مطالعه تأثیرات نانو سلولز تیمار شده با نانو ذرّات نقره بر روی ویژگی‌های مقاومتی و بهداشتی کاغذهای بسته‌بندی

مهدیس شفاعی [1*]، الیاس افرا [2]، علی قاسمیان [3] محمدرضا دهقانی فیروزآبادی [4] پونه ابراهیمی [5]

تاریخ دریافت مقاله: فروردین ماه۱۳۹۳

تاریخ پذیرش مقاله: تیر ماه ۱۳۹۳

چکیده

امروزه ضرورت استفاده از فراورده‌های کاغذی در زندگی بشر احساس می‌شود که می‌توان از مصارف کاربردی آن به تولید کاغذهای بهداشتی و مقواهای بسته‌بندی اشاره کرد. بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ در مباحث کاربردی آن از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. به منظور تأمین این هدف به صورت متداول از روش‌های فرآیندی مثل پالایش و افزودن موادی چون الیاف بلند و سایر مواد شیمیایی مثل افزودنی‌های مقاومت خشک و تر به خمیر استفاده می‌گردد. یکی از روش‌های نوین در راستای بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذ، تولید نانوسلولزها[6] مثل سلولز نانو فیبریله شده(NFC)[7] با نسبت قطر زیاد و سطح مؤثر و در نتیجه گروه‌های OH[8] در دسترس فراوان به عنوان تقویت‌کننده کاغذ می‌باشد. از طرف دیگر، در صنایع مختلف مثل صنایع بسته‌بندی و محصولات بهداشتی، ایجاد خواص ضدباکتری کمک شایانی به جلوگیری از توسعه و رشد باکتری‌ها و در نتیجه ارتقاء درجه سلامت جامعه می‌گردد. به منظور بهبود خواص ضد باکتری کاغذ می‌توان از نانو مواد مختلف مثل نانو نقره، نانو دی‌اکسید تیتانیوم[9]، نانو اکسید روی و سایر مواد استفاده نمود. نانوذرّات اکسید نقره(NP)[10] به عنوان عوامل ضدمیکروبی مورد توجّه زیادی قرار گرفته است، این مواد، دارای طول عمر بیشتری نسبت به عوامل ضدمیکروبی آلی هستند. افزایش آگاهی از بیماری‌های عفونی ناشی از میکروارگانیسم‌های مختلف و توسعه مقاومت به آنتی‌بیوتیک[11]، باعث می شود، این تحقیق برای مواد جدید و کارآمد مواد ضدباکتری ضروری باشد.

واژه‌های کلیدی

فنّاوری نانو، نانو سلولز فیبریله شده، نانو ذرّات نقره و کاغذ بسته‌بندی.

۱- مقدمه

بی‌شک امروزه یکی از فنّاوری‌هایی که مقبولیت و جاذبه خاصی در میان جامعه علمی پیدا کرده و باعث بهبود خواص و ویژگی‌های مواد شده، فنّاوری‌نانو است. فنّاوری‌نانو، واژه‌ای کلی است که به تمام فنّاوری‌های پیشرفته در عرصه کار با مقیاس نانو یعنی یک تا صد نانومتر اطلاق می‌شود[۱]. فنّاوری نانو یکی از سریع‌ترین شاخه‌های تحقیقاتی در حال رشد در جهان

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی.

(* نویسنده مسئول:mahdis.shafaee@gmail.com)

۲- استادیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۳- دانشیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

٤- دانشیار دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۵- استادیار دانشگاه گلستان.

6- Nanocellulose
7- Nano fibrillated cellulose
8- Hydroxyl goroups
9- TiO_2 nanoparrticles
10- Silver oxid nanoparticles
11- Antibiotics

است. این فنّاوری یکی از آخرین دستاوردهای علمی است که در شاخه‌های مختلف دانش بشری در حال ریشه دواندن است. شناخت و استفاده موفقیت‌آمیز از فنّاوری نانو در صنعت چوب، تولید محصولات جدید با ارزش افزوده بالا را ممکن می‌سازد. تأثیر فنّاوری نانو بر صنعت کاغذ و مقواسازی، صنعتی سرمایه‌بر است و زمان لازم برای به‌کارگیری فرآیندهای جدید در آن بسیار زیاد است. با این شرایط، تعویض تجهیزات پرهزینه فقط هنگام بازسازی‌های عمده و راه‌اندازی خطوط تولید جدید انجام می‌شود. کلیه فنّاوری‌ها از دهه ۸۰ آغاز شد و محصولات جدید در دهه ۹۰ توسعه یافته‌اند. تا کنون تعداد اندکی از کاربردهای فنّاوری نانو در صنعت کاغذ به کار گرفته شده است. به طور مثال، استفاده از نانومیکرو ذرّات (سیلیکای کلوئیدی[1]، هیدروکسید آلومینیوم کلوئیدی[2]) به صورت ترکیب با پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی[3]، حفاظ‌های نانو کامپوزیتی[4] برای استفاده در بسته‌بندی غذا، عایق‌های روغن و چربی و تولید کاغذهای بهداشتی ضد باکتری بخشی از این کاربردهاست[۱]. ایده استفاده از مواد در اندازه نانو به منظور بالا بردن عملکرد کاغذ و مقوا در تمام محدوده کاربردها از بهبود خواص نوری و مقاومتی تا تقویت خواص ممانعتی را پوشش می‌دهد.

