بررسی ویژگی‌های مقاومتی، نوری و ضد باکتریایی کاغذهای تیمار شده با کیتوزان و نانواکسیدروی

نورالدین نظر نژاد[۱*]
الهام محمدی[۲]
شقایق رضا نژاد[۳]
قاسم اسد پور[۱]

[۱] دانشیار گروه صنایع چوب و فرآورده¬های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

[۲] دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

[۳] دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:
nazarnezhad91@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۰۶
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۲/۱۷

چکیده

تحقیقات در زمینه کاغذهای با ویژگی ضد باکتری توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این تحقیق، کاغذهای ضد باکتری با کیتوزان، نانو اکسید روی و ترکیب همزمان آن‌ها تولید شد. در مرحله اول کیتوزان در سه مقدار ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ درصد و نانو اکسید روی در مقادیر ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ درصد، مورداستفاده قرار گرفتند. سپس مقادیر بهینه هر ماده با توجه به تأثیر در عدم رشد باکتری‌ها، تعیین و کاغذ با ترکیب همزمان کیتوزان و نانو اکسید روی تولید شد. ویژگی‌های مقاومتی، نوری و ضد باکتریایی کاغذها مطالعه گردید. نتایج نشان داد که مقاومت کششی کاغذهای تیمار شده با ترکیب کیتوزان و نانو اکسید روی افزایش یافت. درجه روشنی کاغذها کاهش و ماتی افزایش پیدا کرد. همچنین عملکرد ضد باکتریایی کاغذها بر دو باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس مناسب بوده و سبب عدم رشد باکتری‌ها شده است.

واژگان کلیدی: کاغذ، آنتی باکتریال، کیتوزان، نانو اکسید روی.

مقدمه

کاغذ به‌عنوان یک محصول استراتژیک نقش مهمی را در رفع نیازمندی‌های زندگی انسان بازی می‌کند. از بین انواع دسته‌های کاغذ مورد مصرف در زندگی بشر، الیاف و کاغذهایی با ویژگی ضد باکتریایی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند [۱]. یکی از مهم‌ترین ملزومات کاغذهای بسته‌بندی مواد غذایی و بهداشتی، استریل و عاری از میکروب بودن آن‌ها هست [۲]. الیاف ضد میکروبی، الیافی هستند که قادرند علاوه بر مقاومت در مقابل رشد سریع باکتری، ویروس و قارچها امکان کشتن آن‌ها را نیز فراهم نمایند که این ویژگی از طریق استانداردهای آزمون کشت میکروبی در آزمایشگاه‌های میکروبیولوژی قابل‌ارائه و اثبات است [۳]. به‌منظور بهبود پتانسیل استریل نمودن کاغذ و جلوگیری از رشد و توسعه باکتری‌ها و میکروب‌ها در زمان کاربرد این کاغذها، می‌توان در تولید کاغذ از فلزاتی همچون نانو دی‌اکسید تیتانیوم، نانو اکسید روی، نانو نقره استفاده نمود. همچنین استفاده از ذرات در اندازه‌های کوچک راهکاری برای تکمیل نانو زیست‌فناوری است. خواص سطحی یکی از پارامترهای تعیین‌کننده خصوصیات هر محصول می‌باشد که می‌توان با پوشش نانومتری آن را اصلاح کرد. نانوذرات به‌وسیله‌ی روش‌هایی مانند روکش دهی با اسپری، الکترواستاتیک و پد کردن توانایی اتصال به سطح را دارا می‌باشند [۴]. روی فلزی است که پراکندگی فراوانی در

طبیعت داشته و برای عملکرد بسیاری از پروتئین‌های فلزی (متالو پروتئین) ضروری است [۴]. نانو ذرات اکسید روی به علت خواص فیزیکی و شیمیایی پایدار، غیر سمی، ارزان بودن، ظاهر سفیدرنگ و توانایی بلوکه کردن اشعه فرابنفش به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شوند. نانو اکسید روی با روش‌های گوناگونی ازجمله تبخیر لیزری، رسوب بخار شیمیایی، گرمابی (هیدرو ترمال) و رسوب محلول شیمیایی (سل – ژل) با مورفولوژی مختلف سنتز می‌شوند [۴]. در تحقیقات پیشین، اثر ضد میکروبی نانو ذرات اکسید روی علیه دسته وسیعی از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی همچون استافیلوکوکوس اورئوس[1]، انتروکوکوس فکالیس[2]، سالمونلا تیفی موریوم[3] و انتروباکتر آئروژنز[4] بررسی‌شده و به اثبات رسیده است [۵]. اثر ضد میکروبی نانو ذرات اکسید روی را می‌توان با چندین مکانیسم توجیه کرد. القای استرس اکسیداتیو به دلیل تولید رادیکال‌های اکسیژن فعال، واکنش این رادیکال‌های اکسیژن فعال با DNA، پروتئین و لیپدها و درنتیجه مرگ سلول. از بین رفتن آرایش غشا به دلیل تجمع نانو ذرات در غشای باکتری و هم‌چنین تجمع آن‌ها در درون سلول. آزاد شدن یون‌های روی که بااتصال به غشای میکروارگانیسم‌ها سبب اعمال اثر ضد میکروبی می‌شوند [۶]. مشتق استیل شده کیتین ماده‌ای به نام کیتوزان می‌باشد. کیتوزان یک زیست پلیمر با دانسیته بار مثبت زیاد، غیر سمی، زیست سازگار، ضد باکتری و ضد قارچ است. این ماده یک پلی ساکارید خطی با وزن مولکولی زیاد با فرمول شیمیایی ($C_6H_{11}NO_4$) می‌باشد. کیتوزان توانایی ایجاد پیوند با سلولز را داشته و پیوندهای هیدروژنی، یونی و کووالانسی بین کیتوزان و سلولز تشکیل می‌شود. پیوند هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل و پیوند یونی بین یون‌های کربوکسیل سلولز و گروه‌های کاتیونی آمینی تشکیل می‌شوند. پیوند کوالانسی بین گروه‌های آمین اول کیتوزان و گروه‌های آلدهید الیاف سلولزی تشکیل می‌شود [۷]. خاصیت ضد باکتریایی کیتوزان به عوامل ساختاری این ذرات مانند وزن مولکولی، درجه استیلاسیون و بار الکتریکی، عوامل میکروبی مانند سن، نوع میکروارگانیسم‌ها و عوامل محیطی مانند pH، حضور یون‌ها و دما بستگی دارد [۷]. مکانیسم‌های به‌کاررفته در ترکیبات ضد میکروبی بسیار متنوع و شامل جلوگیری از ساخت دیواره سلولی، تخریب دیواره سلول، مسموم کردن سلول، متوقف کردن فعالیت آنزیمی و تخریب غشا سلول هستند [۸]. مکانیسم‌های ضد باکتری کیتوزان شامل، تعامل سطح یونی که منجر به نشت سلول دیوار، مهار پروتئین سنتز از طریق نفوذ کیتوزان به هسته میکروارگانیسم و از بین بردن مواد مغذی ضروری برای رشد میکروبی می‌باشد. باکتری استافیلوکوکوس اورئوس جز مهم‌ترین باکتری‌های گرم مثبت می‌باشد که عامل بیماری‌های مختلفی مثل مسمومیت غذایی، عفونت‌های پوستی، عفونت خون، عفونت مغز استخوان، آکنه، کورک و عفونت‌های بیمارستانی است [۴، ۹ و ۱۰]. باکتری اشرشیاکلی جز مهم‌ترین باکتری‌های گرم منفی می‌باشد که می‌تواند عامل بسیاری از عفونت‌ها و بیماری‌های مهم از قبیل عفونت‌های بیمارستانی، عفونت‌های ادارای، عفونت‌های خون و مننژیت است [۱۰ و ۹]. به‌دلیل اهمیت این دو باکتری در بین باکتری‌های مهم پزشکی اکثر آزمایشات مربوطه به تأثیر مواد ضد میکروبی برعلیه این دو باکتری به‌عنوان شاخص‌ترین نمونه‌ها مورد آزمایش قرار می‌گیرد. تاکنون تحقیقات زیادی جهت تولید کاغذهای ضد باکتری انجام‌شده است. این کاغذها شامل کاغذهای بهداشتی، بسته‌بندی و اسکناس می‌باشند [۱۲-۹، ۳-۱]. به این منظور از مواد طبیعی و آلی در ایجاد ویژگی ضد باکتری استفاده‌شده است ازجمله این مواد نانو نقره، نانو اکسید روی و کیتوزان هستند. همچنین در برخی تحقیقات از ترکیب هم‌زمان کیتوزان و نانو نقره یا نانو نقره و نانو اکسید روی و مواد دیگر در ایجاد ویژگی ضد باکتری استفاده‌شده است [۲۰-۹، ۳-۱]. به‌علاوه تحقیقاتی درزمینهٔ تأثیر کاغذهای ضد باکتری بر باکتری‌های مختلف مانند استافیلوکوکوس اورئوس، باسیلوس‌سوبتیلیس، اشرشیاکلی، سالمونلا و قارچ‌هایی مانند آسپرژیلوس و فومیگاتوس انجام‌شده است [۱، ۲، ۳، ۱۴، ۱۷، ۱۹ و ۲۰]. در این تحقیق در مرحله اول، ساخت کاغذهای ضد باکتری با استفاده از کیتوزان و نانو اکسید

[1] Staphylococcus aureus
[2] Enterococcus faecalis
[3] Salmonella Typhimurium
[4] Enterobacter aerogenes

روی انجام شد. در مرحله دوم تأثیر ترکیب هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر ویژگی ضد باکتری، مقاومتی و نوری کاغذ مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

خمیر الیاف بلند کرافت با درجه روانی ۲۰ ±۷۵۰ و پلی اکریل آمید کاتیونی با درصد خشکی ۲۵ درصد از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. کیتوزان و اسید استیک از شرکت مرک و نانو اکسید روی از شرکت نانو سانی تهیه شدند.

