ بدون هرگونه افزودنی بوده و پس از آبگیری، داخل کیسه‌های پلاستیکی نگهداری و به آزمایشگاه خمیر کاغذ پردیس علمی-تحقیقاتی زیراب منتقل شد. برای آماده‌سازی، براساس دستورالعمل ۰۱-T200-sp، خمیر کاغذ در آب شهری به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شد. سپس برای جداسازی الیاف، مطابق دستورالعمل ۰۴-T227 om-سوسپانسیون به دستگاه جداساز آزمایشگاهی^۴ منتقل و با دور حدود ۱۵۰۰۰ در دقیقه جداسازی الیاف انجام شد. پس از آبگیری دوباره از سوسپانسیون الیاف، خمیر کاغذ به کیسه‌های پلاستیکی منتقل و در یخچال آزمایشگاهی (دمای °C ۴) برای ادامه آزمایش‌ها نگهداری شد.

تهیه نانوقره به روش پلاسما

در این پژوهش از روش پلاسما برای تولید نانوذرات در آب دی‌یونیزه استفاده شده است (شکل ۱). این سیستم شامل منبع تغذیه و یک سیستم مکانیکی است. در این سیستم، از یک منبع تغذیه فرکانس بالا که تولید پالس‌های سوزنی می‌کند، برای ایجاد تخلیه الکتریکی استفاده شده است. همچنین برای یکنواختی تخلیه الکتریکی، ولتاژ تخلیه الکتریکی نسبتاً بالا می‌باشد. برای برآوردن شرایط تولید، نمونه‌های نانوذرات در محیط آب یون‌زدایی شده یک سیستم

از جمله فراورده‌های کاغذی عبارت‌اند از: روش استریل کردن، روش اسپری مواد و نانو مواد (Yan *et al.*, 2016). در این روش‌ها از مواد گوناگونی برای دستیابی به محصول آنتی باکتریال استفاده شده است. این مواد عبارتند از: گوانیدین^۱ (Sun *et al.*, 2010)، روغن مرهم^۲ (Morelli *et al.*, 2015)، دی اکسید تیتانیوم (Wang *et al.*, 2013)، اکسید مس (Booshehri *et al.*, 2015)، پورفیرین^۳ (Prasad *et al.*, 2015)، نانو دی اکسید تیتانیوم (Carpenter *et al.*, 2016) و نانواکسید روی (Rudi, 2016) و نیز یون نقره و نانو ذرات نقره اشاره کرد. اخیراً در بررسی‌های مختلف، نانوذرات نقره را به‌عنوان یک ماده ضد میکروبی جدید برای کاربردهای پزشکی معرفی کرده‌اند (Wang *et al.*, 2013). نانوذرات نقره دارای خصوصیات فیزیکی-شیمیایی مختلفی همانند سطح ویژه بالا، رفتار غیرخطی، فعالیت کاتالیزوری، هدایت گرمایی و الکتریکی بالا (Afra *et al.*, 2015)، پایداری شیمیایی خوب (Li *et al.*, 2016)، تأثیر بسیار زیاد، قابلیت تحمل شرایط مختلف، سازگاری با محیط زیست، عدم ایجاد و افزایش مقاومت و سازگاری در میکروارگانیسم می‌باشند (Afra *et al.*, 2015). این ذرات در مقایسه با آنتی‌بیوتیک‌های مرسوم قابلیت و بازده بالاتری در مقابل چندین عامل بیماری‌زا دارند (Alshehri *et al.*, 2015). روش‌های مختلفی برای تهیه نانوذرات نقره عنوان شده است و تأثیر روش‌های تهیه آنها بر خواص انواع مختلف کاغذ گزارش شده است (Yan *et al.*, 2016). در این بین، پلاسما به‌عنوان یک روش جدید در تهیه نانوذرات به‌شمار می‌آید که برای تهیه نانوذرات فلزی و نانولوله‌های کربنی بکار رفته است (Ghomi *et al.*, 2013). نانوذرات تهیه شده با این روش دارای مزایایی از جمله سهولت تهیه، مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید دوباره و درصد خلوص بالا می‌باشند (Ghomi *et al.*, 2013).

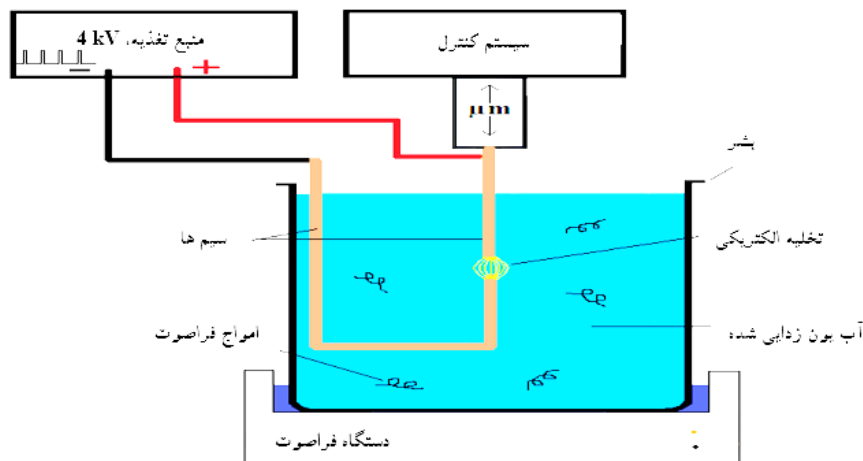
از این رو با توجه به سهولت تهیه نانوذرات نقره با پلاسما، در این تحقیق ابتدا با استفاده از روش پلاسما نانوذرات نقره

3- Porphirin
4- Disintegrator

1- Guanidin
2- Copaiba

فراصوت به درون بشر منتقل شود. در روش پلاسما در محیط مایع (آب)، چگالی بالایی از جریان از بین دو الکترود فلزی عبور کرده (شکل ۲) و این امر موجب بخارشدن اتم‌های فلز از سطح الکترود می‌شود. اتم‌های بخار شده از سطح فلز به صورت خوشه‌هایی با ابعاد مختلف در محیط مایع (آب یون‌زدایی شده) چگالش حاصل کرده و نانوساختارهایی با ویژگی‌های مختلف را تشکیل می‌دهند. تولید نمونه در ولتاژ اولیه ۴ کیلوولت، جریان ۲ آمپر، فرکانس ۱ کیلوهرتز، پهنای پالس ۱ μs ، قطر الکترود ۱ mm، فاصله بین الکترودی تقریبی ۵۰ μm ، حجم ۵۰ ml آب یون‌زدایی شده، مدت زمان ۳۰ دقیقه و در دما و فشار معمولی انجام می‌شود.