رشد روز افزون مصرف مصنوعات کاغذی، نیازهای مقاومتی ویژه بالاتر در محصولات جدید، از جمله استفاده از مصنوعات سلولزی در مصارف غیرتحریر مثل محصولات بسته‌بندی، بهداشتی و همچنین بهبود خواصی همچون چاپ‌پذیری و غیره نیاز به استفاده از روش‌ها و مواد مختلف تقویت‌کننده ساختار کاغذ را افزایش می‌دهد[۲]. پژوهش‌های گسترده‌ای برای بهبود خواص کاغذ و مقوای بسته‌بندی با استفاده از تقویت‌کننده‌های سازگار با محیط زیست در حال انجام است. یکی از راهکارهای مناسب در بهبود خواص مقاومتی این نوع از کاغذها، استفاده از تقویت کننده‌ها، از جمله نانوساختارهای سلولزی است[۳]. پیشرفت در بسته‌بندی هوشمند در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی برای افزایش عمر مفید محصولات غذایی، هدف بسیاری از شرکت‌ها است. این سیستم‌های بسته بندی قادر خواهند بود پارگی‌ها و سوراخ‌های کوچک را با توجّه به شرایط محیطی(مانند تغییرات دما و رطوبت) ترمیم و مصرف‌کننده را از فساد ماده غذایی آگاه سازند. فنّاوری نانو می‌تواند در مواردی مانند افزایش مقاومت به نفوذ در پوشش‌ها، افزایش ویژگی‌های دیواره(مکانیکی، حرارتی، شیمیایی و میکروبی)، افزایش مقاومت در برابر گرما، جلوگیری از گسترش میکروب‌های فعال و قارچ‌ها در سطوح بسته‌بندی کارساز باشد. هدف از این مقاله، چگونگی بهبود هم‌زمان ویژگی‌های مکانیکی و ضدباکتری کاغذ می‌باشد که برای این منظور، تولید نانوسلولز فیبریله شده ضد باکتری با استفاده از نانو ذرّات نقره مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- کاغذ و کاربردهای آن

اهمیت کاغذ و فرآورده‌های کاغذی در زندگی نوین بر همگان آشکار شده است. هیچ فرآورده دیگری، نقشی چنین برجسته در زندگی انسان ندارد. کاغذ وسیله‌ای برای ثبت، ذخیره‌سازی و انتقال اطّلاعات است [٤]. به طور تقریبی، فرآورده‌های کاغذی را به سه دسته بزرگ می‌توان تقسیم کرد:

- کاغذهای مورد استفاده برای چاپ و تحریر، امور اداری و تحصیلی
- کاغذهای صنعتی و ساختمانی
- کاغذهای بهداشتی[۵]

هر یک از انواع کاغذها باید ویژگی‌های خاصی داشته باشند و بدین جهت باید از خمیرهای خاصی تولید گردند. به عنوان مثال، کاغذهای بسته‌بندی و لایه سطحی کارتن باید دارای مقاومت به ترکیدگی، کشش، پارگی و ممانعت به هوا، اکسیژن و آب زیاد بوده و معمولاً از خمیر کرافت[5]

1- Silica colloieds
2- Colloidal aluminum hydroxide
3- Polyeelectrolyte cationic
4- Composite
5- Kraft

رنگبری نشده سوزنی‌برگان تولید می‌شود. کاغذ بهداشتی باید دارای الیاف نرم، بالکی، مقاومت متوسط و خاصیت جذب رطوبت بوده، لذا از خمیرهای سولفیت[1] و یا کرافت تولید می‌شود. کاغذ چاپ و تحریر باید دارای شکل‌گیری خوب، روشن، مقاومت متوسط، خواص نوری و کشسانی بوده و از خمیرهایی چون کرافت رنگبری شده پهن‌برگ و سوزنی‌برگ، الیاف کهنه و خمیر چوب آسیاب شده سفید تولید گردد[۲۱]. امروزه با افزودن مواد مختلف به خمیرکاغذ و مقوا و تغییر در فنّاوری ساخت، توانسته‌اند، قابلیت‌های زیادی به آن ببخشند و قادرند مقاومت، شکل ظاهری و سایر خصوصیات کاغذ و مقوا را با توجّه به محصول تغییر دهند. تلاش‌های زیادی به منظور بهبود خواص فیزیکی، مقاومتی و ممانعتی کاغذهای بسته‌بندی انجام شده که از جمله‌ی آن می‌توان به افزودن مواد افزودنی فیبری چون الیاف بلند سوزنی‌برگان، الیاف نرمه‌ی حاصل از خمیر شیمیایی و مواد افزودنی غیرفیبری مانند پرکننده‌ها عوامل آهاردهی درونی و چسب‌های ویژه خمیرکوب از جمله پلی‌مرهای طبیعی و مصنوعی نام برد[۵ و ۲۸]. متأسفانه بسیاری از این پلی‌مرها سنتزی[2] بوده و زیست تخریب‌پذیر نیستند و به همین دلیل سبب مشکلات زیست محیطی می‌شوند[۳۲]. علاوه بر این، برای خواص ممانعتی از فنّاوری‌های مختلفی چون آهاردهی سطحی و اندود استفاده می‌شود[۵]؛ اما در این میان تولیدکننده کاغذ با چالش‌هایی چون ماندگاری و زیست تخریب‌پذیری مواد افزودنی، نحوه بهینه شکل‌گیری و آب‌گیری خمیر کاغذ در ازای بهبود خواص مقاومتی و ممانعتی مواجه هستند[۲۸ و ۲۹]. بهبود خواص کاغذ از طریق نانو مواد به طرق مختلف از جمله اضافه کردن افزودنی‌ها در ابعاد نانو به سوسپانسیون[3] خمیر، تهیه نانو کاغذ، اضافه کردن نانوالیاف به کاغذ و مقواهای معمول، تولید محصولات لایه‌ای و پوشش‌دهی کاغذ با مواد نانو ساختار و غیره قابل انجام است که هر یک توسط محققین در حال بررسی است[۲]. از کاربردها یا پتانسیل‌های کاربردی این نانو مواد در زمینه نانو کامپوزیت، ایجاد پایداری در سوسپانسیون‌ها، کاغذهای ضدمیکروبی و تهیه کاغذهای ترکیبی اشاره کرد[۱۵]. روحانی و همکاران در سال ۲۰۰۸ دریافتند ذرات بلوری سلولز حاصل از هیدرولیز اسیدی[4]، سوسپانسیون‌های پایداری را در محیط‌های آبی تشکیل می‌دهند. پژوهشگران در سال‌های اخیر با تهیه نانوساختارهای سلولزی نظیر نانوویسکر سلولز[5] و سلولز میکروفیبریله شده و با افزودن مقدار اندکی از آن‌ها به نانوکامپوزیت‌ها، به مقادیر زیادی از ویژگی‌های مقاومتی رسیدند. استفاده از نانوفیبریل‌های[6] سلولزی چوب جهت آماده‌سازی نانوکاغذهای‌سلولزی متخلخل که سختی بالایی داشته باشند توسط هنریکسون[7] و همکاران (۲۰۰۸) انجام گردید. آن‌ها موفق به ساخت نوعی نانوکاغذ با مقاومت کششی ۲۱٤ مگاپاسکال شدند که این مقاومت از مقاومت کششی چدن بیشتر و در حد مقاومت کششی فولاد می‌باشد. در روش ساخت این نانوکاغذ از آنزیم استفاده‌شد، که یک روش دوستدار محیط زیست می‌باشد، در ضمن این عمل باعث گردید که صدمه کمتری به الیاف سلولزی وارد آمده و مقاومت ذاتی آن‌ها افت کمتری پیدا کند[۲۳].