روش

آماده‌سازی خمیرکاغذ

آماده‌سازی خمیرکاغذ بر اساس استاندارد T200 sp-01 آیین‌نامه TAPPI انجام شد. ابتدا ورق‌های مقوایی شکل خمیرکاغذ کرافت الیاف بلند، به اندازه‌های کوچک برش داده شدند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر خیسانده و توسط دستگاه بازکننده الیاف به خمیرکاغذ تبدیل شدند. خمیرکاغذ آماده‌سازی شده هوا خشک گردید و درنهایت درصد رطوبت خمیر حاصل تعیین شد و جهت ثابت ماندن رطوبت آن در کیسه‌های نایلونی دربسته و در یخچال نگه‌داری شدند. در مرحله بعد پس از تعیین درجه روانی خمیرکاغذ بر اساس استاندارد T227 om-94 آیین‌نامه TAPPI با آزمونگر استاندارد کانادایی درجه روانی (CSF.mL) مدل PTI ساخت کشور اتریش، خمیر الیاف بلند کرافت توسط دستگاه پالایشگر مدل IDM ساخت اتریش درجه روانی ۲۰ ± ۳۰۰ تحت پالایش قرار گرفت.

آماده‌سازی کیتوزان

جهت آماده‌سازی کیتوزان، ابتدا استیک اسید با غلظت ۹۹ درصد تا غلظت ۱ درصد رقیق‌سازی شد، سپس ۱ گرم پودر میتوزان به اسید رقیق‌شده افزوده و به مدت ۲ ساعت، در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و با همزن مگنت دار به مقدار ۳۵۰ دور در دقیقه هم زده شد. پس‌ازاینکه دمای محلول کیتوزان با محیط هم‌دما شد، جهت جلوگیری از حالت شکنندگی در کیتوزان ۱ گرم گلیسرول با نسبت یک به یک به محلول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مخلوط شد. برای تهیه محلول ۱۵ درصد مراحل فوق تکرار گردید [۲۱].

تعیین بهترین سطح از بین سطوح تعریف‌شده برای کیتوزان و نانو اکسید روی جهت ساخت کاغذ

در مرحله اول، کاغذ دست‌ساز با وزن پایه ۱۲۰ گرم بر مترمربع مطابق با استاندارد T205,om 88 آیین‌نامه TAPPI ساخته شد. کیتوزان در سطوح ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ درصد و نانو اکسید روی در مقدار ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ درصد در حالت تر و به سوسپانسیون الیاف افزوده شد. سپس آزمون ضد باکتری برای نمونه‌های کاغذ ساخته‌شده انجام شد تا مقدار بهینه جهت پوشش هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی تعیین شود.

پوشش دهی کاغذ

پس از تعیین مقادیر بهینه کیتوزان و نانو اکسید روی، این مواد به‌طور هم‌زمان و به روش اسپری، روی سطح کاغذتر پس از جداسازی از سطح توری و قبل از عملیات پرس پوشش دهی شدند.

آزمون‌ها

مقاومت کششی کاغذ طبق آیین‌نامه T494OM-01، مقاومت پارگی طبق آیین‌نامه T414OM-04، مقاومت ترکیدن طبق آیین‌نامه T403OM-04، درجه روشنی طبق آئین‌نامه T452- om98 و ماتی نمونه‌ها طبق آئین‌نامه T425-om96 استاندارد TAPPI انجام گرفت.

بررسی ویژگی ضد باکتری

ویژگی ضد باکتری کاغذها به‌وسیله‌ی کشت باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس در محیط کشت حاوی نمونه‌های کاغذ تیمار شده، از طریق مشاهده تشکیل هاله عدم رشد مورد ارزیابی قرار گرفت.

تجزیه‌وتحلیل آماری

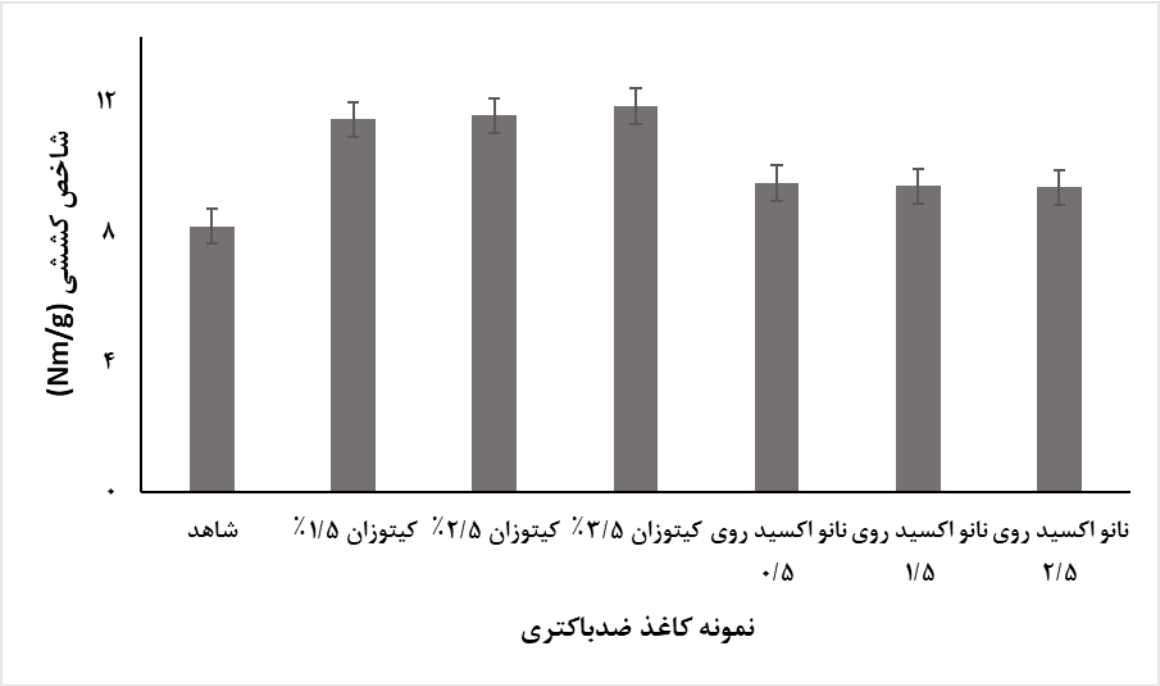
جهت تجزیه‌وتحلیل آماری این پژوهش از نرم‌افزار SPSS استفاده شد و داده‌ها به‌صورت آزمایشات فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس مورد تجزیه‌وتحلیل آماری قرار گرفتند. مقایسه بین نمونه‌ها و تیمارهای مختلف بر اساس گروه‌بندی میانگین‌ها و به روش آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد صورت پذیرفت.