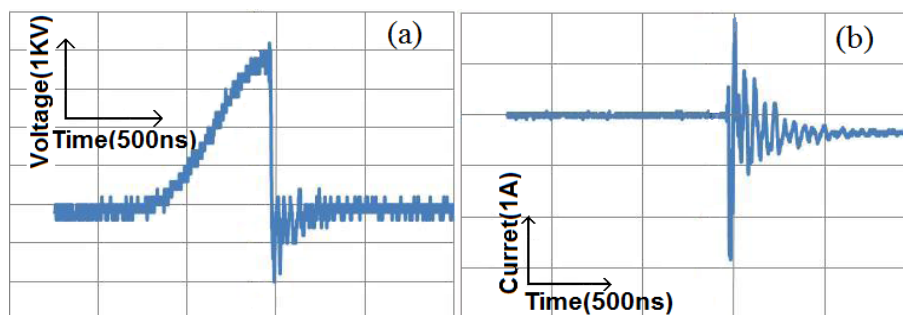
مکانیکی طراحی و ساخته شده است. به منظور جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات از سیستم فراصوت استفاده شد. در این سیستم مکانیکی از دو الکترود فلزی به قطر یک میلی‌متر از جنس نقره با خلوص ۹۹/۹۹ درصد که در بشری شیشه‌ای حاوی آب یون‌زدایی شده قرار می‌گیرند، برای تولید پلاسما استفاده می‌شود. با چرخش پیچ میکرومتری حرکت چرخشی به حرکت انتقالی تبدیل و الکترود بالایی با دقت ۰/۰۱ میکرومتر به سمت پایین حرکت داده می‌شود. برخلاف الکترود بالایی، الکترود پایینی ثابت است. قسمت پایینی این سیستم مکانیکی را در داخل یک بشر شیشه‌ای حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده فرو برده و این بشر شیشه‌ای درون یک دستگاه فراصوت ۵۰ وات که از آب معمولی پر شده است، قرار داده می‌شود تا ارتعاشات حاصل از



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از دستگاه تولید نانوذرات فلزی با روش پلاسما

با ابعاد مختلف در محیط مایع (آب یون‌زدایی شده) چگالش حاصل کرده و نانو ساختارهایی با ویژگی‌های مختلف را تشکیل می‌دهند. تهیه این نانوذرات به شدت تحت تأثیر جریان، ولتاژ و فرکانس می‌باشد.

شکل ۱ طرح شماتیک روش پلاسما را ارائه کرده است. در این روش، با عبور یک جریان بین دو الکترود فلزی در محیط مایع، چگالی بالایی از دو الکترود عبور کرده و این امر موجب بخار شدن اتم‌های فلز از سطح الکترود آند می‌شود. اتم‌های بخار شده از سطح فلز به صورت خوشه‌هایی



شکل ۲- ولتاژ (a) و امواج جریان یافته (b) در محیط آب یونزدایی شده در روش پلاسما (Ghomi et al., 2013)

نقره در شبکه الیاف، پس از رقیق‌سازی به میزان ۰/۰۵ درصد بر اساس وزن خشک الیاف مورد استفاده قرار گرفت.

برای تیمار الیاف با نانونقره در ۴ سطح ۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ بخش در میلیون (ppm)، از سوسپانسیون خمیرکاغذ با خشکی حدود ۰/۵ درصد (درجه روانی ml.CSF ۲۰±۳۲۰) در شرایط اختلاط ۸۰۰ rpm استفاده شد. دوغاب مزبور به دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز منتقل و از هریک از تیمارها براساس دستورالعمل ۰۲-T۲۰۵ sp، کاغذ دست‌ساز استاندارد با وزن پایه ۶۰±۳ گرم بر مترمربع تهیه و پس از مشروط‌سازی در شرایط استاندارد دمایی استاندارد (T=۲۳±۱ °C) و رطوبتی (RH=۵۰±۲) درصد، خواص آنها براساس روش‌های مندرج در جدول ۱ تعیین گردید.

تجزیه و تحلیل آماری این تحقیق در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با یک نمونه شاهد بدون هرگونه افزودنی و ۳ سطح افزودن نانوماده و با ۴-۶ تکرار برای هر آزمون بوده که پس از آزمون توزیع نرمال داده‌ها، بررسی‌های آماری آزمون تجزیه واریانس و گروه‌بندی میانگین‌ها با روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اعتماد ۹۵ درصد (سطح معنی‌داری ۰/۰۵) با استفاده از نرم‌افزار SPSS 21 انجام شد.

اندازه‌گیری اندازه ذرات تهیه‌شده با روش DLS^۱

تفرق دینامیک نور روشی فیزیکی است که برای تعیین خواص مربوط به اندازه ذرات موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون استفاده می‌شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون به‌کار می‌رود. این روش به برهم‌کنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده‌شده به وسیله نانوذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می‌کند که می‌تواند به قطر ذره ارتباط داده شود. روش تفرق دینامیک نور که طیف‌سنجی ارتباط فوتونی^۲ (PCS) نیز نامیده می‌شود، برای اندازه‌گیری اندازه ذرات در محیط مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. این آزمون به وسیله دستگاه آلمانی Nanophoxe 90-246 V مستقر در پژوهشکده گیاهان دارویی دانشگاه شهید بهشتی انجام شد.