بهبود چشمگیر در مقاومت‌ها در این واقعیت نهفته است که نانو فیبرهای سلولزی نسبت سطح به حجم بسیار زیادی دارند و به علاوه با کوچک‌تر کردن سلولز و رساندن به ابعاد نانومتری در واقع تعداد نقاط ضعف موجود در این ماده(عمدتاً آمورف[8]) کم‌تر شده و نیز بلورینگی آن‌ها افزایش می‌یابد[۲۳]. افزایش سطح ویژه نانو فیبرهای سلولزی به این معناست که تعداد گروه‌های هیدروکسیل[9] که در سطح قرار می‌گیرد و آماده‌ی تشکیل

1- Sulphite
2- Synthetic
3- Suspension

4- Acid hydrolysis
5- Nanowhisker cellulose
6- Nanofibrill
7- Henriksson
8- Amorphous
9- Hydroxyl

پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسیل سطح مجاور خود می‌شوند، بیشتر می‌شود[٦]. علاوه بر ویژگی‌های مقاومتی، از مزایای دیگر فیبرهای سلولی سازگاری نسجی، شفافیت و واکنش‌پذیری زیاد به علت وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح آن می‌باشد که خواص ممانعتی و بهداشتی مناسب‌تری، نسبت به حالت معمول الیاف سلولزی ارائه می‌دهند[٢٠]. با توجّه به خواص ذاتی ریز ساختارهای سلولزی مانند: درصد زیاد سلولز، شفافیت، سفیدی و سطح ویژه زیاد، اندازه بسیار کوچک، مقاومت ویژه زیاد، قابلیت تجدید شوندگی و زیست تخریب‌پذیری در مقایسه با ترکیبات معدنی، می‌تواند به عنوان یک ماده آلی با کنترل شاخص تخلخل و دانسیته با هزینه کمتری ویژگی‌های سطحی، نوری و چاپ‌پذیری کاغذ حاصل را بهبود داده و جنبه‌های کاربردی آن را در صنایع چاپ و بسته‌بندی توسعه دهد[٧]. همچنین با توجّه به تولید سالانه بیش از ١٥٠ میلیون تن پلاستیک صنعتی بر پایه مواد نفتی که در دنیا تولید می‌شود و حضور و انباشت این مواد در طبیعت که آلودگی زیست محیطی ایجاد می‌کند، لذا زیست مواد که دوستدار طبیعت می‌باشند بیشتر مورد توجّه قرار گرفته‌اند و انتظار می‌رود این مواد، نگرانی درباره مشکلات مدیریت ضایعات جامد و آلودگی محیط زیست را کاهش دهند، لذا استفاده از نانو فیبرهای سلولزی به عنوان عامل تقویت‌کننده در کاغذ برای کاربردهای چاپ، بسته‌بندی غذایی، تولید انواع فیلترها، غشاءها و غیره می‌تواند از جنبه زیست محیطی و مالی مقرون به صرفه باشد[٣٧].

٣- لزوم تولید کاغذهای ضد باکتری

امروزه ضرورت استفاده از فرآورده‌های کاغذی در گستره وسیعی از زندگی انسان احساس می‌شود. از مهم‌ترین موارد می‌توان به کاربرد کاغذ در تولیدات بهداشتی و صنایع غذایی جهت بسته‌بندی اشاره کرد. کاغذهای بهداشتی مورد استفاده در انواع پوشک (که قابلیت انتقال انواع آلودگی‌ها و بیماری‌ها را دارد) در تماس با اعضای بدن بوده که دانستن خصوصیات و ویژگی‌های اساسی این محصولات مانع بروز عفونت و بیماری می‌شود و از خطرات و آلودگی‌های جانبی آن جلوگیری می‌کند و همچنین دستمال توالت در محیطی استفاده می‌شود که احتمال آلودگی آن بالاست. تصور استفاده از دستمال توالتی با خصوصیت ضدباکتریایی بسیار جالب خواهد بود. تصور کنید ماسکی را مورد استفاده قرار می‌دهید که باکتری‌ها به محض برخورد با آن از بین می‌روند، این محصولات در پیشگیری از ابتلا به انواع و اقسام بیماری‌های عفونی بسیار مؤثر خواهند بود[٢٧]. همچنین در صنایع بسته‌بندی، هدف از بسته‌بندی مواد غذایی، جلوگیری از فساد باکتری‌ها و از دست رفتن مواد مغذّی و در نتیجه، افزایش مدّت زمان ماندگاری آن‌ها است. بسته‌بندی مواد غذایی راهکاری حیاتی برای تضمین ایمنی آن‌ها است[٨]. در این مقوله، یکی از موضوعات مهم، بهداشتی بودن و بهداشتی کردن ماده مورد استفاده در این صنایع است. بنابراین با ایجاد این خاصیت در کاغذ، می‌توان دامنه کاربرد آن را افزایش داد و موارد مصرف جدیدی برای آن تعریف کرد[٢٧]. در دنیای صنعتی امروز به دلیل ارتقای سطح آگاهی و توقع مصرف‌کننده نسبت به کیفیت، همواره بایستی به دنبال راه‌حل‌های کارا و سودمند در جهت بهبود کیفیت بود. در حال حاضر فرآیندهای تکمیلی گسترش چشمگیری یافته‌اند و نقش بسزایی در کیفیت محصول دارند[٣٠].