نتایج

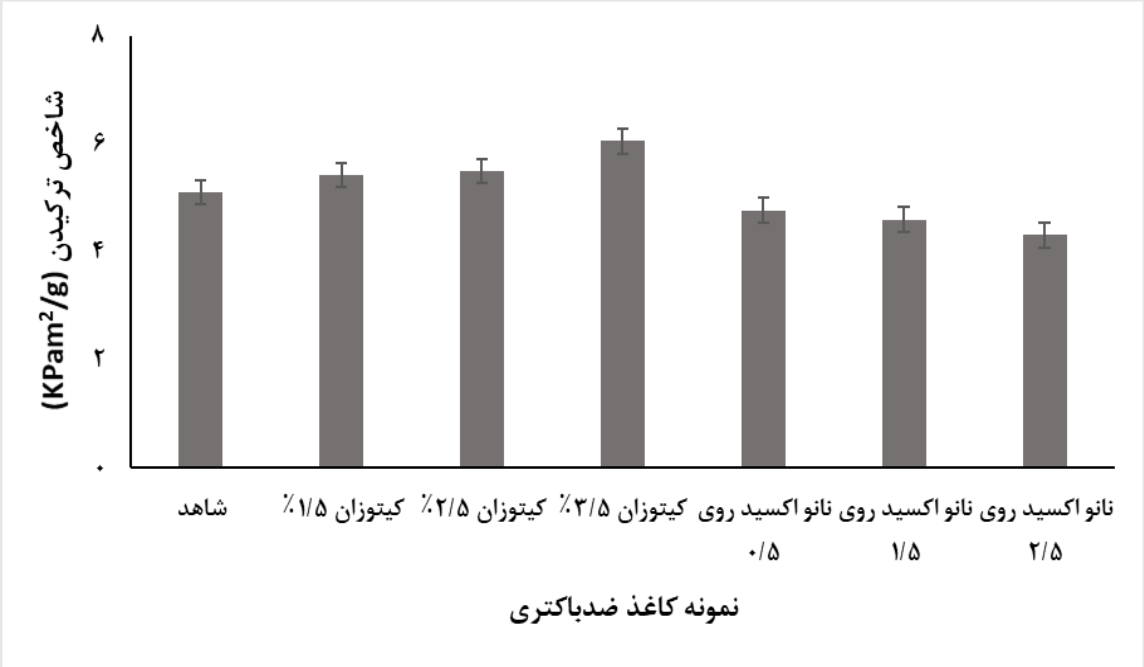
مرحله اول

ویژگی مقاومتی کاغذ تیمار شده با کیتوزان و نانو اکسید روی

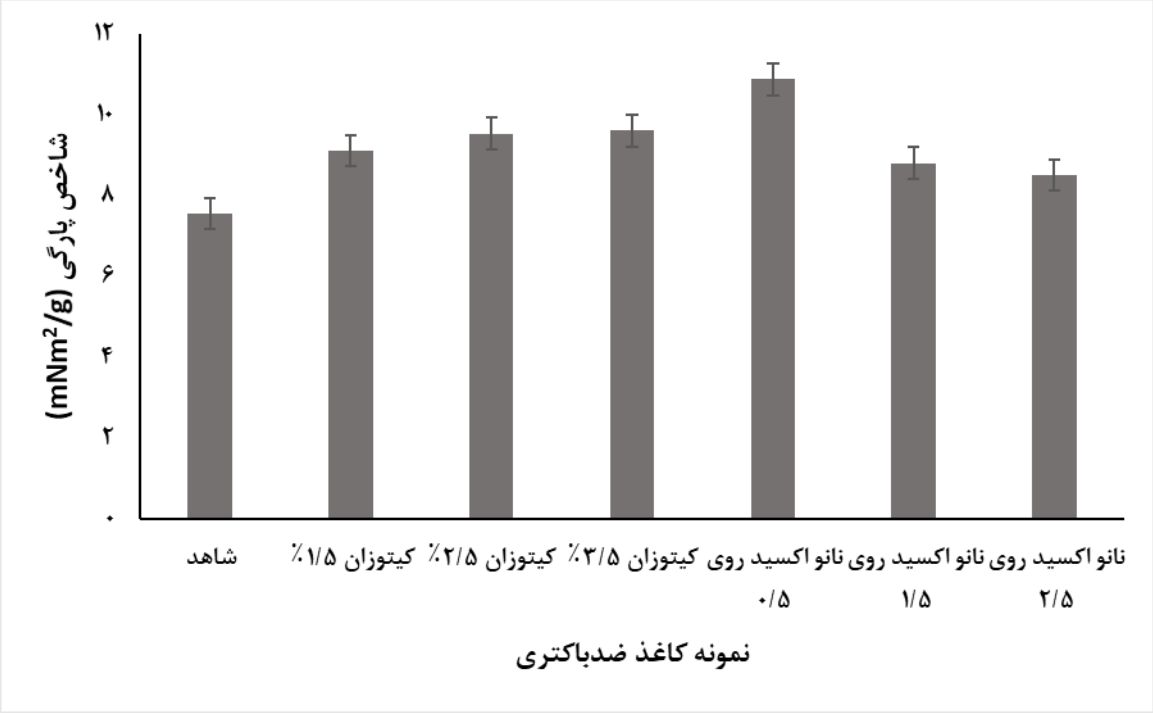
نمودار ۱ تا ۳ به ترتیب تأثیر کیتوزان در سه مقدار ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ درصد و نانو اکسید روی در سه مقدار ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ درصد بر شاخص مقاومت کششی، ترکیدن و پارگی در نمونه‌های تیمار شده کاغذ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کیتوزان، شاخص‌های مقاومت کششی، ترکیدن و پارگی نسبت به کاغذ شاهد افزایش پیداکرده است و در کیتوزان ۳/۵ درصد بالاترین مقدار مقاومت مشاهده شد. همچنین تجزیه واریانس مقادیر ویژگی مقاومتی کاغذهای تیمار شده با کیتوزان نشان داد که در سطح ۰/۰۵، اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌ها وجود ندارد. مهم‌ترین فاکتور مؤثر بر مقاومت کششی و ترکیدن در کاغذ، تعداد و کیفیت اتصال الیاف می‌باشد. افزایش اتصال الیاف به هم در اثر افزایش پالایش یا پرس مرطوب و همچنین با مواد افزاینده مقاومت‌ها ایجاد می‌شود [۲۳ و ۹]. همچنین عوامل مؤثر بر مقاومت به پارگی کاغذ شامل طول الیاف، قطر الیاف و تعداد الیافی که در پاره شدن کاغذ دخالت دارند می‌باشند. این مقاومت بیشتر وابسته به دو عامل مقاومت ذاتی الیاف و اتصال بین الیاف می‌باشد [۲۴]. مقاومت ذاتی الیاف، مقاومت یک فیبر است و بسته به نوع ماده اولیه مصرفی متفاوت است [۲۵]. کیتوزان دارای ساختاری شبیه سلولز بوه و به دلیل بار مثبت سطحی، روی سطح الیاف که دارای بار منفی هستند، جذب‌شده و سبب افزایش ضخامت الیاف شده درنتیجه با افزایش قدرت تک‌به‌تک الیاف سبب افزایش مقاومت‌ها همچون پارگی کاغذ می‌گردد. به‌علاوه گروه‌های آمینی موجود در ساختار کیتوزان واکنش‌پذیری را افزایش داده و سبب افزایش اتصالات بین الیاف و کیتوزان درنتیجه افزایش مقاومت‌ها می‌شود [۳]. شاخص مقاومت‌های کاغذ با تیمار نانو اکسید روی روند کاهشی را نشان داد. تجزیه واریانس مقادیر مقاومتی کاغذهای تیمار شده با نانو اکسید روی نشان داد که در سطح ۰/۰۵، اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌ها وجود ندارد. نانو اکسید روی ذره‌ای فلزی است و مشابه یک پرکننده عمل می‌کند. پرکننده‌ها در کاغذ مانع اتصال بین الیاف می‌شوند و درنتیجه مقاومت‌های کاغذ به‌خصوص مقاومت کششی و ترکیدن که وابستگی بیشتری به پیوند بین الیاف دارند، کاهش می‌یابند [۶]. به همین منظور جهت بهبود مقاومت‌ها پلی اکریل آمید کاتیونی استفاده شد. این پلیمر دارای خاصیت کاتیونی است و با الیاف اتصال برقرار کرده و سبب افزایش تماس و پیوند بین الیاف و درنتیجه افزایش مقاومت‌ها می‌شود [۲ و ۲۴]. نانو ذرات نانو اکسید روی که مشابه پرکننده‌ها باعث کاهش مقاومت‌ها می‌شوند در حالیکه پلی اکریل آمید کاتیونی به‌عنوان پلیمر افزایش‌دهنده مقاومت‌ها باعث افزایش آن‌ها می‌شود درنتیجه با توجه به این‌که یک ماده باعث افزایش مقاومت‌ها و ماده دیگر باعث کاهش مقاومت‌ها شده برآیند این دو باعث شده که اختلاف میانگین‌ها معنی‌دار نشود.



نمودار ۱: تأثیر تیمار کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت کششی



نمودار ۲: تأثیر تیمار کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت به ترکیدن

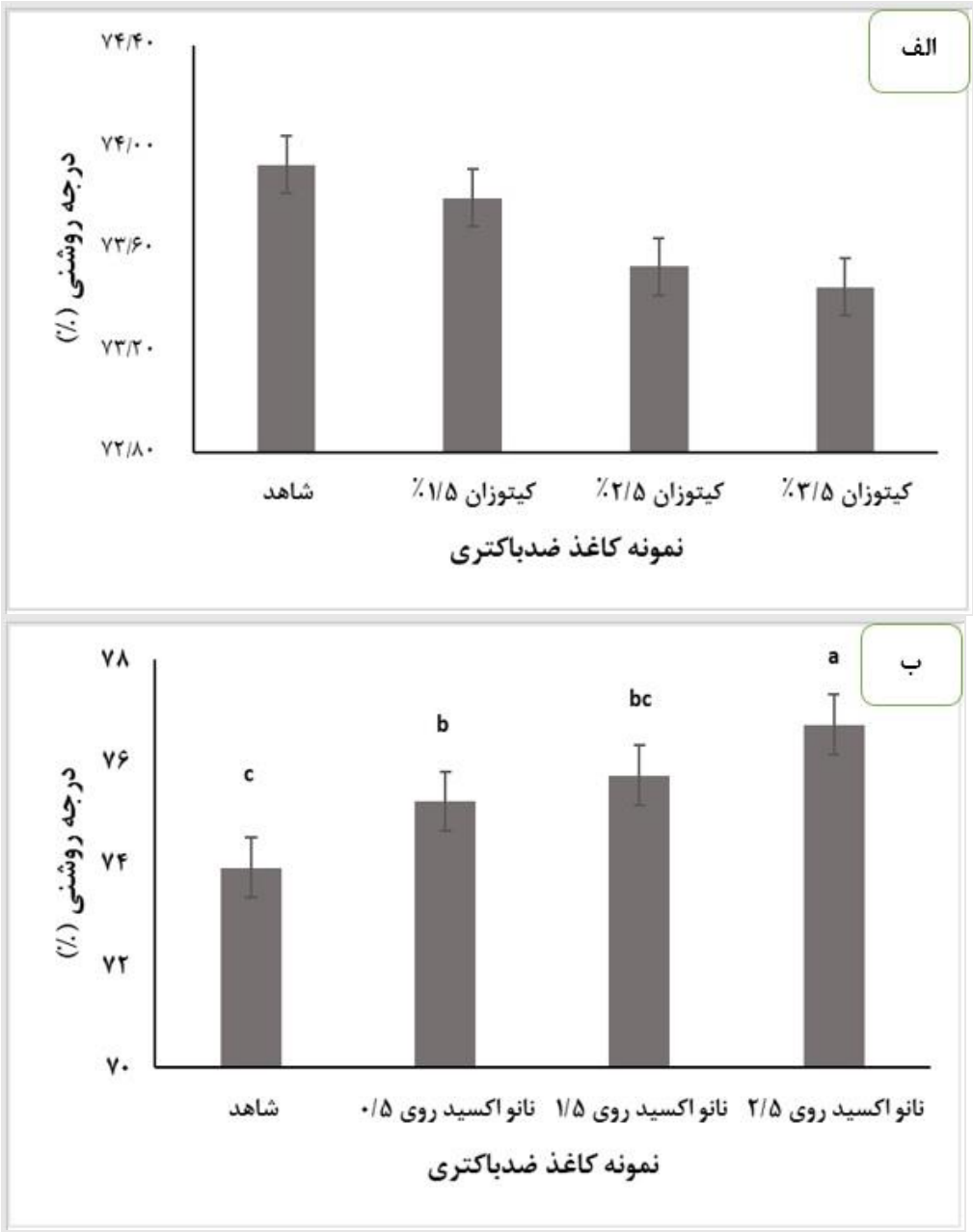


نمودار ۳: تأثیر تیمار کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت به پارگی

ویژگی نوری کاغذهای تیمار شده با کیتوزان و نانو اکسید روی

نمودارهای ۴ و ۵ تأثیر کیتوزان و نانو اکسید روی بر درجه روشنی و ماتی نمونه‌های تیمار شده کاغذ را نشان می‌دهد. تجزیه واریانس درجه روشنی و درصد ماتی کاغذهای تیمار شده با کیتوزان نشان داد که در سطح ۰/۰۵، اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌ها وجود ندارد.

