

تأثیر اسیدزدایی کاغذ با نانو هیدروکسید کلسیم و نانو هیدروکسی آپاتیت همراه با نانو سلولز و نانو کیتوزان، بر خواص ضدقارچی آن

چکیده

عوامل متعددی منجر به تخریب سلولز و نهایتاً کاغذ می‌شوند که هیدرولیز اسیدی از مهم‌ترین این عوامل به شمار می‌رود. بسیاری از اسناد کاغذی و کتب تاریخی به‌مرور زمان به خاطر هیدرولیز اسیدی و افت درجه بسپارش سلولز، تضعیف و تخریب می‌شوند. به همین دلیل اسیدزدایی از کاغذهای نفیس قدیمی به‌منظور توقف و خنثی کردن این فرایند و نیز اعمال تیمارهای استحکام‌بخشی ضروری است. از آنجایی که کاغذ محیط مناسبی برای رشد برخی قارچ‌ها محسوب می‌شود، استفاده از تیمار حفاظتی مناسبی که بتواند علاوه بر افزایش pH و قلیایی نمودن کاغذ تا حد مطلوب، موجب افزایش مقاومت کاغذ و توقف یا کندتر شدن رشد قارچ‌های مخرب شود، موردتوجه بوده است. در این پژوهش به‌منظور اسیدزدایی کاغذ و تقویت بافت آن با استفاده از پراکنده‌سازی نانوهیدروکسید کلسیم و نانو هیدروکسی آپاتیت همراه با نانوسلولز و نانوکیتوزان در حلال الکلی (اتانول)، یک نانو پوشش بر روی سطوح کاغذ نمونه اعمال شد. برای بررسی خواص ضد قارچی، کاغذهای تیمار شده با استفاده از قارچ آسپرژیلوس (*Aspergillus niger*) در معرض شرایط کهنگی بیولوژیکی قرار گرفتند. برای این منظور پس از تهیه محیط کشت، کاغذهای تیمار شده در پلیت‌های جداگانه تلقیح شدند و پس از طی کردن دوران نهفتگی، میزان رشد قارچ بر روی نمونه‌ها موردبررسی قرار گرفت. همچنین آزمون مقاومت کششی هم بر روی نمونه‌های تیمار شده انجام گرفت. نتایج حاصل از بررسی خواص ضد قارچی و مقاومت کششی کاغذهای تیمار شده نشان داد که تیمارهای اسیدزدایی با ایجاد شرایط قلیایی، منجر به افزایش pH کاغذ شده و کاغذ تیمار شده با ترکیب نانو هیدروکسید کلسیم - نانوکیتوزان و نیز نمونه‌های تیمار شده با نانوهیدروکسی آپاتیت دارای کمترین میزان آلودگی قارچی بودند. کاغذهای تیمار شده با نانوهیدروکسید کلسیم همراه با نانو کیتوزان مقاومت کششی بهتری نیز از خود نشان دادند. اگرچه تیمارهای حاوی نانوسلولز از مقاومت کمتری در برابر آلودگی قارچی برخوردار بودند، اما منجر به بهبود مقاومت کششی در کاغذها شد.

واژگان کلیدی: اسیدزدایی کاغذ، هیدروکسی آپاتیت، نانو الیاف سلولز، کیتوزان، قارچ آسپرژیلوس.

مهرداد صدقی^۱

احمدرضا سرائیان^{۲*}

الیاس افرا^۳

هدایت الله امینیان^۴

مریم افشارپور^۵

^۱ دانشجوی دکتری دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۲ دانشیار دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۳ دانشیار دانشکده جنگلداری و فناوری چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۴ استادیار دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه گنبد کاووس، گنبد، ایران

^۵ استادیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:

saraeyan@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۱۹

مقدمه

با گذشت زمان، عوامل متعددی منجر به تخریب سلولز و نهایتاً افت مقاومت کاغذ می‌شوند که از آن جمله می‌توان به هیدرولیز اسیدی، اکسیداسیون، هیدرولیز آنزیمی، تخریب قلیایی، تخریب بیولوژیکی، تشعشع و قرارگیری در معرض نور مرئی، پرتوهای UV و پرتوهایی با انرژی بالا اشاره کرد [۱ و ۲]. از بین عوامل ذکرشده، هیدرولیز اسیدی پیوندهای گلیکوزیدی به‌عنوان مهم‌ترین عامل تخریب سلولز به شمار می‌رود. pH کم حتی در دمای معمولی می‌تواند منجر به واپساری سلولز شود. هیدرولیز اتصال گلیکوزیدی منجر به کاهش طول زنجیر سلولزی در سطوح مولکولی و کاهش مقاومت مکانیکی در مقیاس ماکروسکوپی می‌شود. بسیاری از اسناد تاریخی به‌ویژه آن‌هایی که خمیر کاغذ اولیه‌شان در محیط اسیدی تولیدشده‌اند، به خاطر مکانیسم هیدرولیز اسیدی در معرض تخریب قرار می‌گیرند. شرایط نگهداری کاغذ نیز می‌تواند منجر به اسیدی‌تر شدن الیاف کاغذ شود [۳-۶]. با توجه به موارد ذکرشده، اهمیت تیمارهای اسیدزدایی و مقاوم‌سازی جهت حفاظت، ترمیم و بهبود ویژگی‌های کاغذهای قدیمی و نسخ تاریخی با ارزش آشکار می‌شود. به همین منظور، روش‌های متعددی برای حفاظت کاغذ در برابر عوامل مخرب ابداع شده و به‌ویژه برای توقف و کند کردن تخریب ناشی از هیدرولیز اسیدی، اسیدزدایی انجام می‌شود. فرایند اسیدزدایی صحیح باید علاوه بر ایجاد شرایط خنثی در کاغذ، محصولات جانبی را تثبیت کند. با توجه به اینکه کلسیم خواص اسیدزدایی و آنتی‌اکسیدانی دارد، غوطه‌وری در محلول‌های هیدروکسید کلسیم، بی‌کربنات کلسیم و بی‌کربنات منیزیم متداول‌ترین تیمارهای اسیدزدایی آبی محسوب می‌شوند. با این روش‌ها، اسید خنثی شده و مقداری قلیای اضافی درون کاغذ مستقر می‌شود. ذخیره‌سازی قلیایی باعث تقابل با تشکیل اسید در آینده می‌گردد [۳]. استفاده از برخی اسیدزداها در روش آبی منجر به قلیائیت بیش‌ازحد (pH بیشتر از ۹/۵) می‌شود که همین قلیائیت بالا منجر به افت و تخریب کاغذ به علت تخریب قلیایی و اکسیداسیون خواهد شد. همچنین غوطه‌وری در آب موجب چروک شدن کاغذ نیز می‌شود. برای رفع مشکل تخریب قلیایی

سلولز در حلال‌های آبی، روش‌های اسیدزدایی غیرآبی اعمال می‌گردد. در این روش، عوامل اسیدزدا در حلال‌های آلی از قبیل اتانول و ایزوپروپانول پراکنده می‌شوند [۴]. متأسفانه هیچ‌یک از روش‌های اسیدزدایی به‌طور کامل رضایت‌بخش نیستند. برخی از این روش‌ها لکه‌هایی بر روی سطوح کاغذ بر جای می‌گذارند و طی فرایند کهنگی، زردی ناخواسته‌ای روی کاغذها ایجاد می‌کنند. در برخی روش‌ها گازهای سمی و خطرناک متصاعد می‌شود و در برخی روش‌ها هم قلیائیت بیش‌ازحد ایجاد شده که منجر به تخریب قلیایی می‌گردد. به همین منظور، Ion و همکاران (۲۰۱۱) برای اسیدزدایی و تقویت کاغذ از هیدروکسی آپاتیت $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ استفاده کرده و اعلام کردند این ترکیب علاوه بر اینکه آثار جانبی اسیدزداها را ندارد، موجب بهبود مقاومت‌های کاغذ نیز می‌گردد و ذخیره قلیایی مناسبی هم فراهم می‌آورد. در این روش، ذرات هیدروکسی آپاتیت به داخل شبکه الیاف سلولزی نفوذ کرده و با اتصال به آن‌ها، مناطق آسیب‌دیده را پوشش می‌دهد؛ بدون اینکه بر روی مرکب، پوششی ایجاد شود [۷-۱۰].