مواد شیمیایی، تیمار خمیرکاغذ و ارزیابی خواص کاغذ پلی‌اکریل آمیدکاتیونی مورد استفاده (محصول شرکت Degussa آلمان) به شکل مایع نزدیک به سفید (Density≈1.1 g/cm³, Viscosity≈5500 Pa.s, pH≈3.5, Molecular weight≈250 kDa) از شرکت چوب و کاغذ مازندران تهیه گردید. این پلیمر کاتیونی به‌عنوان کمک نگهدارنده برای ماندگاری بالاتر نانوذرات

جدول ۱- دستورالعمل‌های تعیین ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ

ویژگی‌ها	آیین‌نامه	دستگاه‌های مورد استفاده
برش نمونه‌های آزمونی	T۲۲۰ sp-۰۱	MARACO PAPER CUTTER
گراماژ کاغذ	T۴۱۰ om-۰۲	-
دانسیته ظاهری	T۴۱۱ om-۰۵	-
میزان خاکستر	T۲۱۱ om-۰۲	Muffle furnace
شاخص مقاومت به کشش	T۴۹۴ om-۰۶	GOTECH Tensile strength Tester
شاخص مقاومت به ترکیدن	T۴۰۳ om-۰۲	DRK 109 Bursting Tester
شاخص مقاومت به پاره شدن	T۴۱۴ om-۰۴	DRK 108E Tearing Tester
خواص نوری	T۴۵۲ om-۰۸	DRK 103B Brightness and Color tester

آزمون ضد باکتریایی کاغذ

به منظور تشخیص اثر ضد باکتری بودن نانوقره از باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا استفاده گردید. این باکتری سومین عامل عفونت‌های بیمارستانی پس از استافیلوکوکوس اوریوس و اشریشیا کلی است. مقاومت بالای این باکتری در مقابل مواد ضد میکروبی باعث پیچیده‌تر شدن درمان عفونت‌های ناشی از آن شده است و یکی از معضلات بزرگ پزشکی می‌باشد (Rajabpour et al., 2013).

برای انجام این آزمون از روش کشت چمنی و ارزیابی هاله عدم رشد استفاده شد (Yazdani aghmashhadi et al., 2017). برای بررسی میکروسکوپی از محیط کشت آگار استفاده شد. پس از تهیه سوسپانسیون باکتری، حجم معینی از محلول توسط نمونه بردار (حدود ۵۰ μL) در هر پتری دیش حاوی محیط کشت به طور یکنواخت در سطح پخش می‌شود. برای جلوگیری از انتشار باکتری، دیسک پلیت‌ها به مدت ۱۰ دقیقه زیر هود میکروبی قرار داده شده و بعد به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۱°C انکوبه می‌شود. سپس تشکیل هاله عدم رشد پیرامون نمونه کاغذ به عنوان ملاک ارزیابی برای ویژگی ضد باکتریایی مورد استفاده قرار

می‌گیرد.

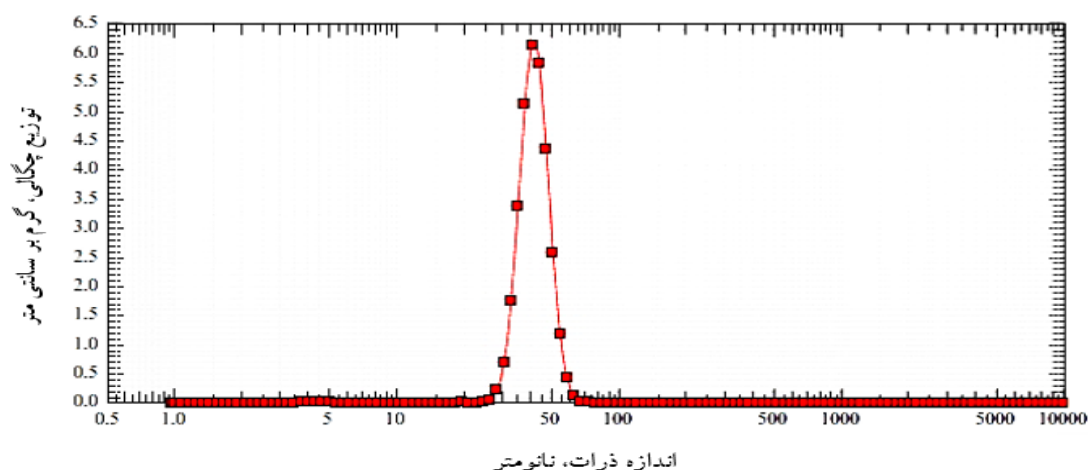
نتایج

میانگین اندازه ذرات نانوقره تهیه شده

همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، نتایج آزمون تفرق دینامیک نور (DLS) میانگین اندازه ذرات نقره تولید شده را ۴۱/۲ نانومتر نشان می‌دهد. پهنای نانوذرات برابر با ۲۰/۳۲ نانومتر است و همچنین میانگین قطر حجمی ذرات (VMD) برابر با ۴۱/۶۸ نانومتر می‌باشد. از تقسیم میانگین قطر حجمی ذرات بر پهنای آنها، شاخص پراکندگی کلوئیدی (PDI) ۴ و به عبارتی دیگر یکنواختی سوسپانسیون محاسبه می‌گردد. در نتیجه با توجه به نتایج به دست آمده برای نانوذرات نقره، شاخص پراکندگی و یکنواختی کلوئید نانوذرات نقره تولید شده برابر با ۰/۲۳ می‌باشد. اگر این شاخص در دامنه ۰/۷ - ۰/۰۸ قرار گیرد، نشان دهنده توزیع و پراکنش یکنواخت ماده (نانوذرات نقره) در سیستم کلوئیدی می‌باشد. بعلاوه، نتایج DLS نشان داد که ذرات کلوئیدی نانوذرات نقره در آب یون زدایی شده دارای قابلیت زتای حدود ۳۳/۷۲- میلی‌ولت می‌باشد.