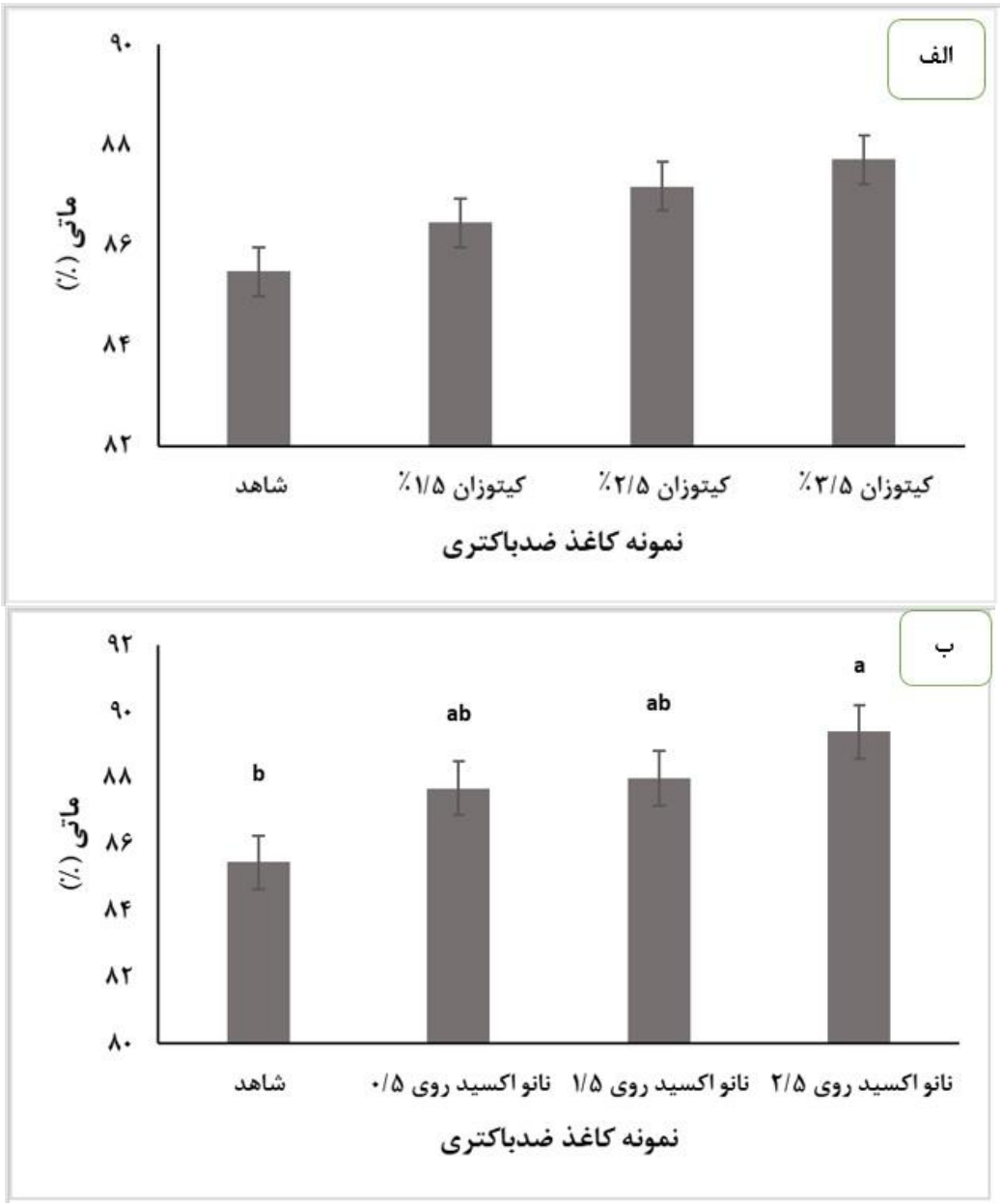
همان‌طور که در نمودارها مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو اکسید روی، درجه روشنی افزایش پیداکرده است. تجزیه واریانس درجه روشنی کاغذهای تیمار شده با نانو اکسید روی نشان داد که در سطح ۰/۰۵، اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌ها وجود دارد. همچنین بررسی میانگین‌ها با آزمون دان کن نشان داد که داده‌ها در ۳ گروه قرار دارند.



نمودار ۴: تأثیر تیمار کیتوزان (الف) و نانو اکسید روی (ب) بر درجه روشنی

درجه روشنی کاغذ به درجه روشنی مواد اولیه خمیر-کاغذ، pH خمیرکاغذ، نوع و مقدار مواد افزودنی و درمجموع به ضرایب جذب و پخش نور وابسته است [۱]. نتایج حاصل از آزمون‌های درجه روشنی در مرحله اول نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کیتوزان درجه روشنی تغییر چندانی نداشته است اما با افزایش مقدار نانو اکسید روی درجه روشنی افزایش داشته است طوریکه میزان افزایش ازنظر آماری معنی‌دار بوده است. به‌کارگیری پرکننده‌های معدنی سبب تغییر و بهبود ویژگی‌های نوری در کاغذ می‌شود [۲۶]. نانو اکسید روی دارای درجه روشنی اولیه بیشتر و همچنین به دلیل اندازه ذرات، سطح ویژه زیادی نسبت به الیاف داشته که سبب افزایش درجه روشنی نمونه‌های تیمار شده با آن شده است [۲۳]. نتایج حاصل از ماتی نشان داد که با افزایش مقدار نانو اکسید روی، ماتی افزایش پیداکرده است. همچنین تجزیه واریانس درصد ماتی کاغذهای تیمار شده با نانو اکسید روی نشان داد که در سطح ۰/۰۵، اختلاف معنی‌دار بین نمونه‌ها وجود دارد. همین‌طور مقایسه میانگین داده‌ها با

آزمون دانکن نشان می‌دهد که داده‌ها در ۲ گروه قرار دارند. ماتی کاغذ، خاصیتی از کاغذ است که مانع عبور نور از کاغذ می‌شود و تابع عواملی چون وزن پایه، ضریب جذب و ضریب پخش نور در کاغذ است [۲]. به‌طورکلی با افزایش پرکننده در ساختار کاغذ، عموماً ویژگی‌های نوری کاغذ افزایش می‌یابد. نانو اکسید روی نیز عملکردی مانند پرکننده در کاغذ دارد، درنتیجه سبب افزایش ویژگی‌های نوری در نمونه‌ها شده است [۹].