٤- روش‌های بهبود ویژگی‌های ضدباکتری

در فرآیند تبدیل خمیر به کاغذ بهداشتی یکی از مهم‌ترین موارد، استریل[1] و بهداشتی بودن کاغذ تولید شده است. بدین منظور در فرآیند تولید از پراکسید هیدروژن[2] در مرحله رنگبری و حرارت در خشک‌کننده یانکی[3] استفاده می‌شود. این روش‌ها از جمله روش‌های شیمیایی و فیزیکی جهت کم کردن بار میکروبی موجود در سامانه کاغذسازی هستند. این روش‌ها نمی‌تواند با اطمینان کافی کلیه میکروب‌ها را از بین ببرد بلکه فقط از طریق کاهش تعداد میکروب‌ها احتمال انتقال عفونت‌ها را کاهش می‌دهد[٩].

1- Sterill
2- Peroxide hydrogen
3- Yanki

گسترش علم فنّاوری نانو در دهه‌ی گذشته، فرصت‌هایی برای کشف تأثیرات ضد باکتریایی نانو ذرّات فلزی ایجاد کرده است. معتقدند که نانو ذرّات فلزی علاوه بر اثر مهاری ذرّه، به دلیل اندازه کوچک، نسبت سطح به حجم زیادی که دارند باعث تماس بیشتر با فضای بیرون می شوند و تأثیرات ضدباکتریایی زیادی دارند. مطابق با تحقیقات انجام شده از بین نانو ذرّات فلزی، نانو ذرّات نقره در مقایسه با سایر نانوذرّات فلزی دیگر، فعالیت ضدباکتریایی بیشتری دارد. در میان عوامل ضدباکتری معدنی، نقره به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته و استفاده از آن برای مبارزه با عفونت به دوران باستان برمی‌گردد[۱۰].

٤-١- نانو ذرّات نقره

نانو ذرّه نقره یک دستاورد شگرف علمی از فنّاوری نانو است. نانوذرّات نقره عمدتاً، به‌دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند در مصارف، دارویی و بهداشتی کاربرد فراوان دارند. هر چند این فنّاوری به تازگی گسترش زیادی پیدا کرده است؛ اما در طب قدیم نیز برای کنترل عفونت زخم از این ماده استفاده می‌شد، بدون اینکه دلیل تأثیر آن شناخته شود[۱۱]. تحقیقات زیادی بر روی خاصیت ضد باکتری این ماده انجام شده است. یو[1] در سال (۲۰۰۳) با استفاده از الیاف مصنوعی پلی‌پروپیلن و نانوذرّه نقره، نانو کامپوزیت ضدباکتری ساخت. به این ترتیب که ابتدا پلی‌پروپیلن[2] و نانو ذرّه نقره پودری توسط روزن ران دو پیچه با هم ترکیب شدند. سپس این ترکیب (PP/Ag) با پلی‌پروپیلن تیمار نشده، از طریق مکانیسم ریسیدن به دو شکل (PP/Ag به عنوان هسته و PP به عنوان پوشش و برعکس) با هم ترکیب شدند. ماده حاصل، ذوب و از یک روزن ران عبور کرده و نانو کامپوزیت‌هایی با قطرهای ۰/۵ و ۱ میلی‌متر تولید شد. درحالت اول که PP/Ag به عنوان هسته بود، خاصیت ضد باکتری بر ضد اس. آرئوس[3] و کا. پنیومونیا[4] مشاهده نشد. ولی در حالت دوم با وجود غلظت کمتر نقره، خاصیت ضدباکتری بسیار قابل توجّه بود[۲۷]. خواص عمده نانو ذرّات نقره عبارتند از: غیرسمّی، غیر محرک برای بدن، غیرحساسیت‌زا، پایداری زیاد، آبدوست بودن، سازگاری با محیط زیست، مقاوم در برابر حرارت، عدم ایجاد مقاومت و سازگاری در میکروارگانیسم‌ها نسبت به نقره[5](میکروارگانیسم‌ها بعد از گذشت زمان نیز نسبت به نقره مقاوم نمی‌شوند و نقره همچنان خاصیت ضدباکتری خود را دارا می‌باشد) و قابلیت آن‌ها در اضافه شدن به الیاف، پلی‌مر، سرامیک، سنگ، رنگ و غیره بدون تغییر دادن خواص ماده است. خاصیت آنتی‌باکتریال[6] نانو ذرّات نقره باعث گسترش کاربردهای آن در حوزه‌های نساجی، صنایع رنگ، سرامیک، داروسازی، کشاورزی، دامپروری، لوازم آرایشی و بهداشتی و صنعت کاغذسازی شده است[۱۲]. لی[7] و همکاران، نانو ذرّه نقره به اندازه ۵-۲ nm و با غلظت ppm ۲۵ و ۵۰ بر پایه اتانول[8]، جهت ضدباکتری کردن الیاف پارچه را مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق نانو ذرّات نقره از طریق مکانیسم پدینگ[9] در دو حالت قبل از رنگرزی و بعد از رنگرزی به پارچه اضافه شد. زمانی که پارچه بعد از رنگرزی تحت تیمار ضدباکتری قرار گرفت اثربخشی بیشتری داشت. غلظت مناسب سوسپانسیون نانو ذرّه نقره برای تیمار پارچه، ppm ۵۰ بود[۲٦].