3- Volume medium diameter
4- Polydispersity index

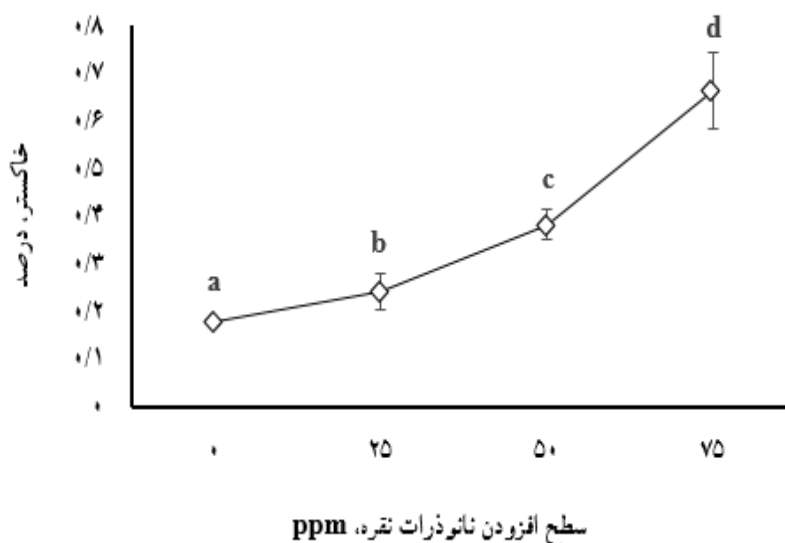
1- Dynamic light scattering
2- Width



شکل ۳- میانگین و توزیع ذرات نقره تهیه شده با روش پلاسما اندازه گیری شده با آزمون تفرق دینامیک نور (DLS)

۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ ppm به خمیر کاغذ کرافت بر ویژگی های کاغذ نهایی بررسی شد.

پس از تأیید اندازه ذرات نقره در مقیاس نانو و با توجه به اهداف مورد نظر برای انجام این پژوهش، نتایج تأثیر افزودن نانوذره نقره تهیه شده با روش پلاسما در چهار سطح



شکل ۴- تأثیر افزودن نانوذره نقره تهیه شده با روش پلاسما بر میزان خاکستر کاغذ تهیه شده از خمیر کاغذ کرافت

(میله خطا روی ستون ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف روی ستون ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان 95 درصد می باشد).

درصد خاکستر

برای بررسی موفقیت در ماندگاری نانوذرات نقره در شبکه الیاف از آزمون شعله‌وری نمونه‌های کاغذ در کوره الکتریکی استفاده شده است (Yazdani aghmashhadi *et al.*, 2017). نتایج اندازه‌گیری میزان خاکستر نمونه‌های کاغذ کرافت تهیه‌شده در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد ذرات نانونقره به خوبی در شبکه کاغذ تثبیت شده‌اند و با افزایش درصد نانونقره مصرفی، میزان خاکستر کاغذهای دست‌ساز افزایش محسوسی را نشان داده است. نتایج تجزیه واریانس نیز حکایت از آن دارد که در اثر افزایش مقدار مصرف نانو نقره، بین میانگین‌های میزان خاکستر در کاغذهای شاهد و پرشده با نانوذرات نقره اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد وجود دارد ($p \leq 0/05$).

شاخص‌های مقاومتی

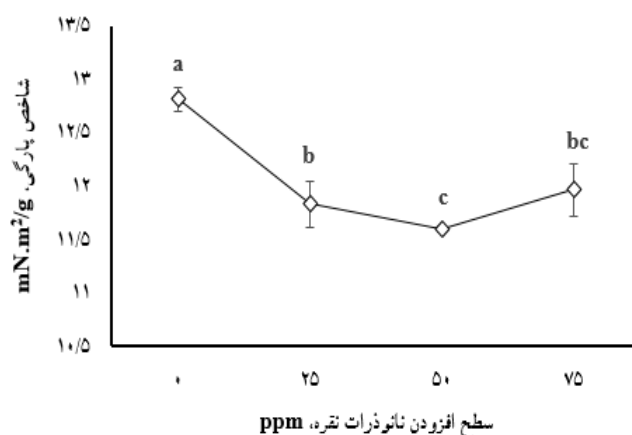
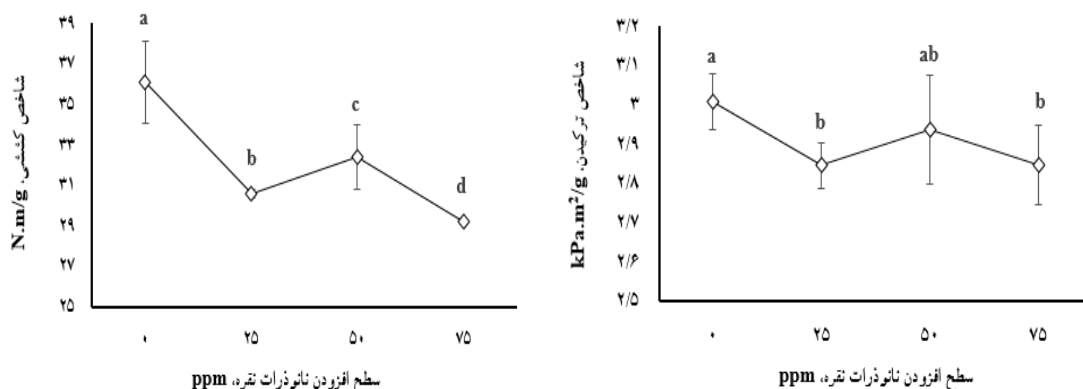
نتایج مربوط به شاخص‌های مقاومتی کاغذهای تهیه‌شده در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که شاخص‌های مقاومتی در کاغذهای حاصل از الیاف کرافت پرشده با نانوذرات نقره در حضور میزان ثابت کمک نگهدارنده CPAM کاهش محسوسی داشته است. نتایج تجزیه واریانس نیز حکایت از آن دارد که با افزایش میزان مصرف نانو ذرات نقره، بین تیمارهای مختلف از نظر شاخص‌های مختلف مقاومتی در سطح اعتماد ۹۵ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد ($p \leq 0/05$). طبق گروه‌بندی آزمون دانکن، تیمارها در گروه‌های مختلفی طبقه‌بندی می‌شوند. به‌عنوان مثال شاخص‌های کششی، ترکیدن و پارگی در نمونه شاهد (کاغذ بدون نانونقره) به ترتیب $۲/۰۳ \pm ۳۶/۰۹$ N.m/g و $۰/۰۷ \pm ۳/۰$ kPa.m²/g و

$۰/۱ \pm ۱۲/۸۱$ mN.m²/g اندازه‌گیری شد که با افزودن ۷۵ ppm نانوذرات نقره به روش پلازما به خمیر کاغذ کرافت این شاخص‌ها به ترتیب تا حدود $۰/۱۷ \pm ۲۹/۲۰$ N.m/g و $۰/۱ \pm ۲/۸$ kPa.m²/g کاهش یافتند.