نمودار ۵: تأثیر تیمار کیتوزان (الف) و نانو اکسید روی (ب) بر ماتی

آزمون ضد باکتری

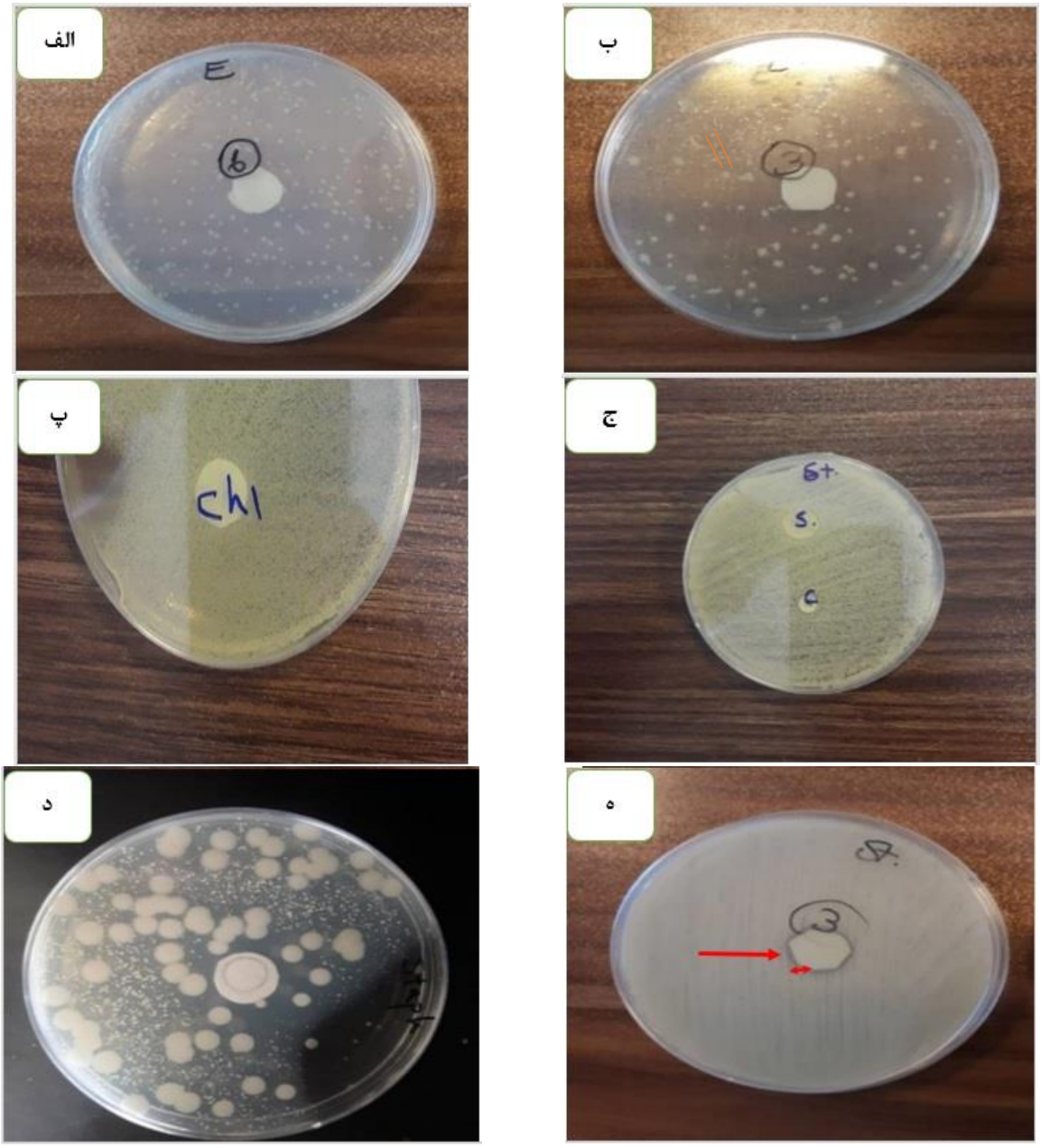
جهت تعیین مقدار بهینه کیتوزان و نانو اکسید روی برای استفاده هم‌زمان، کاغذهای تیمار شده تحت آزمون ضد باکتری قرار گرفتند تا عملکرد ضد باکتریایی این نمونه‌ها در برابر دو باکتری گرم منفی اشرشیاکلی و گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس تعیین شود. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب واکنش باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوس کوکوس اورئوس کشت‌شده نسبت به کاغذهای تیمار شده

با کیتوزان در سطوح ۱/۵، ۲/۵ و ۳/۵ درصد و نمونه‌های تیمار شده با نانو اکسید روی ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ درصد را نشان می‌دهند. نتایج نشان داد که تنها نمونه کاغذی تیمار شده با کیتوزان ۳/۵ درصد مانع رشد باکتری‌های گرم مثبت استافیلوس کوکوس اورئوس کشت‌شده گردید و هاله عدم رشد در اطراف نمونه کاغذ مشاهده‌شده است. همچنین نتایج آزمون با کاغذهای تیمار شده با نانو اکسید روی نشان داد که تنها مقدار ۲/۵ درصد مانع رشد باکتری‌های گرم مثبت استافیلوس کوکوس اورئوس کشت‌شده است و هاله عدم رشد کوچکی در اطراف نمونه کاغذی تشکیل‌شده است. در بین زیست پلیمرها، کیتوزان به دلیل خواص ذاتی ضد باکتریایی موردتوجه زیادی قرارگرفته است [۳]. اثر ضد میکروبی کیتوزان ناشی از بار مثبت گروه‌های آمینی موجود در کربن دوم در حلقه گلوکزامین می‌باشد. این بار مثبت به کیتوزان یک ساختار کاتیونی می‌بخشد که با ترکیب بار منفی دیواره باکتری-های گرم منفی واکنش می‌دهد [۲۸]. مکانیسم عمل نانو اکسید روی نیز شبیه سایر نانو ذرات است. طوری که عموماً از طریق تخریب دیواره باکتری عمل می‌کند [۲۹]. با توجه به این ویژگی نانو ذره اکسید روی به‌عنوان یکی از پرکاربردترین نانو ذرات برای مقابله با باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت مورداستفاده قرارگرفته است. آزمون آنتی باکتریال این تحقیق نشان داد که نمونه‌های کاغذی ساخته‌شده با کیتوزان و نانو اکسید روی در درصدهای کمتر مانع رشد باکتری‌ها نشدند. با توجه به اینکه در هنگام ساخت کاغذ نگهداشت پرکننده در بافت کاغذ یک چالش می‌باشد و باوجود استفاده از نگهدارنده پلی اکریل آمید کاتیونی، بخشی از پرکننده‌ها به همراه آب خروجی از توری ساخت از بافت کاغذ خارج‌شده‌اند؛ بنابراین درصد نهایی باقی‌مانده در کاغذ ساخته‌شده کمتر از میزان اولیه ذکرشده خواهد بود. این موضوع به‌ویژه در مورد نانومواد شدیدتر اتفاق می‌افتد. به همین دلیل در درصدهای استفاده‌شده از مواد ضد باکتری عدم رشدی دیده نشد. همین‌طور گروه‌های آمینی کیتوزان (عامل تخریب‌کننده دیواره باکتری) در هنگام ساخت کاغذ با گروه‌های هیدروکسیل الیاف ترکیب‌شده و از دسترس خارج می-شوند و عملکرد ضد باکتریایی آن‌ها کاهش و ضعیف می-شود، به همین دلیل در بیشترین درصدهای مصرف کیتوزان و نانو اکسید روی هاله عدم رشد دیده شد. البته هیچ‌کدام از نمونه‌ها نتوانستند ممانعتی در مورد رشد باکتری اشرشیاکلی ایجاد بکنند.

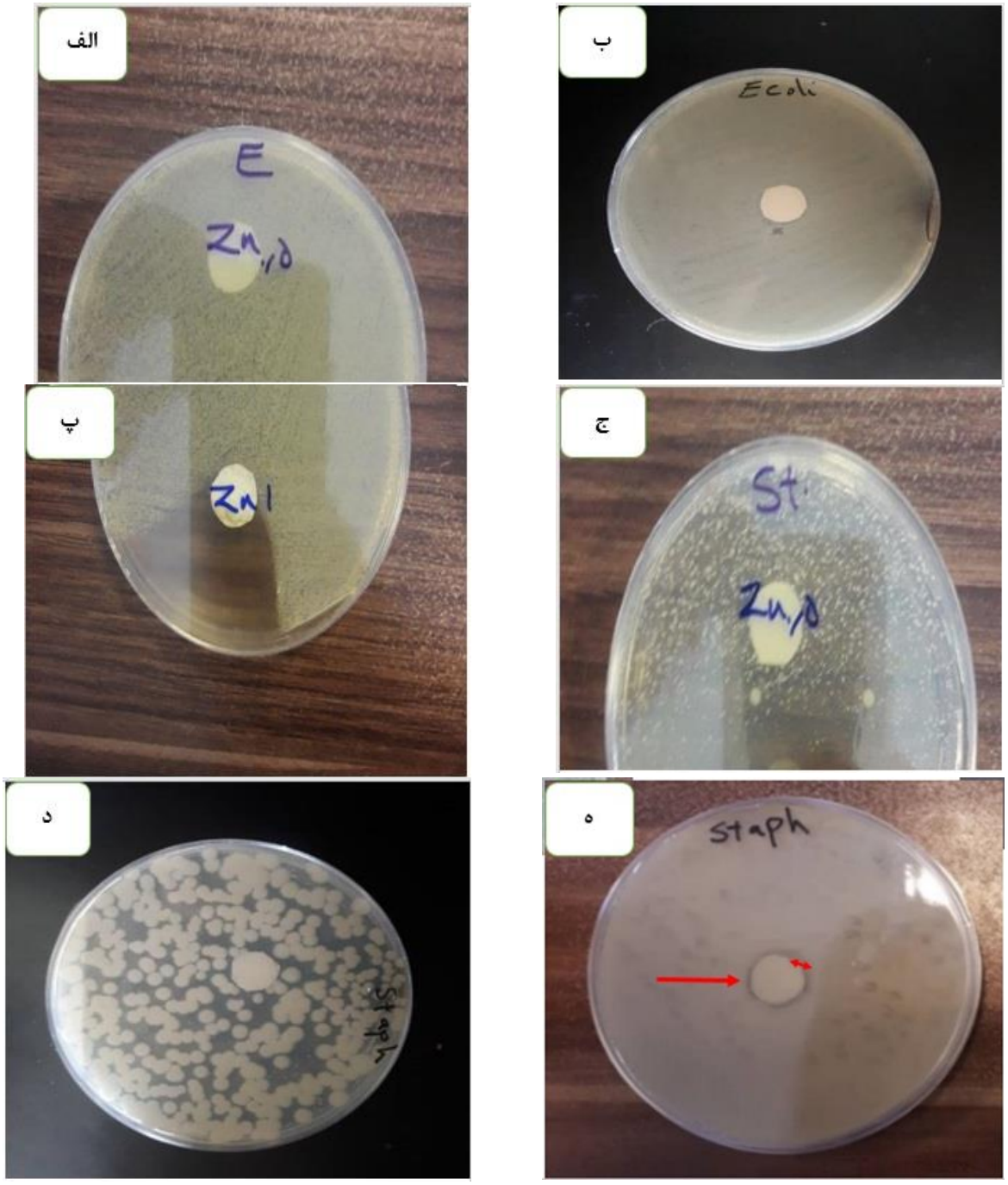
مرحله دوم

ویژگی مقاومتی کاغذهای تیمار شده با ترکیب هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی

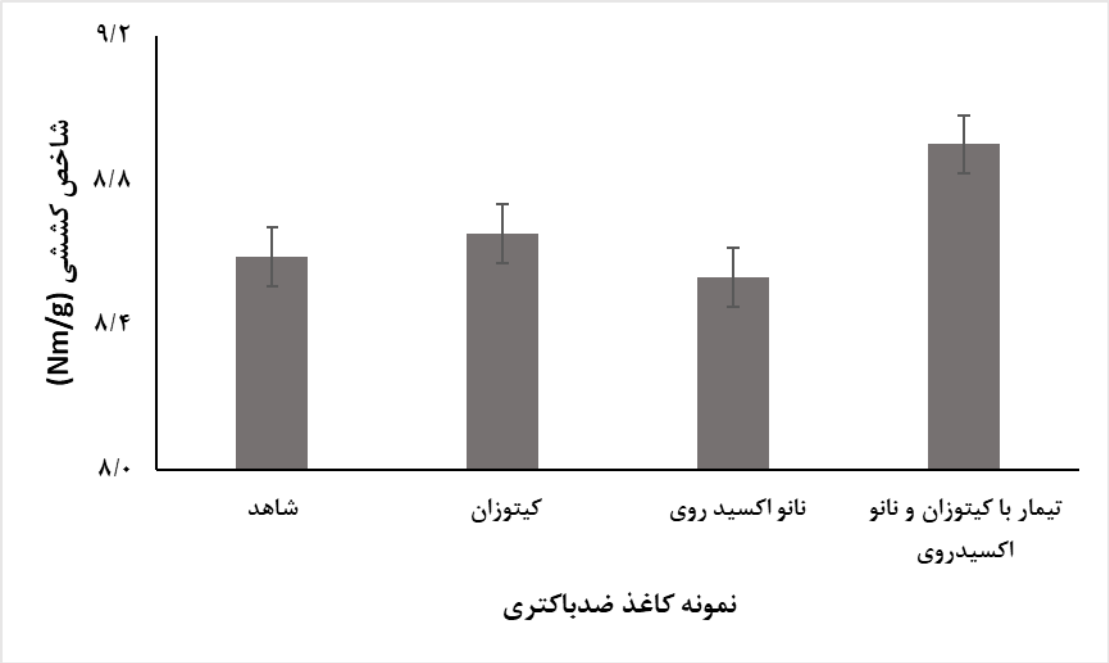
نمودارهای ۶ تا ۸ به ترتیب تأثیر تیمار با مقادیر بهینه کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص‌های مقاومت به کشش، ترکیدن و پارگی کاغذها را نشان می‌دهد. برای تعیین مقدار بهینه از مقادیری استفاده شد که بیشترین تأثیر را در آزمون آنتی باکتریال نشان دادند. با توجه به نتایج آزمایشات آنتی باکتریال که نمونه کاغذهای ساخته‌شده با کیتوزان به مقدار ۳/۵ درصد و نانو اکسید روی با مقدار ۲/۵ درصد خاصیت آنتی باکتریایی از خود نشان دادند، پوشش دهی کاغذها با همین مقادیر انجام شد. سپس کاغذهای پوشش داده‌شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج آزمون‌های مقاومت به کشش و پارگی در نمونه شاهد و نمونه کاغذ پوشش داده‌شده با ترکیب هم-زمان کیتوزان و نانو اکسید روی نشان داد که نمونه‌های تیمار شده دارای مقاومت‌های بیشتری نسبت به نمونه شاهد هستند؛ اما در مورد شاخص ترکیدن نتیجه عکس مشاهده شد. به نظر می‌رسد که تأثیر کاهشی نانو اکسید روی در مقاومت به ترکیدن بیشتر از تأثیر افزایشی کیتوزان بوده است. به همین دلیل مقدار مقاومت به ترکیدن در نمونه‌های هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بیشتر از نانو اکسید روی تنها و کمتر از کیتوزان تنهاست. کیتوزان و نانو اکسید روی موجود در ترکیب پوشش می-توانند با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی الیاف کاغذ، واکنش داده و باعث پیوند شیمیایی با سطح کاغذ شده و سبب افزایش مقاومت‌های مکانیکی کاغذ نهایی می‌گردد. همچنین پوشش‌دهی سبب پر شدن بیشتر منافذ سطحی کاغذ و ایجاد سطحی یکنواخت می‌گردد که سبب بهبود بیشتر مقاومت‌های مکانیکی می‌گردد [۲۲].



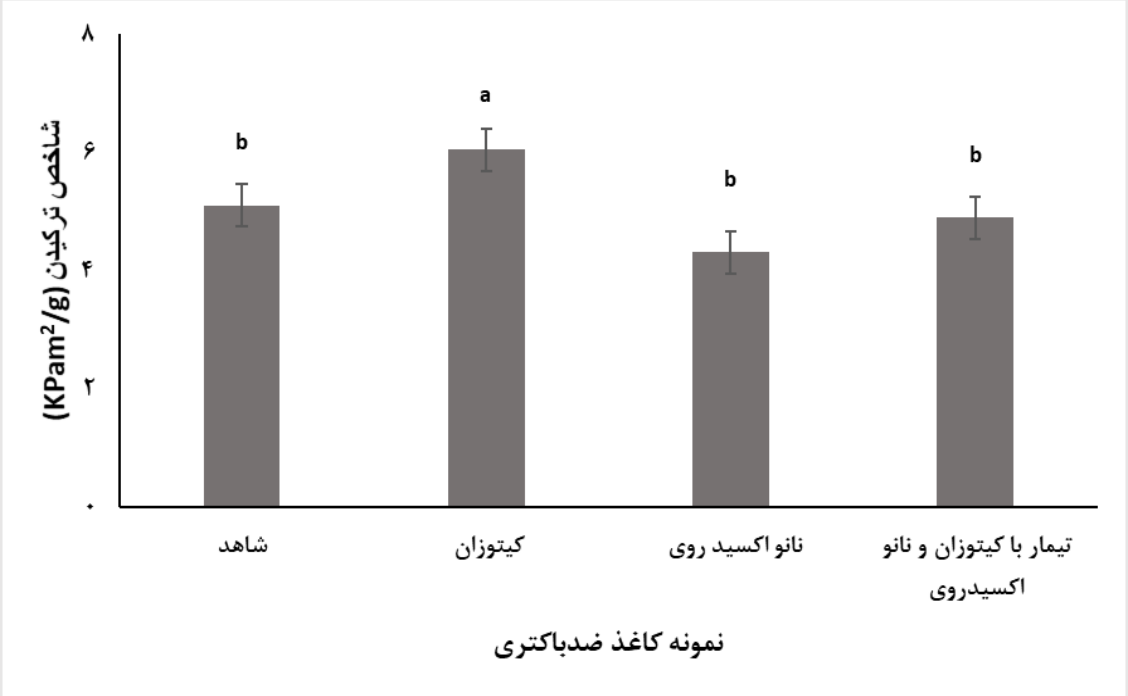
شکل ۱: بررسی ویژگی ضد باکتریایی کاغذهای تیمار شده با کیتوزان ۱/۵ (الف)، ۲/۵ (ب)، ۳/۵ درصد (پ) با باکتری اشرشیاکلی و (ج)، (د) و (ه) با باکتری استافیلوکوکوس اورئوس



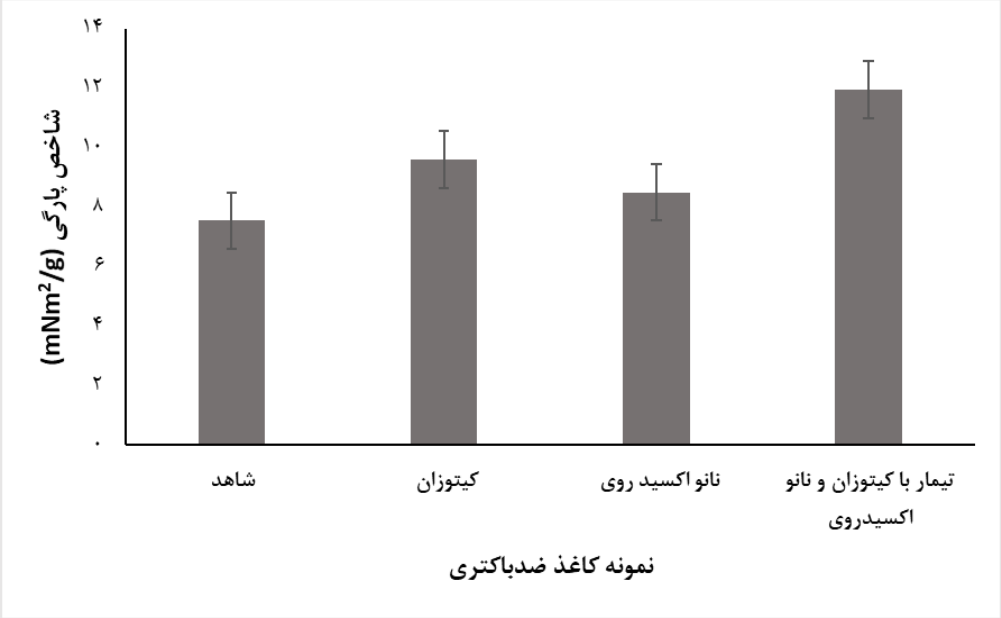
شکل ۲: بررسی ویژگی ضد باکتریایی کاغذهای تیمار شده با نانو اکسید روی ۰/۵ (الف)، ۱/۵ (ب)، ۲/۵ درصد (پ) با باکتری اشرشیاکلی و (ج)، (د) و (ه) با باکتری استافیلوکوکوس اورئوس