نقره، در هر دو صورت فلزی یا یونی، فعالیت باکتری را نسبت به طیف گسترده‌ای از میکروارگانیسم‌ها مهار می‌کند. کیم[10] و همکاران در سال ۲۰۰٦ با استفاده از کلوئید فلز نقره، باعث ضدباکتری شدن تخته فیبر لامینه شدند. در این تحقیق، خاصیت ضدباکتری از طریق پوشش

1- Yeo
2- Polypropylene
3- S. aureus
4- K. pneumoniae
5- Microorganisms
6- Antibacterial
7- Lee
8- Etanol
9- Padding
10- Kim

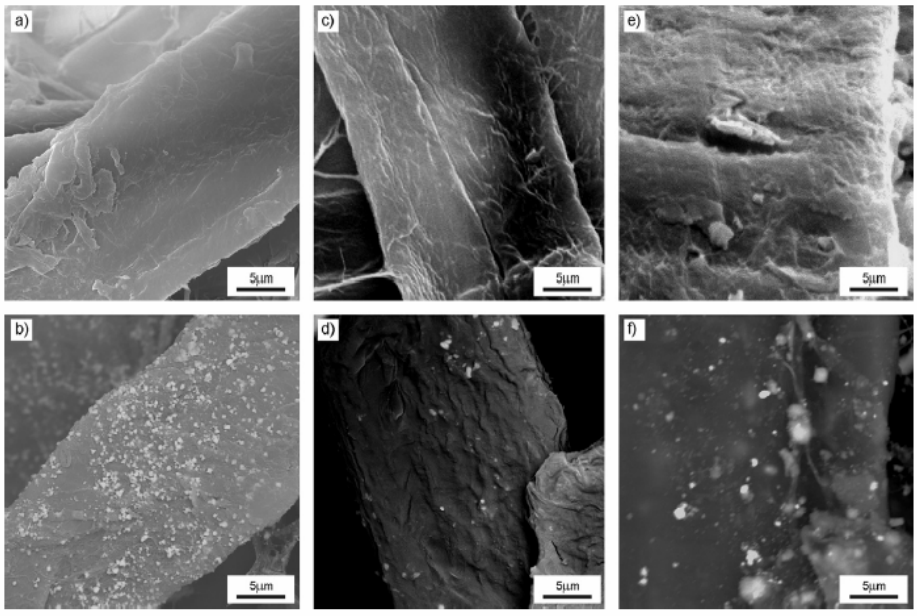
تخته فیبر سخت (HDF)[1] با کاغذ آغشته به رزین ملامین فرمالدئید[2] و کلوئید یون‌های نقره ایجاد شد. آزمون ضدباکتری روی ای.کولای[3] و پیسیدوموناس اروجینوسه[4] انجام شد که تا ۹۸/۹٪ خاصیت ضدباکتری از خود نشان داد. همچنین آزمون سوسک‌پذیری حاکی از آن بود که ۸۷٪ می‌تواند خاصیت سوسک‌گریزی داشته باشد[۲۵]. تانگ و همکاران یون نقره را در حالت یونی با مقادیر مختلف از طریق مکانیسم القائی روی صفحات کربنی تفکافتی(حرارت دیده) جاسازی کرد. خاصیت ضدباکتری برضد اس.آرئوس و ای.کولای مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش مقدار یون نقره، خاصیت ضدباکتری برای هر دو نوع باکتری افزایش یافت و زمانی که مقدار یون به حد اشباع می‌رسید، خاصیت ضد باکتری آن از ۹۰٪ فراتر می‌رفت[۳۶].به خوبی شناخته شده است که کاغذهای بازیافتی خواص مکانیکی ضعیفی دارند زیرا الیاف بازیافتی، کوتاه و آسیب دیده هستند. همچنین، این الیاف ممکن است از منابعی که بیشتر در معرض میکروارگانیسم‌های مختلف هستند تهیه شوند.

اصلاح الیاف بازیافتی توسط نانوذرات نقره می‌تواند هر دو این مشکلات را کاهش دهد(شکل ۱). به طوری‌که در سال(۲۰۱۲) سوکا[5] و همکاران با تغییر سطح نانوذرّات نقره به روش اصلاح شده تولنز[6] با استفاده از دی گلوکز به عنوان یک عامل کاهش‌دهنده، به تیمار الیاف بازیافتی، پنبه و کاج پرداختند که ۳۰٪ بهبود خواص مکانیکی و ویسکو الاستیک[7] و ضد باکتریایی در مقابل باکتری‌های استافیلو کوک اورئوس[8]، اشرشیا کلی[9] و کاندیدا البیکانس[10] مشاهده شد[۱۸].

٤-۱-۱- مکانیسم نانو ذرّات نقره

ساز و کارهای متفاوتی برای خاصیت ضدباکتری نانو ذرّات نقره گزارش شده است که عبارتند از:

۱- با چسبیدن نانوذرّات نقره به سطح، خواص غشا را تغییر داده و مولکول‌های لیپوساکاریدی[11] را تجزیه می‌کنند و در اطراف غشا به شکل حفره‌هایی تجمع می‌یابند و به طور گسترده‌ای نفوذپذیری غشا را افزایش می‌دهند.



شکل ۱- تصاویر SEM از نانو ذرّات نقره اصلاح شده بر روی الیاف پنبه(a, b) و الیاف کاج(c,d) و الیاف بازیافتی(e,f)

1- High density fibrboard
2- Formaldehyde
3- E.coli
4- Pseudomonas aeruginosa
5- Csoka
6- Tollens
7- Viscoelastic
8- Staphylococcus aureus
9- Escherichia coli
10- Candida albicans
11- LipoSaccharides

۲- نانو ذرّات به داخل سلول باکتری نفوذ می‌کنند و سبب صدمه به RNA[1] و DNA[2] می‌شوند.

۳- حل شدن نانو ذرّات نقره سبب آزاد شدن یون‌های نقره فعال می‌شود[۱۷ و ۳۵].