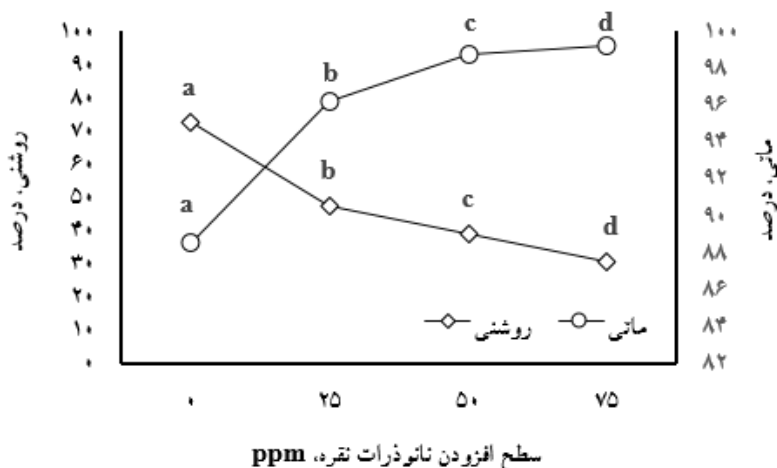
خواص نوری

ماتی کاغذ خاصیتی است که مانع عبور نور از کاغذ می‌شود. این ویژگی تابع عواملی مانند وزن پایه، ضریب جذب و ضریب پخش نور کاغذ است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزودن ماده نانونقره به خمیر کاغذ و نیز افزایش مصرف آن، میزان ماتی افزایش قابل توجهی داشته است و اثر افزایش نانونقره در حضور ثابت ماده کمک نگهدارنده CPAM بر میزان ماتی کاغذ در سطح اطمینان ۹۵ درصد دارای اختلاف معنی‌داری است. به طوری که کمترین میزان ماتی مربوط به کاغذ شاهد و بیشترین میزان آن مربوط به کاغذ تیمار شده با ۷۵ ppm نانونقره می‌باشد.

نتایج حاصل از این آزمون روشنی کاغذ حکایت از کاهش معنی‌دار آن در کاغذ دست‌ساز تیمار شده با نانوذرات نقره دارد. نتایج تجزیه واریانس نیز حکایت از آن دارد که اثر افزایش ماده نانونقره در میزان ثابت ماده کمک نگهدارنده، بر میزان روشنی کاغذ در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار بوده و منجر به کاهش محسوس روشنی کاغذ می‌شود. به عبارت دیگر، روشنی کاغذهای تیمار شده با نانوذره نقره تهیه‌شده به روش پلازما در سطوح ۲۵، ۵۰ و ۷۵ ppm نسبت به کاغذ تیمار نشده به ترتیب ۳۴/۴، ۴۶ و ۵۷ درصد کاهش نشان داده است.



شکل ۵- تأثیر افزودن نانونقره تهیه شده با روش پلاسما بر شاخص‌های کاغذ تهیه شده از خمیر کاغذ کرافت (میله خطا روی ستون‌ها نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد می‌باشد. حروف روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان 95 درصد می‌باشد).

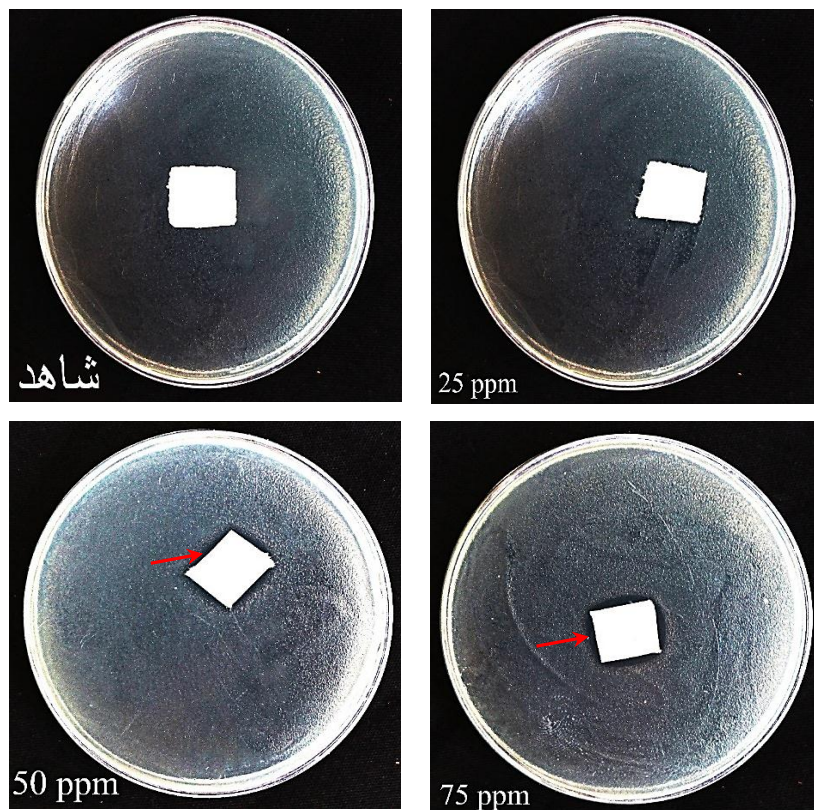


شکل ۶- تأثیر افزودن نانونقره تهیه شده با روش پلاسما بر خواص نوری کاغذ تهیه شده از خمیر کاغذ کرافت (میله خطا روی ستون‌ها نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد می‌باشد. حروف روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان 95 درصد می‌باشد).