نمودار ۶: تأثیر تیمار هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت کششی



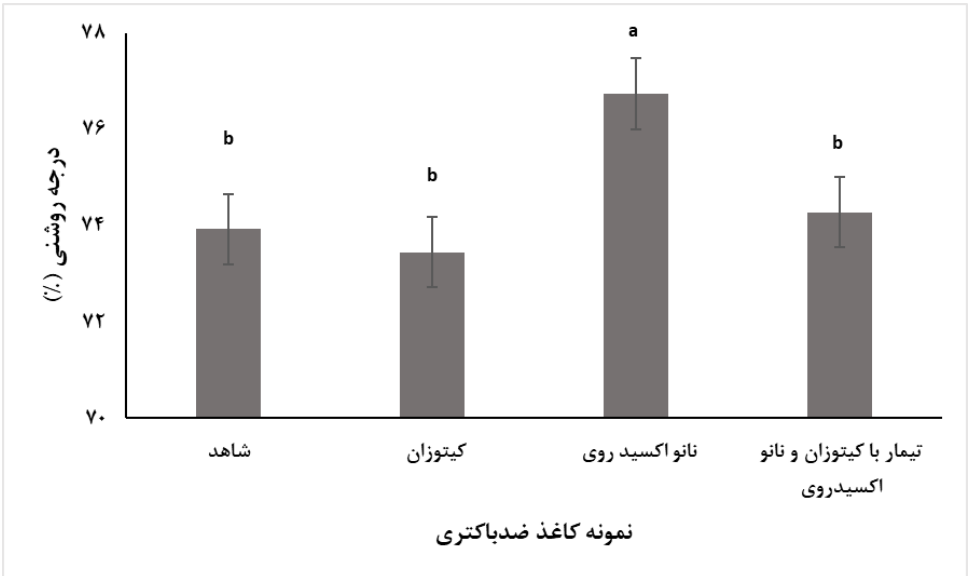
نمودار ۷: تأثیر تیمار هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت به ترکیدن



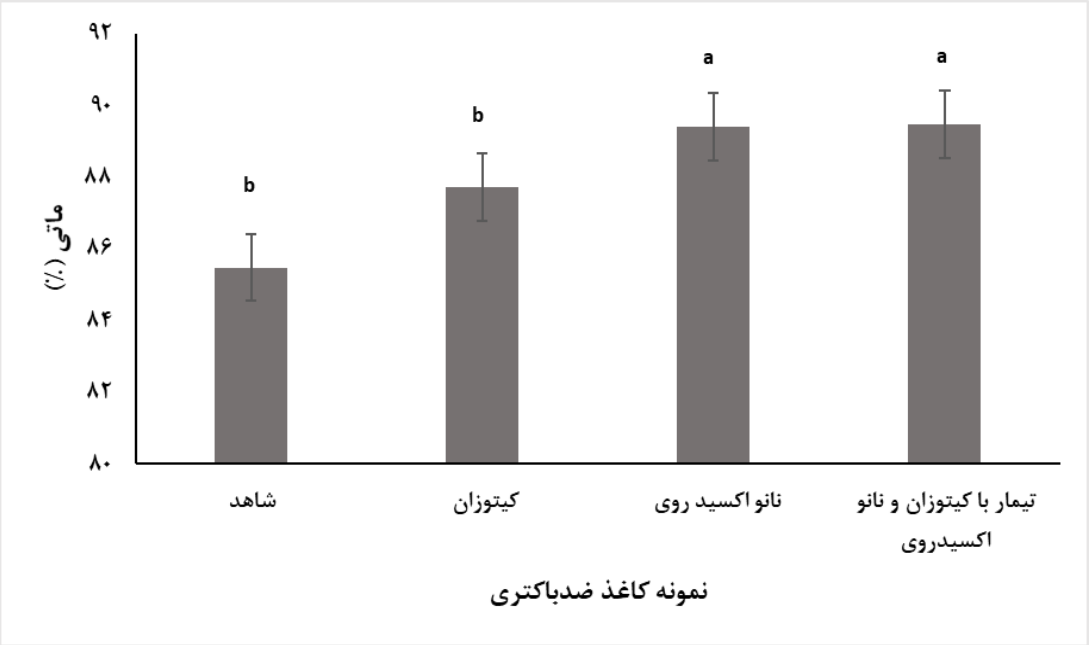
نمودار ۸: تأثیر تیمار هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر شاخص مقاومت به پارگی

ویژگی نوری کاغذهای تیمار شده با ترکیب هم-زمان کیتوزان و نانو اکسید روی

نمودارهای ۹ و ۱۰ تأثیر تیمار هم‌زمان با کیتوزان و نانو اکسید روی بر درجه روشنی و ماتی کاغذها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، درجه روشنی کاغذها با افزودن کیتوزان کاهش و ماتی افزایش یافت و در نمونه دارای نانو اکسید، در هر دو آزمون افزایش مشاهده شد. نمونه با ترکیب هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی نشان داد که پوشش‌دهی سبب افزایش ماتی در نمونه‌ها شده و بااینکه مقدار بیشتر بوده اما اختلاف معنی‌داری بین نمونه با تیمار هم‌زمان و نانو اکسید روی وجود نداشته است. همچنین در درجه روشنی باوجود بالاتر بودن مقدار عددی آزمون، بررسی آماری عدم اختلاف معنادار بین نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان و ترکیب هم‌زمان را نشان داد. زیاد بودن درجه روشنی اولیه در نانو اکسید روی و عملکرد شبیه به پرکننده‌ها و همچنین ایجاد پیوند بین کیتوزان و نانو اکسید روی و همچنین با سطح کاغذ به‌علاوه ایجاد سطحی یکنواخت و با تخلخل کمتر به‌واسطه پوشش‌دهی می‌توانند در بهبود ویژگی‌های نوری کاغذ مؤثر باشند [۲۴ و ۲۳].



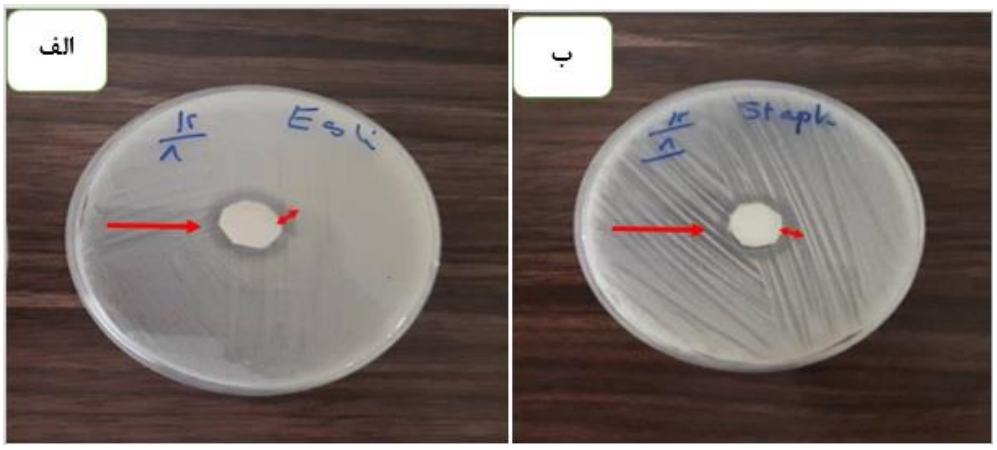
نمودار ۱۰: تأثیر تیمار هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر درجه روشنی.



نمودار ۱۱: تأثیر تیمار هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی بر ماتی

آزمون آنتی باکتریال کاغذهای تیمار شده با پوشش کیتوزان و نانو اکسید روی

شکل ۳ واکنش باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوس کوکوس اورئوس کشت‌شده نسبت به کاغذهای تیمار شده با پوشش ترکیب هم‌زمان کیتوزان (در سطح ۳/۵ درصد) و نانو اکسید روی (در سطح ۲/۵ درصد) را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های تیمار شده مانع رشد باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و گرم منفی اشرشیاکلی کشت‌شده گردیده است یعنی هاله عدم رشد در اطراف نمونه‌های کاغذی تشکیل‌شده است و نمونه عملکرد خوبی داشته است. اشرشیاکلای یک نوع باکتری گرم منفی است که کیتوزان با مقدار کافی و برخورد مناسب می‌تواند دیواره آن را تخریب کند و محتویات آن را خارج کند که در این شرایط باکتری دیگر قادر به رشد و تکثیر نیست [۳]. در سطح سلولی باکتری‌های گرم منفی بار منفی بیشتری نسبت به گرم مثبت وجود دارد بنابراین جذب کیتوزان در سطح سلولی آن‌ها افزایش‌یافته و قدرت مهارکنندگی کیتوزان از این طریق بر این باکتری‌ها بیشتر است. شاه زیدی (۲۰۱۴) در مطالعه‌ای گزارش کردند که نانو ذرات اکسید روی با مقدار مناسب و برخورد مؤثر عملکرد خوبی در برابر باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی داشته و این نانوذره بر هر دو باکتری گرم مثبت و گرم منفی تأثیرگذار بوده و این مساله وسیع‌الطیف بودن ویژگی ضد میکروبی این نانوذره را بیان می‌کند [۲۷].