به طور کلی، فعالیت ضدباکتری نقره در سه مرحله خلاصه می‌شود که این مراحل به ترتیب عبارتند از:

۱) اتصال نقره به گروه‌های روی غشا سلول.

۲) جذب یا نفوذ از طریق غشا به درون سلول.

۳) انعقاد و مسموم کردن آنزیم‌ها و پروتئین‌ها[۲۲]

در واقع یون‌های نقره (+) که از نانوذرّات[3] نقره جدا شده است در تعامل با فسفرهای DNA تکثیر آن را را غیرفعال می‌کند. نانو ذرّات نقره میکروب کشی زیادی دارند که برای انسان کاملاً بی‌ضرر و غیرسمّی است. گزارش شده است که حتّی بالاترین غلظت نانو نقره هیچ عوارض جانبی را ایجاد نمی‌کند[۱۶].

اخیراً گزارش‌هایی مربوط به تولید کاغذهای ضدباکتری پوشش داده شده با نانوذرّات نقره با استفاده از رسوب مستقیم و یا سنتز نانو ذرّات نقره به کمک مواد شیمیایی ذکر شده است[۱۹ و ۲۲]. با این حال، این روش ممکن است محدودیت‌های از قبیل میل به انباشتگی ذرّات و پایبندی ضعیف نانوذرّات بر روی الیاف سلولز داشته باشد[۱۹]. بنابراین ساخت کاغذ ضدباکتری و با استفاده از راهکارهای جایگزین مورد بررسی قرار گرفته است به طوری‌که در سال(۲۰۱۲) مارتین[4] و همکاران به‌کارگیری نانو کامپوزیت[5]های سلولز نانوفیبریله‌شده و نانو ذرّات نقره در فرمولاسیون پوشش‌دهی کاغذ پرداختند که منجر به تولید محصولات نو و مبتکرانه با خصوصیات ضدباکتری شد. این رویکرد به طور موفقیت‌آمیزی برای بیان خواص ضدباکتری نانو سلولز فیبریله شده به کار گرفته شد. همچنین باعث یافت کاربردهایی در توسعه محصولات مبتنی بر کاغذ می‌شود که ویژگی‌های ضدباکتریایی این محصولات را می‌توان با مقادیر متفاوت نانو سلولز به عنوان پر کننده‌های نانو تنظیم کرد. برای نمونه استفاده از نانو کامپوزیت سلولز نانوفیبریله‌شده و نقره در فرمولاسیون پوشش‌دهی کاغذ، یک مسیر قابل توجّه و جالبی برای تولید کاغذهای ضدباکتری با بهبود خصوصیات سطحی، مکانیکی و عایقی ایجاد کرده که ممکن است توجّه و علاقه در مصارفی که رنگ کاغذها و درجه روشنی آن آنقدر با اهمیت نیست، همچون بسته‌بندی و ... را پیدا کند[۳۱].

۵- ایمنی نانو ذرّات

نانوتکنولوژی، فنّاوری نوظهوری است که همزمان با افزایش سهم آن در اقتصاد و زندگی، احتمال دارد مانند هر فنّاوری دیگری خطراتی را برای محیط زیست و انسان با خود به ارمغان بیاورد. ویژگی وابسته به سطح و اندازه بسیار کوچک نانو ذرّات و نانو مواد سبب جابه‌جایی آسان و ویژگی‌های جدیدی در آن‌ها می‌شود که آثار مخرب احتمالی را بر سلامت انسان، سایر جانداران و همچنین محیط زیست وارد می‌کنند. فواید فنّاوری نانو دربرگیرنده بهبود روش‌های ساخت مواد، سیستم‌های تصفیه آب، سیستم‌های تولید انرژی، تولید مواد غذایی و پزشکی است. چنین محصولاتی دارای بازده بهتر بوده و سبب کاهش هزینه‌ها و نیاز کمتری به مواد و انرژی می‌شوند، اما مانند هر فنّاوری دیگری به منظور پیشگیری از آثار احتمالی این فناوری نوظهور بر روی محیط زیست و سلامت جانداران باید ارزیابی خطر آن صورت بگیرد[۱۳]. با وجود تمام مزیت‌هاو کاربردها، این حقیقت که این ذرّات بسیارریز می‌توانند از سد سامانه دفاعی بدن نیز بدون هیچ مانعی عبور کنند، موجب نگرانی دانشمندان شده است. با توجّه به گستردگی فنّاوری نانو که تمامی زمینه‌های فعالیت را از پزشکی گرفته تا محیط زیست، مهندسی، زیست شناسی و ... در بر می‌گیرد باید مانند هر فنّاوری نوینی در مورد نانوتکنولوژی نیز ارزیابی و مدیریت خطر انجام پذیرد[۱۴].

1- Ribonucleic acid
2- Deoxyribonucleic acid
3- Ag nanoparticles
4- Martins
5- Nano composite