برای بهبود فرایندپذیری ذرات هیدروکسی آپاتیت از ترکیبات مختلفی استفاده می‌شود که یکی از آن‌ها کیتوزان است. کیتوزان که دارای گروه‌های آمینی است و به خاطر شباهت ساختاری با سلولز، از آن در تیمارهای حفاظتی کاغذ نیز استفاده می‌شود، برهم‌کنش سطحی بسیار مناسبی با ذرات هیدروکسی آپاتیت دارد [۱۱-۱۴]. در اسیدزدایی کاغذ، استفاده از نانوذرات قلیایی به‌جای میکرو ذرات مؤثرتر است. این ذرات به خاطر سطح ویژه بزرگ‌تر می‌توانند برای واکنش با گروه‌های اسیدی در دسترس‌تر باشند و از ظرفیت بیشتری برای خنثی‌سازی برخوردارند. به‌علاوه، نانوذرات توانایی بیشتری برای نفوذ به داخل شبکه الیاف سلولزی دارند و می‌توانند در تمام ضخامت کاغذ پخش شوند. به همین دلیل، برخلاف تیمارهای اسیدزدایی حاوی میکرو ذرات، بر روی کاغذ سفیدک بر جای نگذاشته و به لحاظ بصری کاغذ را تحت تأثیر قرار نمی‌دهند. استفاده از نانوذرات هیدروکسید کلسیم به‌جای ذرات میکرو موجب می‌شود که بتوان از این نانو ذرات در حلال الکلی بهره برد چراکه در اندازه میکرو،

ترکیب‌های مختلف مورد بررسی قرار گیرد. همچنین با در نظر گرفتن ویژگی‌های نانو الیاف سلولز، از این ماده نیز برای بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ در ترکیب‌های مختلف تیمارهای اسیدزدایی با هیدروکسید کلسیم و هیدروکسی آپاتیت استفاده شد. نانوالیاف سلولز به خاطر اندازه نانومتری در یک بعد ساختاری خود سطح مؤثر بسیار زیادی داشته و قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی بسیار زیادی دارد. این امر موجب بهبود RBA یا سطح پیوند نسبی الیاف در شبکه کاغذ و بهبود ویژگی‌های آن خواهد شد [۱].

مواد و روش‌ها

با توجه به احتمال اینکه آزمایش مستقیم تیمارهای اسیدزدایی بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آن‌ها آسیب وارد کند [۹]، مطابق با روش‌های علمی آزمایشگاهی حفاظت کاغذ در این تحقیق از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ بدون مواد افزودنی و به دلیل خلوص بالای سلولز آن استفاده شد و کاغذها مطابق جدول ۱ کدبندی شدند. نانو ذرات هیدروکسید کلسیم توسط شرکت مبنا (مشاوران به آور نانوی امید) با روش پایین به بالا یا به عبارتی رسوب‌دهی تولیدشده و نمونه آماده خریداری گردید. نانوذرات هیدروکسی آپاتیت نیز از شرکت پردیس پژوهش یزد خریداری شد که با روش بایومیمتیک^۱ تولید شده بود. نانو فیبر سلولز توسط شرکت نانو نوین پلیمر از خمیر رنگ‌بری الیاف بلند و تیمارشده با هیدروکسید پتاسیم با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب ماساکوی ژاپن تهیه شد. نانو کیتوزان نیز از کیتوزان به‌دست‌آمده از کیتین با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب در شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شد. تیمارهای اسیدزدایی بر روی کاغذ واتمن شماره ۱ با استفاده از شیوه غوطه‌وری انجام گرفت تا نفوذ ماده اسیدزدا به کاغذ به‌طور یکنواخت صورت گیرد. به‌منظور ایجاد شرایط یکسان در تیمار اسیدزدایی، زمان غوطه‌وری برای تمام نمونه‌ها ۶۰ ثانیه در نظر گرفته شد. برای پراکنده‌سازی نانوذرات در حلال الکلی، نسبت‌های مختلف پراکنده‌سازی در اتانول موردسنجش قرار گرفت و نسبت بهینه با ترکیب ۰/۴ گرم در ۱۰۰

به‌خوبی پراکنده نمی‌شوند [۴، ۱۵ و ۱۶]. Sequeira و همکاران (۲۰۰۶) کارایی مخلوط نانوذرات هیدروکسید کلسیم در حلال ایزوپروپانول را برای اسیدزدایی کاغذ مورد بررسی قرار دادند و اعلام کردند تیمار با نانوذرات هیدروکسید کلسیم در حلال الکلی به‌خصوص برای کاغذهایی که جوهر و اجزای قابل‌حل در آب دارند، می‌تواند روش مناسبی برای حفاظت و اسیدزدایی باشد [۱۷].

اگر شرایط رشد برای قارچ‌های سلولوتیک به‌ویژه قارچ اسپرژیلوس فراهم باشد، می‌تواند موجب تخریب کاغذ، کتاب‌ها و اسناد با ارزش گردد به همین دلیل انتخاب کارآمدترین تیمار حفاظتی که بتواند علاوه بر اسیدزدایی، در برابر حمله این میکروارگانیسم‌ها مقاومت کند، از اهمیت زیادی برخوردار است [۹، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱].