آزمون ضدباکتری کاغذ

به طور کلی یکی از ویژگی‌های قابل انتظار برای کاغذ پرشده با نانوذرات نقره، ویژگی ممانعت رشد برای میکروارگانیسم‌ها و به ویژه انواع باکتری می‌باشد. نتایج آزمون ضد باکتری نمونه‌های کاغذ کرافت شاهد و نمونه‌های پرشده با نانوذرات نقره تهیه شده با روش پلاسما با استفاده از باکتری سودوموناس آئروژینوزا (*P. Aeruginosa*) در شکل ۷ ارائه شده است. ارزیابی تصاویر تهیه شده نشان می‌دهد که محدوده عدم رشد باکتری *P. Aeruginosa* در نمونه‌های

پرشده با نانوقره به‌ویژه در سطوح مصرفی ۵۰ و ۷۵ ppm به وضوح دیده می‌شود و این امر نمایانگر عدم حضور باکتری *P. Aeruginosa* می‌باشد. به عبارتی دیگر، با افزودن نانوذرات نقره تهیه شده به روش پلاسما به خمیر کاغذ کرافت نه تنها امکان رشد و ادامه زندگی باکتری *P. Aeruginosa* بر روی نمونه‌های کاغذ حاصل وجود ندارد؛ بلکه کاغذهای ضد باکتری تهیه شده مانع رشد این باکتری در محدوده پیرامونی خود نیز می‌شوند.



شکل ۷- نتایج آزمون ضدباکتری با استفاده از باکتری *P. Aeruginosa* (به مدت ۲۴ ساعت در دمای 37°C و شرایط نوری معمولی) بر روی کاغذهای کرافت: تیمار نشده (شاهد) و تیمار شده با نانوقره تهیه شده با روش پلاسما در سطوح ۲۵، ۵۰ و ۷۵ پی پی ام.

بحث

تهیه نمود که دارای میانگین و توزیع مناسبی در این مقیاس باشد. با توجه به اینکه ذرات باردار می‌توانند بین خود دافعه ایجاد کنند، اندازه بزرگی قابلیت زتا به عنوان شاخصی از پایداری سیستم کلوئیدی تلقی می‌گردد. براین اساس، تراز

نتایج DLS بر این نکته تأکید دارد که این امکان وجود دارد تا با به کارگیری روش پلاسما ذرات کلوئیدی از نقره در محدوده و مقیاس نانو (اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر)

عاملی که باعث کاهش سطح نسبی پیوند^۱ بین الیاف شود، شاخص‌های مقاومتی کاغذ نهایی را نیز کاهش می‌دهد (Barzan *et al.*, 2015). نانوذرات نقره نیز احتمالاً به دلیل جلوگیری مستقیم از پیوند بین الیاف و افت سطح پیوند بین الیاف سلولزی (کاهش RBA) بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ اثر منفی گذاشته و باعث افت این ویژگی‌ها در نمونه‌های کاغذ شده است (Bown, 1997).

البته به‌کارگیری نانوذرات نقره با روش پلاسما سبب تغییر ویژگی‌های نوری کاغذها نیز شده است. به‌طوری‌که میزان این تغییرات متأثر از ساختار کاغذ، اندازه و سطح ویژه مواد افزودنی و عمدتاً پرکننده‌های معدنی است که در نهایت باعث پراکنش نور و کاهش و یا افزایش خواص نوری در کاغذ می‌شود. افزودن نانوذرات نقره به دلیل افزایش ضریب پراکندگی نور از سطح کاغذ منجر به افزایش ماتی کاغذ شده است (Shen *et al.*, 2009). ضمن اینکه کاهش مقاومت‌های کاغذ (افزایش ضخامت و حجیمی کاغذ) نیز در افزایش ماتی کاغذ تأثیرگذار خواهد بود. در مقابل روشنی کاغذ روند کاهش را نشان داد که این تغییر را می‌توان بطور مستقیم به رنگ سبز سوسپانسیون نانوذرات نقره نسبت داد که در هنگام تشکیل نانوذرات ایجاد شده است. به همین دلیل با به‌کارگیری مقادیر بیشتر نانوذرات نقره در خمیر کاغذ، رنگ کاغذ به سمت قهوه‌ای روشن متمایل و در نتیجه روشنی کاغذ افت بیشتری داشته است. نتیجه مشابهی در گزارش‌ها اشاره شده است (Imani *et al.*, 2011; Montazer *et al.*, 2012).

بعلاوه، همان‌طور که قابل‌انتظار هم بود نانوذرات نقره این قابلیت را در کاغذهای کرافت تیمار شده ایجاد کرد تا در شرایط نوری معمولی با تشکیل محدوده عدم رشد، به‌طور کامل مانع رشد باکتری *P. Aeruginosa* بر روی خود و محیط اطراف خود شوند (Tahan *et al.*, 2006; Yazdani, 2017). تحقیقات متعددی مبتنی بر نحوه عملکرد و واکنش‌های احتمالی بین نانو ذرات با

تقسیم‌بندی عمومی بین سوسپانسیون پایدار و ناپایدار عموماً ± 30 میلی‌ولت می‌باشد. ذرات با قابلیت بیشتر از $+30$ میلی‌ولت یا کمتر از -30 میلی‌ولت عموماً پایدار در نظر گرفته می‌شود (Jamali *et al.*, 2017). از این‌رو نانوذرات نقره تهیه‌شده با این روش به علت قابلیت زتای منفی (دامنه کمتر از -30 میلی‌ولت) و دافعه بارهای همنام ذرات، مانع تشکیل دلمه‌های ذرات شده، در نتیجه سیستم پایدار و مقاوم در برابر ته‌نشینی ایجاد می‌کند.