٦- نتیجه گیری

با توجّه به اهمیت انتقال آلودگی از بسته‌بندی به فرآورده‌های غذایی و با توجّه به گستردگی و تنوع منابع تأمین زباله‌های کاغذی برای تولید مقوا، وجود انواع آلودگی‌های میکروبی، شیمیایی و انتقال آن‌ها به ماده خوراکی-بهداشتی موجود در بسته‌بندی بسیار محتمل بوده است و با در نظر گرفتن حجم بالای مصرف مقوای بهداشتی، خطرات بسته‌بندی‌های غیربهداشتی و لزوم کنترل جعبه‌ها و بسته‌بندی‌های مقوایی از نظر نوع و کیفیت مواد اولیه، روش تولید صحیح و بهداشتی، عدم وجود آلودگی و کنترل شاخص‌های فیزیکی و شیمیایی مشخص می‌گردد. نقره به دلیل خواص منحصر به فردش از جمله سمّی نبودن، سازگاری با محیط‌زیست و همین‌طور خاصیت میکروب‌کشی بالا کاربردهای بسیار وسیعی در عرصه صنعت پیدا کرده است. نانو الیاف سلولزی، فیبری نازک و ظریف در جهان طبیعت است که دارای خواص جالبی همچون تجدیدپذیری[1]، قیمت پایین، سطح و مقاومت ویژه بالا و غیره است، لذا در سال‌های اخیر تمایل به استفاده از آن در تولید محصولات مختلفی نظیر کاغذ، کامپوزیت و حتّی در صنایع غذایی، بسته‌بندی، وسایل الکتریکی، قرص‌های دارویی و غیره افزایش یافته است. مقاومت کاغذ متناسب با نوع کاربردی که برای آن در نظر گرفته شده است می‌تواند در درجه اول اهمیت قرار داشته باشد. در مورد کاغذهای بسته‌بندی، مقاومت به ترکیدن می‌تواند از شاخص‌های اصلی مقاومتی به حساب آید. نانوسلولز به عنوان یکی از نانو مواد جدید با قابلیت‌های بالا همچون پایداری مناسب، عامل‌دار شدن شیمیایی، کنترل برهم‌کنش‌های سطحی، سطح زیاد و غیره بسیار قابل توجّه است و کاربردهای متعدّد و قابل دسترسی پیدا کرده است. اهمیّت این دست از مواد، از دیدگاه علمی به دلیل کاربرد مواد خام تجدیدپذیر و دوستدار محیط زیست که ضمن جایگزینی با برخی از تقویت‌کننده‌های مصنوعی می‌تواند از بار آلودگی محیط زیست بکاهد و باعث حرکت حیاتی توسعه نانوسلولزها در صنایع غذایی، نانوکامپوزیت‌ها و تجهیزات پزشکی شود. نانوذرّات اگرچه کاربرد گسترده‌ای دارند ولی می‌بایست ایمنی خود نانوذرّات نیز در نظر گرفت شود. بعضی بر این باورند که انسان‌ها آنقدر در معرض نانو ذرّات نمی‌باشند که برای آن‌ها ایجاد خطراتی از جنبه سلامتی کند؛ اما اگر در معرض نانو ذرّات بودن بیشتر از حد معمولی گردد، احتمال ایجاد خطر بر سلامتی وجود دارد. عامل دیگری که باعث نگرانی در مورد نانو ذرّات می‌باشد، این است که نانوذرّات می‌توانند به دیگر آلاینده‌های خطرناک در آب یا هوا متصل شوند یا با آن‌ها واکنش دهند و در نتیجه ورود آن‌ها را در بدن آسان‌تر سازند. در نهایت در ارزیابی خطرات نانو ذرّات نکاتی مانند۱) اندازه و توزیع اندازه ۲) شکل ۳) خواص ٤) بار سطحی ٥) جرم و غلظت قابل توجّه می‌باشند و امید است با توجّه به رعایت نکات ایمنی، نانو ذرّات راهی به سوی توسعه فنّاوری باشد.

۷- منابع

۱. حسن نائبی، ا. « نانو سلولز و بازگشت به آینده»، شیرین بیان، ۱۸: ٢٦- ۲۳، ۱۳۹۱.

۲. هادیلام، م، م. تولید و ارزیابی خواص سلولز نانوفیبریله شده (NFC) از α- سلولز و استفاده از آن در بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ کنگره‌ای کهنه(OCC)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی. ۱۳۹۱.

۳. افرا، ا. علی‌نیا، ص. یوسفی، ح. «تأثیر مدّت زمان اختلاط سوسپانسیون خمیر و نانوفیبر سلولز بر ویژگی‌های کاغذ تقویت شده حاصل»، نشریه پژوهش‌های علوم و فنّاوری چوب و جنگل، ۲۰، (۲): ۱٦۰-۱۵۱، ۱۳۹۲.

٤. عنایتی، م. «ارزیابی کاغذ تقویت شده با نانو ذرّات حاصل از تیمار فراصوتی سلولز میکرو کریستال» پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی گرگان.۱۳۹۱.

1- Renewaility

۵. گری اسموک، فنّاوری خمیر و کاغـذ، ترجمـه میرشکرایی، تهران؛ انتشارات آییژ، ۱۳۸۲.

٦. یوسفی، ح. «ساخت ابـر کاغـذی بـا مقاومـت فولاد»، ماهنامه فنّاوری نـانو، سـال هفـتم، شـماره ۱۳۲، مهر۱۳۸۷.

۷. محمدنژاد، س. «تولید سلولز نانوفیبریلـه شـده (NFC) و استفاده از آن در پوشش‌دهی کاغـذ بـه منظـور بهبـود ویژگـی‌هـای سـطحی، نـوری و ممانعتی»، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه علوم کشاورزی گرگان، ۱۳۹۲.

۸. لیاقتی، ل. عزیزی، م، ح. جوکار، م.« کاربرد نانو کامپوزیت‌ها در صنایع بسته‌بندی و مـواد غـذایی» ماهنامه فنّاوری نانو، ۱۱:۱۰، ١٤–۱۸، ۱۳۹۱.

۹. رضـوی، م. «کتـاب جـامع بهداشـت عمـومی. عفونت‌زدایی در پزشکی»،.۱۳۸۷.

۱۰. محمدی، م. «فرآوری نانوذرّات نقره و ارزیابی عملکرد آن بر خواص ضدمیکروبی خمیر و کاغذ فلاف»، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علـوم کشاورزی و منابع طبیعی، ۱۳۹۱.

۱۱. ایمانی، ر. «تأثیر کایتوزان و نـانوذرّه نقـره بـر خواص ضـدباکتریایی و مقـاومتی کاغـذ»، رسـاله دکتـری، دانـشگاه آزاد اسـلامی واحـد علـوم تحقیقـات، گـروه علـوم و صـنایع چـوب و کاغذ.۱۳۸۹.