از آنجایی که انجام آزمون‌های حفاظتی بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آن‌ها لطمه وارد کند، معمولاً آزمون‌ها ابتدا بر روی کاغذهایی ویژه از جنس سلولز (کاغذ صافی) انجام می‌شوند و پس از کسب نتایج، برای کاغذهای قدیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین به‌منظور شبیه‌سازی اثر گذر زمان و تأثیر شرایط مخرب بر کاغذ، استانداردهای مختلفی برای آزمون‌های کهنگی و پیرسازی تدوین شده است [۹].

با توجه به اهم موارد ذکر شده، در این پژوهش سعی شد ترکیب جدید، بهینه و مؤثری برای اسیدزدایی کاغذ معرفی گردد که علاوه بر اسیدزدایی و فراهم کردن محیطی قلیایی، توانایی مقاومت در برابر تخریب بیولوژیکی قارچی نیز داشته باشد. از آنجایی که نانو هیدروکسید کلسیم به‌عنوان یکی از بهترین مواد حفاظتی متداول و مناسب برای اسیدزدایی در کاغذ مطرح است و کیتوزان نیز دارای ویژگی‌های ضدباکتریایی بوده و قابلیت برقراری اتصال مناسبی با سلولز دارد، برای اسیدزدایی و مقاوم‌سازی کاغذ از ترکیب نانوذرات هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان استفاده شد. همچنین برای اسیدزدایی کاغذ، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت نیز به‌طور مقایسه‌ای مورد استفاده قرار گرفت و با توجه به توانایی کیتوزان در تشکیل کمپلکس‌های قوی با هیدروکسی آپاتیت، برای اسیدزدایی و مقاوم‌سازی بافت کاغذ، از ترکیب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت همراه با نانو کیتوزان استفاده شد تا نتایج حاصل از اسیدزدایی و مقاومت در برابر تخریب حاصل از قارچ، با

^۱ Biomimetic

سی‌سی) استفاده شد. در پایان برای پراکنده‌سازی الکلی و غوطه‌وری کاغذ ۸ تیمار مطابق با جدول ۱ انتخاب شد. سنجش pH سطح کاغذ مطابق با استاندارد T 529 om-99 و با استفاده از pH سنج مدل Methrom-826 مجهز به الکترودهای مسطح انجام شد [۲۲]. در شرایط محیط (دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد)، ابتدا با یک تا دو قطره آب مقطر، سطح کاغذ را به‌طور جزئی خیس کرده و سپس الکترودها بر روی سطح کاغذ قرار گرفتند و اولین عددی که بر روی pH سنج تثبیت شد، ثبت گردید.

میلی‌لیتر اتانول برای نانوذرات هیدروکسی آپاتیت انتخاب شد و برای نانوذرات هیدروکسید کلسیم نیز مقداری که معادل و هم‌ارز شیمیایی با نانو هیدروکسی آپاتیت باشد (۰/۰۳ گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول) انتخاب شد. با توجه به مشاهدات تجربی و در نظر گرفتن زمان ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه، نهایتاً زمان ۲۰ دقیقه برای پراکنده شدن مطلوب در نظر گرفته شد و با در نظر گرفتن غلظت نانو کیتوزان و نانوسلولز (۲/۵٪)، از این دو ماده نیز با مقداری برابر برای هر دو ترکیب (۱۶ گرم در ۱۰۰

جدول ۱ - مواد شیمیایی مورد استفاده در پراکنده‌سازی الکلی برای تیمار اسیدزدایی کاغذ

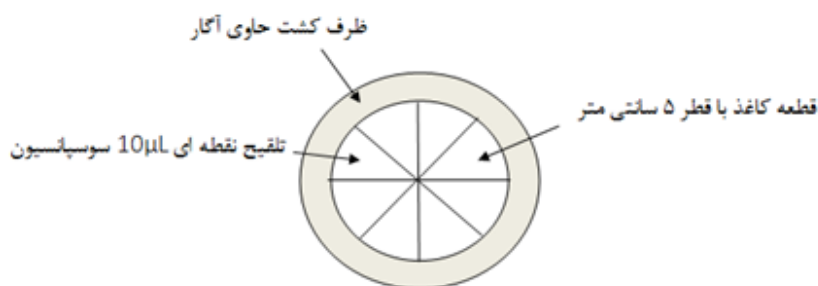
| کد | تیمار (نانو مواد پراکنده‌شده در ۱۰۰ سی‌سی اتانول) |
|----|--|
| A | شاهد |
| B | نانو هیدروکسی آپاتیت |
| C | نانو هیدروکسی آپاتیت و نانوسلولز |
| D | نانو هیدروکسی آپاتیت و نانو کیتوزان |
| E | نانو هیدروکسی آپاتیت همراه با نانوسلولز و نانو کیتوزان |
| F | نانو هیدروکسید کلسیم |
| G | نانو هیدروکسید کلسیم و نانوسلولز |
| H | نانو هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان |
| I | نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانوسلولز و نانو کیتوزان |