نانوذرات نقره تهیه‌شده با این روش با استفاده از کمک نگهدارنده کاتیونی CPAM به‌خوبی در شبکه کاغذ بدام افتاده است؛ زیرا در ارزیابی میزان خاکستر، افزایش آن در کاغذ بطور مستقیم مربوط به استفاده از نانو ذرات نقره مربوط می‌باشد؛ زیرا پلیمر کاتیونی CPAM به‌عنوان یک ماده آلی در هنگام فرایند اندازه‌گیری خاکستر و شعله‌ورسازی کاملاً می‌سوزد و ماده‌ای که می‌ماند نانو نقره است که به‌علت معدنی بودن باعث افزایش میزان خاکستر می‌شود. ضمن اینکه حضور پلی‌آکریل آمید کاتیونی به‌طور مستقیم باعث افزایش خاکستر می‌شود. پلی‌آکریل آمید کاتیونی دارای گروه‌های آمینی است که پیوندیابی خوبی با الیاف دارند و منجر به تشکیل دلمه‌های الیاف می‌شوند. این امر موجب به دام انداختن و نگهداری بیشتر نانو نقره می‌گردد. در نتیجه با افزایش میزان ماندگاری نانو ذرات نقره، میزان خاکستر کاغذ افزایش می‌یابد (Hamzeh & Rostampour, 2008).

افزودن نانوذرات نقره منجر به کاهش خواص مقاومتی کاغذ شده است. بنابراین به نظر می‌رسد شبیه به مفاهیمی که در پرکننده‌ها مطرح است، برای یک افزودنی معدنی، شکل و اندازه ذرات نقش مهمی در افت مقاومت‌ها دارد. هرچه اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر باشد، اثرهای منفی بر روی مقاومت کاغذ بیشتر است (Holik, 2006). از این‌رو کاهش مقاومت‌ها در اثر افزودن نانوذرات نقره را می‌توان به دانه‌بندی بسیار ریز ذرات آن نسبت داد. به‌طور کلی هر

دستیابی به ویژگی‌های ضدباکتری در برخی از انواع کاغذ نیمه‌کششی از آن بهره جست.

منابع مورد استفاده

- Alshehri, S.M., Aldalbahi, A., Al-Hajji, A.B., Chaudhary, A.A., Panhuis, M., Alhokbany, N. and Ahamad, T., 2016. Development of carboxymethyl cellulose-based hydrogel and nanosilver composite as antimicrobial agents for UTI pathogens. *Carbohydrate Polymers*, 138: 229-236.
- Barzan, A., Resalati, H. and Asadpour-Atoei, G., 2015. Study of using water softening process byproduct, calcium carbonate on fine paper production. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 30(1): 14-25.
- Booshehri, A.Y., Wang, R. and Xu, R., 2015. Simple method of deposition of CuO nanoparticles on a cellulose paper and its antibacterial activity. *Chemical Engineering Journal*, 262: 999-1008.
- Bown, R., 1997. Particle Size, Shape and Structure: Effects of fillers on paper. *Proceedings of Pira International conference on use of minerals in papermaking*, pp: 62-78, Pira publications, Manchester, UK.
- Carpenter, B.L., Scholle, F., Sadeghifar, H., Francis, A.J., Boltersdorf, J., Weare, W.W. and Ghiladi, R.A., 2015. Synthesis, characterization, and antimicrobial efficacy of photomicrobicidal cellulose paper. *Biomacromolecules*, 16(8):2482-2492.
- Ghomi, H., Yousefi, M., Shahabi, N. and Khoramabadi, M., 2013. Ultrasonic-assisted spark plasma discharge for gold nanoparticles synthesis. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 168(11-12): 881-891.
- Hamzeh, Y. and Rostampour, A., 2008. *Principals of papermaking chemistry*, Tehran University Press, 424p. (In Persian).
- Holik, H., 2006. *Handbook of paper and board*, Wiley-VCH Verlag GmbH and KGaA Co., Weinheim, Germany, 505p.
- Imani, R., Talaiepour, M., Dutta, J., Ghobadinezhad, M., Hemmasi, A. and Nazhad, M., 2011. Antibacterial filter paper. *Bioresources*, 6(1): 891-900.
- Li, J., Liu, X., Lu, J., Wang, Y., Li, G. and Zhao, F., 2016. Anti-bacterial properties of ultrafiltration membrane modified by graphene oxide with nanosilver particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 484: 107-115.
- Montazer, M., Sadatdar, A. and Rahimi, M., 2012.

ماکرومولکول‌های موجودات زنده انجام شده است. اختلاف بار سطحی بین مواد نانو نقره و باکتری می‌تواند عامل جذب و اتصال نانو ذره به سطح سلول باشد و با کاهش تراوایی غشاء سلولی و یا کاهش تکثیر آنها باعث مرگ سلول شود (Soltani nezhad *et al.*, 2011). همچنین احتمال داده می‌شود یون‌های آزاد شده پروتئین‌های سطحی (SH) از نانو مواد با گروه‌های تیول سلول‌های باکتری واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌های غشاء سلول‌های باکتریایی عمل اتصال مواد معدنی از سطح دیواره را به عهده دارند که نانو مواد با اثر بر روی این پروتئین‌ها، باعث غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشاء شده (Tahan *et al.*, 2006) و در نتیجه باعث مرگ سلولی می‌شوند.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، ابتدا نانوذرات کلوئیدی نقره با روش پلاسما در آب یون‌زدایی شده بدون استفاده از عناصر شیمیایی و پایدارکننده‌ها تهیه شد. سپس نانوماده تهیه‌شده به خمیرکاغذ کرافت اضافه شده تا تأثیر این افزودن بر ویژگی‌های مختلف کاغذ تهیه‌شده مورد ارزیابی قرار گیرد. نتایج آنالیز DLS نشان‌دهنده تشکیل نانوذراتی از فلز نقره با میانگین حدود ۲۰۰/۲ در جریان حدود ۲ آمپر می‌باشد. اندازه‌گیری میزان خاکستر کاغذ بیانگر ماندگاری این ذرات در شبکه الیاف با کمک CPAM می‌باشد. ارزیابی خواص مقاومتی و نوری کاغذهای تهیه‌شده نشان داد که افزودن نانوذرات نقره تهیه‌شده با روش پلاسما منجر به کاهش ویژگی‌های مقاومتی و روشنی کاغذ می‌شود. در مقابل ماتی کاغذ روند افزایشی داشته است. آزمون ضدباکتری نمونه‌های کاغذ کرافت تیمارشده با نانو ذرات نقره تهیه‌شده به روش پلاسما در برابر باکتری *P. Aeruginosa* نشان داد که کاغذهای تیمارشده با این ذرات در مقادیر بیش از ۵۰ پی پی ام، این قابلیت را دارند تا حتی در شرایط نوری معمولی به‌طور کامل مانع رشد این باکتری بر روی خود و محیط اطراف خود شوند. با توجه به آسانی تهیه نانوذرات نقره با این روش، به نظر می‌رسد می‌توان به‌عنوان یک افزودنی برای