۱۲. غلامی شعبانی، م. ایمانی، ا. چمنی، م. رزاقـی ابیانه، م. ریاضی، غ. چیـانی، م. «بررسـی خـواص آنتی‌باکتریال سطوح دارای پوشش نانو ذرّات نقره زیست سنتز شده با قارچ فوزاریوم اگزیسپوروم و باکتری اشرشیاکلی». تازه‌های بیوتکنولوژی سلولی مولکولی، ٦، (۲) : ۲۸–۳۳،۱۳۹۱.

۱۳. میربخـش،م. مظـاهری اسـدی،م. قائـدنیا، ب. «آثـار احتمـالی نـانو ذرات بـر محـیط زیـست و سلامت.» اولین همایش ملـی اسـتاندارد و ایمنـی فناوری نانو. ۱۳۹۱.

۱٤. مظاهری اسدی،م. غلامی قوام آباد، آ. «نانو تکنولـوژی: مخـاطرات بهداشـتی و محـیط زیستی». فصلنامه راهبـرد، ۵۵، (۱۹)، ۳۷– ۵۸، ۱۳۹۱.

15. Ankerforse, M. and Lindestrom, T. “On the manufacture and use of nanocellulose”, 9th International conference on wood & Biofiber plasric composite, 2000.

16. Becker, O. Robert, M.D. Spardaro, A. Joseph, J. Treatment of orthopedic infecti ons with electrically generated Silver Ion Bone Joint Surg. 60: 871, 1978.

17. Choi, O., Deng, K.K., Kim, N.J., Ross,J.L., Surampalli, R.Y., and Hu.Z. “The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver lons, and silver chloride colloids”, Microbail growth, water research, 42: 3066-3074,2008.

18. CsokaL., Bozanic, D., Nagy, V., Brankovic, S., Luyt, A., Grozdits, G. and Djokovic,V. “Viscoelastic properties and antimicrobialactivity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles. Carbohydrate Polymer”, 90:1139-1146, 2012.

19. Dankovich T.A, Gray D.G. "Bactericidal paper impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment”, Environ Sci technol 45(5):1992-1998, 2011.

20.Echorn,s.j.Dufresne,A.Aranguren ,m.Macrovich,N.E.Capadona,j.R.Rowan,s.j.yano,H. “Currentinternation research into cellulose nanofiber and nanocomposite”, Journal materialsci, 45:1-33, 2010.

21. Gibbons, J. H. “Wood Use: U.S. Competitiveness and technology”, Vol II, U.S. Government printing office, washington, DC 20402, P:94,1984.

22. Gottesman. R, Shukla S, Perkas. N, Solovyov .L.A, Nitzan .Y, Gedanken .A. “Sonochemical coating of paper by microbiocidal silver nanoparticles”, Langmuir 27(2):720-726,2011.

23. Henriksson, M.; Berglund, L.A.; Isaksson, P.; Lindström, T.; Nishino, T. (2008). "Cellulose nano-paper structures and high toughness", Biomoleculares, 9: 1579-1585, 2008.
24. Henrikson, M. "Cellulose nanofibril network and composite; preparation, structures and proprtios". KTH chemical science and engineering.p:51, 2008.
25. Kim, S., Kim, H. J. "Anti-bacterial performance of colloidal silver-treated laminate wood flooring", International biodeterioration & biodegradation 57: 155-162, 2006.
26. Lee, H. J., Yeo, S. Y., Jeong, S. H. "Anti- bacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics", Journal of materials sience, 38: 2199-2204, 2003.
27. Lioyd JR. "Microbial reduction of metals and radionuclides", FEMS Microbial Rev. 27:412-42, 2003.
28. Madani, A. Kiskinen, H. Olson, J. A and Martinez, D. M. "Fractionation of microfibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper", Paper Con.P:745-772. 2011.
29. Manninen, M. Kajanto, I. Happonen, J. and Paltakari, J. "The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shirinkage and dimensional stability of wood-free paper", Paper con, 2011.
30. Mucha, H., Hofer, D., ABflag, S. and Swere, M. "Antimicrobial finishes and modification, melliand textile berchte", 83 : 53-56, 2002.
31. Martins,N., Freier, C., Pinto, R., Fernands, S., Neto, C., Silvester, A., Causia, J., Baldi, G., Sadoco, P. and Trindade, T. "Electrostatic assembly of Ag nanoparticles onto nanofibrillated cellulose for antibacterial paper products", Springer science bisiness, 19: 1425- 1436, 2012.
32. Myllyti , P., Salmi, J and Laine,J.The Influence of pH on the Adsorption and interaction of chitosan with cellulose. Bioresources J No4 : 1647-1662, 2009.
33. Petica, A., Gavriliu. S., Lungu. M., Buruntea.N. and Panzaru.C. "Colloidal silver solutions with antimicrobial properties", Materials science and engineering: B. 152:22-27, 2008.
34. Ramsden, j. "Nanotechnology in cation inks and adhesives pira international ltd", Leatherhead.UK. 2004.
35. Roohani, M., Habibi,Y. Belgacem, N. M. Ebrahimi, Gh., Ali Naghi Karimi,A. N. Dufresne , A. "Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers Nanocomposites", European Polymer journal 44: 2489–2498, 2008.
36. Tang, H. Q., Feng, H. J., Zheng, J. H., and Zhao, j.. "A study on antibacterial properties of Ag+ implanted pyrolytic carbon", Surface and coating technology, 201: 5633-5636, 2007.
37. Takahashi C. Yamane, T. Aoyagi, M. Ago, K. SatoK and Okajima, "Two Different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy",Polym. J, 38, 819–826, 2007.
38. Yeo, S. Y., Lee, H. J., and Jeong, S. H. "Preparation of nanocomposite fibers for permanent antibacterial effect", Journal of materials sience, 38: 2143-2147,2003.
39. Wegner, T., Jones, P. "Advancing cellulose-based nanotechnology", Cellulose, 13:115 –118, 2006.

آدرس نویسنده

مازندران – ساری – خیابان وصال– وصال ۲۱.