شکل ۳: آزمون واکنش به باکتری‌های (الف) اشرشیاکلی و (ب) استافیلوس کوکوس اورئوس کاغذهای تیمار شده با پوشش هم‌زمان کیتوزان و نانو اکسید روی.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق ساخت کاغذهای ضد باکتری با استفاده از کیتوزان، نانو اکسید روی و ترکیبی از کیتوزان و نانو اکسید روی موردمطالعه قرار گرفت. برای تولید کاغذها از خمیرکاغذ الیاف بلند کرافت استفاده شد و کیتوزان و نانو اکسید روی به‌عنوان ماده ایجادکننده خاصیت ضد باکتری مورداستفاده قرار گرفتند. سپس مقادیر بهینه هر ماده تعیین و برای ساخت کاغذ با پوشش کیتوزان و نانو اکسید روی مورداستفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد در کاغذهای با ترکیب کیتوزان و نانو اکسید روی، مقاومت کششی به‌طور چشمگیری افزایش یافت. همچنین درجه روشنی کاهش و ماتی افزایش داشته است. آزمون ضد باکتریایی بر روی دو باکتری گرم مثبت و گرم منفی اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس نشان داد که در مقادیر کمتر کیتوزان و نانو اکسید روی خاصیت ضد باکتریایی دیده نشد اما در مقدار ۳/۵ درصد کیتوزان و ۲/۵ درصد نانو اکسید روی و همچنین در کاغذهای با پوشش هم‌زمان هاله عدم رشد در کاغذها مشاهده شد.

منابع

[1] Afra, A., Mohammadi, M., Sarayian, A. and Imani, R., 2015. Production of microbial nano-silver and its use in paper to improve its antibacterial properties. Forest and Wood Products, Iranian Natural Resources, 68 (3): 547 – 557.

[2] Afra, A., Mohammadi, M., Imani, R., Narchin, P. and Roshani, Sh., 2015. Improving the antibacterial properties of hygiene papres using silver nanoparticles. Journal of Wood and Forest Science and Technology Research, 22 (2): 119 - 135.

[3] Molaei, M., Azadfallah, M., Hamzeh, Y. and Khodaeian Chegini, F., 2015. The effect of chitosan – poly (vinyl alcohol) coatings on strength and barrier properties of packaging paper. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 30(2): 330-340. (In Persian).

[4] Hazawai, A., Hejazi, Z. and Azadi, M., 2008. Investigation of Antimicrobial Effect of Medical Textiles by Nanosilver. Journal of Textile Science and Technology, 4 (1): 92 - 87.

[5] Esmaielzadeh, H., Sangpour, P., Khaksar, R. and Shahraaz, F., 2014. The effect of zinc oxide nanoparticles on the growth of Bacillus subtilis and Escherichia coli H7: 0157. Food Technology & Nutrition, 11 (3): 21 – 28.

[6] Haji Mirza Baba, H., Montazer, M. and Rahimi, M. K., 2011. Evaluation of antimicrobial effect of nano-silver nylon flooring. Journal of Medical Sciences Islamic Azad University, 21 (2): 101 – 107.

[7] Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. and Soleimania, S., 2010, Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. Innovative Food Science and Emerging Technologies, (11): 742 - 748.

[8] Karami, Z. and Soleimani, A., 2013. A review of antibacterial cotton fibers. Journal of Studies in the Color World 3: 51 – 43.

[9] Yazdani, A., Asadpour, GH. Rasuli Garmaroodi, A. and Imani, R., 2018. Investigate the physical, optical and biological properties of nano-silver antibacterial bank paper. Wood and Forest Science Research, 24 (2): 87 – 101.

[10] Afra, A. and Narchin, P., 2016. Study of antibacterial effects and physical properties of paper coated with nanoclay and homogenized nanoclay. Iranian Wood & Paper Industries, 7 (2): 561 - 572.

[11] Golestani, M., Khanjari, M. A., Misaghi, A., Akhundzadeh, A., Abdolkhani, A. and Fayazfar, S., 2019. Design of biodegradable antimicrobial packaging films containing bioactive compounds. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 9 (2): 153 – 162.

[12] Yin, Y., Dang, Ch., Zheng, X. and Pu, J., 2017. Synthesis of 2- hydroxypropyl trimethylammonium chloride chitosan and its application in bambo fiber paper. Bioresources, 12(2): 2899 - 2911.

[13] Farmand, R. A. and Farboodi, M., 2016. Preparation of polyaniline – chitosan - nanosilver hybrid composite and evaluation of its physicochemical and antibacterial properties. Journal of Polymer Science and Technology, 29 (4): 333 – 323.

[14] Ahangar, GH. M., Abbaspur Fard, M. H., Shah Tahmasebi, N. and Khojasteh pour, M., 2015. Synthesis and study of characterization, physical and antimicrobial of the zinc oxide and nanocomposite of (PVA / ZnO) for food packaging. Journal of research in food Science and technology of Iran, 11 (2): 199 – 191.

[15] Nabipour, Y., Rostamzad, A. and Ahmadi, S., 2015. Comparative study of the antibacterial effects of silver and zinc nanoparticles on the pathogenic bacteria *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. Journal of Ilam University of Medical Sciences, 23 (5): 181 – 173.

[16] Nasiri, A., Malekotian, M. and Tamadon, F., 2015. Investigation of the Antimicrobial Properties of Ultrasonic Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles. Journal of Yazd School of Public Health, 13 (4): 115 – 128.

[17] Khajavi, R., Hassan Khan, P. and Maleknia, L., 2011. Antibacterial and anti-wrinkle properties of cotton cloth treated with polycarboxylic acids, chitosan and nanoparticles. Journal of Textile Technology Research, 7 (1): 71 - 80.

[18] Hosseini, S. M. H., Razavi. S. H. and Mousavi, A., 2009. Investigation of physical, mechanical, antibacterial and microstructural properties of edible films made from chitosan containing thyme and cinnamon essential oils. Journal of Food Processing and Storage, 1 (2): 47 - 68.

[19] Govinda, R. N., Thripuranthaka, M., Dattatray, J. L. and Sandip, S. S., 2015. Antimicrobial activity of ZnO nanoparticles against pathogenic bacteria and fungi. JSM Nanotechnology Nanomed, 3(1): 1033.

[20] Lin, Sh., Chen, L., Huang, L., Cao, Sh., Lou, X., Liu, K. and Huang, Z., 2012. Preparation and characterization of chitosan / cellulose blend films using $Zncl_2.3\ H_2O$ as a solvent. Bioresources, 7(4): 5488-5499.

[21] Orand, M., 2106. Influence of Zein and Chitosan Coating on Strength and Barrier Properties of Liner board. M.Sc. Thesis, Sari Agricultural and Natural Resources University. Iran.

[22] Sodeif, B., 2019. Study of the production of polypropylactone (PLC) - nano-crystalline cellulose (NCC) - nano-zinc oxide (Zno) composite wrapping papers and their strength, inhibitory, optical and antimicrobial properties. Master degree thesis. Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources. 152 p. (In Presian).

[23] Sodeif, B., Nazarnezhad, N. and Sharifi, S.H., 2019. Investigation of mechanical and optical properties of papers coated with Polycaprolactone - Nanocrystalline cellulose - zinc oxide Nanoparticle. Wood and Paper science research, 34(1): 31 - 46.

[24] Mirshokraei, S.A., 2004. Pulp and paper technologists, 2th Ed., Ayig, Tehran, 501 p. (In Persian).

[25] Subrade, M., Kelly, I., Gueguen, J. and Pezolet, M., 1998. Molecular basis of formation from a soybean protein: Comparison between the conformation of glycinin in aqueous solution and in films. International journal of biological macromolecules, 23 (4): 241 – 249.

[26] Zhang, L., Jiang, Y., Ding, Y., Povey, M. and York, D., 2007. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of Zno nznopzrticles (Zno nanofluids). Journal of Nanoparticle Reearch, 9(3): 479 – 489.

[27] Shah Zeidi, Z., 2014. Evaluation of antibacterial metal nanoparticles properties. 2nd national conference of nanotechnology from theory to application. Isfahan, Iran. 7 p.

[28] Roller, S. and Covill N., 1999. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. International Journal of Food Microbiology, 47(1-2): 67-77.

[29] Reeves, J. F., Davies, S. J. and Dodd, N., 2008. Hydroxyl Radicals (OH & H_2O_2) Are Associated with Titanium Dioxide (Tio_2) Nanoparticle-Induced Cytotoxicity and Oxidative DNA Damage in Fish Cells. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 640: 113-22.

Evaluation of Strength, Optical and Antibacterial Properties of Treated Papers by Chitosan and Nano Zinc Oxide

Abstract

Investigation about antibacterial papers has been attracted much attention. In this study, antibacterial papers were produced by treatment with chitosan, zinc nano oxide (Zno) and their composition. In the first stage, chitosan was used in 1.5, 2.5 and 3.5% and Zno in amounts of 0.5, 1.5 and 2.5%. Then, the optimum amounts of materials were determined according to bacterial response, and the paper was produced by the combination of chitosan and Zno. The strength, optical and antibacterial properties of the papers were investigated. The results showed that the tensile strength of the chitosan and Zno composite increased. The brightness and opacity of the papers decreased and increased, respectively. Also, the antibacterial performance of the papers on the E. coli and Staphylococcus aureus was good and prevented to the growth of bacteria.

Keywords: Paper, Antibacterial, Chitosan, zinc Nano oxide.

N. Nazarnezhad[1*]
E. Mohammadi[2]
Sh. Rezanezhad[3]
Gh. Asadpour[1]

[1] Associate Professor, Department of Wood and Cellulose products. Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources

[2] M. S. Student of Pulp and Paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University

[3] Ph.D. Student of Pulp and Paper Industry, Agricultural Sciences and Natural Resources of Sari University.

Corresponding author:
nazarnezhad91@gmail.com

Received: 2020/03/25
Accepted: 2021/03/07