- R., 2015. Producing of microball nanosilver and applying to the paper to improve its antibacterial property. *Journal of Forest and Wood Products*, 68(3): 547-557.
- Jamali, A., Razavizadeh, S., Aliahmadi, A. and Ghomi, H., 2017. Antibacterial activity of silver and zinc oxide nanoparticles produced by spark discharge in deionized water. *Contributions to Plasma Physics*, 57(8): 316-321.
- Narchin, P., Afra, A., Saraeian, A.R., Resalati, H. and Ebrahimi, P., 2016. Effect of milling of clay on the absorption of nano-silver and investigation of its antibacterial effect in the paper. *Forest and Wood Science and Technology Research*, 23(2): 141-160.
- Rajabpour, M., Arabestani, M.R., Yousefi Mashof, R. and Alikhani, M.Y., 2012. Determination of MIC of three different classes of antidepressant in clinical isolates of *Pseudomonas aeruginosa* isolated from patients admitted to Hamedan educational hospitals. *Iranian Journal of Microbiology*, 7(3): 18-25.
- Rudi, H., 2015. Comparing the antibacterial property of recycled and virgin paper using zinc oxide nanorods. *Quarterly Journal of Environmental Health*, 2(4): 265-266.
- Soltani nezhad, S. and Mokhtari, T., 2011. The antibacterial activity of methanol extract of eucalyptus leaves against *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* and *Streptococcus pyogenes*. *In Vitro*, 2(4): 21-28.
- Tahan, C., Leung, R., Zenner, G.M., Ellison, K.D., Crone, W.C. and Miller, C.A., 2006. Nanotechnology and Improving Packaged Food Quality and Safety: Part 2. Nanocomposites. *American Journal of Physics*, 74(5): 443-448.
- Production of antibacterial Silk by proteases enzyme and nano silver. *Journal of the Iranian Carpets Association*, 19: 75-82.
- Morelli, C.L., Mahrous, M., Belgacem, M.N., Branciforti, M.C., Bretas, R.E.S. and Bras, J., 2015. Natural copaiba oil as antibacterial agent for bio-based active packaging. *Industrial Crops and Products*, 70: 134-141.
- Prasad, V., Arputharaj, A., Bharimalla, A.K., Patil, P.G. and Vigneshwaran, N., 2016. Durable multifunctional finishing of cotton fabrics by in situ synthesis of nano-ZnO. *Applied Surface Science*, 390: 936-940.
- Sun, S., An, Q., Li, X., Qian, L., He, B. and Xiao, H., 2010. Synergistic effects of chitosan-guanidine complexes on enhancing antimicrobial activity and wet-strength of paper. *Bioresource Technology*, 101(14): 5693-5700.
- Wang, J., Liu, W., Li, H., Wang, H., Wang, Z., Zhou, W. and Liu, H., 2013. Preparation of cellulose fiber-TiO₂ nanobelt-silver nanoparticle hierarchically structured hybrid paper and its photocatalytic and antibacterial properties. *Chemical Engineering Journal*, 228: 272-280.
- Yan, J., Abdelgawad, A.M., El-Naggar, M.E. and Rojas, O.J., 2016. Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized In-situ by solution spraying onto cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 147: 500-508.
- Yazdani aghmashhadi, O., Asadpour atoe, G., Rasooly Garmaroody, E. and Imani, R., 2017. Application of nano silver in the production of antibacterial bank-note. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 31(1): 166-179.
- Afra, A., Mohammadi, M., Saraeian, A.R. and Imani,

Effect of silver nanoparticles prepared by plasma method on properties of papers made from Kraft pulp

M. Ramezanpour-Charvadeh ¹, H. Rudi ^{2*}, H. Jalali-Torshizi ³ and H. Ghomi marzdashti⁴

1- M.Sc. Student, Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

2*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, E-mail: h_rudi@sbu.ac.ir

3-Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

4-Associate Prof., Department of Plasma engineering, Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

Received: Oct., 2018

Accepted: March, 2019

Abstract

A need for control of pathogenic microorganisms in contaminated environments has motivated to prepare the products such as antibacterial papers which resists growth of such organisms. Different methods and materials have been used to make these papers. The purpose of current research is to fabricate silver nanoparticle by means of plasma method and investigate the effect of adding such nanoparticles on the properties of resulting kraft papers Silver nanoparticles have been produced in optimized conditions of 1 kHz frequency, 2 A current and 4 kV voltage, using an instrument developed in Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University. The DLS test confirmed the average size of silver particles at nano scale (≈ 41.2 nm). Then, the prepared silver nanoparticles were added at the levels of 0, 25, 50 and 75 ppm to the kraft pulp using cationic polyacrylamide (CPAM) at the dosage of about 0.05 based on oven dry of fibers as retention agent. The results of paper properties evaluation (having basis weight $\approx 60 \pm 3$ g/m²) have shown that addition of silver nanoparticles synthesized by plasma method lead to loss of paper strength. The paper brightness has also exhibited a meaningful decrease. However, the paper opacity and antibacterial property was significantly developed at the consumption levels of higher than 50 ppm.

Keywords : Kraft pulp, plasma, silver nanoparticles, tensile index, antibacterial property.