دایره‌ای شکل با قطر ۵ سانتی‌متر برش زده شد و سطح آن‌ها به ۸ قسمت مساوی تقسیم شد (شکل ۱). سپس نمونه‌های کاغذ استریل‌شده، پس از خشک شدن، بر روی ظروف پتری ۹ سانتی‌متری حاوی محیط کشت آب_آگار (۲ درصد) منتقل شدند. بر روی هر یک از سطوح، مقدار ۱۰ µL از سوسپانسیون اسپوری قارچ به روش نقطه‌ای مایه‌زنی گردید. نمونه‌ها در دمای ۱±۲۶ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۷۵٪ قرار داده شد.

آزمایش با چهار تکرار برای هر نمونه انجام شد و از کاغذ واتمن تیمار نشده به‌عنوان شاهد استفاده شد. بعد از ۲۱ روز، میزان رشد قارچ به‌صورت کیفی و با استفاده از مقیاس زیر (جدول ۲) ارزیابی شد.

جدایه‌ی قارچ *Aspergillus niger* استفاده‌شده در این پژوهش از کلکسیون قارچی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان دریافت شد. ابتدا کشت خالص قارچ بر روی محیط کشت PDA در دمای ۳±۲۷ درجه سانتی‌گراد تهیه شد. سپس برای تهیه سوسپانسیون اسپور، به کلنی خالص از کشت‌های جوان (۴۸-۲۴ ساعته) در محیط سیب‌زمینی دکستروز آگار (PDA)، ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر استریل و یک قطره توئین ۸۰ اضافه شد. پلیت‌ها تکان داده شد تا اسپورها از سطح کلنی جدا شوند. سپس جمعیت اسپور در سوسپانسیون اسپوری با استفاده از لام هموسایتومتر^۱ شمارش گردید و در اندازه 5×10^5 cfu/m³ برای بررسی خواص ضد قارچی نمونه‌های کاغذ تیمار شده، از روش Rakotonirainy و همکاران استفاده شد [۱۵]. ابتدا نمونه‌های کاغذ به‌صورت

^۱ Haemocytometer



شکل ۱- تقسیم‌بندی سطح کاغذ و تلقیح آن بر روی ظرف کشت حاوی آگار

جدول ۲- مقیاس توصیفی برای ارزیابی میزان رشد قارچ روی سطوح کاغذهای تیمار شده (Rakotonirainy و همکاران، ۲۰۰۳)

| توصیف | درجه شدت آلودگی |
|-----------------------|-----------------|
| عدم رشد | ۰ |
| رشد میسیلیوم‌های قارچ | ۱ |
| شروع اسپورزایی | ۲ |
| اسپورزایی خوب | ۳ |
| حداکثر اسپورزایی | ۴ |

تحلیل آماری کلیه نتایج به‌دست‌آمده (مقایسه میانگین‌ها، تجزیه واریانس، آزمون دانکن) از نرم‌افزار SPSS 16 استفاده شد.

نتایج و بحث

همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تیمار اسیدزدایی با ایجاد شرایط قلیایی ملایم منجر به افزایش pH کاغذها شد و از بین تیمارهای مختلف، تیمارهای انجام‌شده با هیدروکسید کلسیم نسبت به هیدروکسی آپاتیت قلیائیت بیشتری ایجاد کردند. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که کاغذهای تیمار شده با مواد شیمیایی مورد استفاده (نانو هیدروکسید کلسیم، نانو هیدروکسی آپاتیت، نانوسلولز و نانو کیتوزان) در سطوح مختلفی در برابر قارچ مخرب اسپریلوس دچار آلودگی شدند.

همچنین با توجه به جدول ۳ و بررسی آزمون مقایسه میانگین‌ها بر روی مجموع نتایج به‌دست‌آمده، نتایج مقایسه میانگین‌ها نشان داد که تفاوت بین تیمارها معنی‌دار بود.

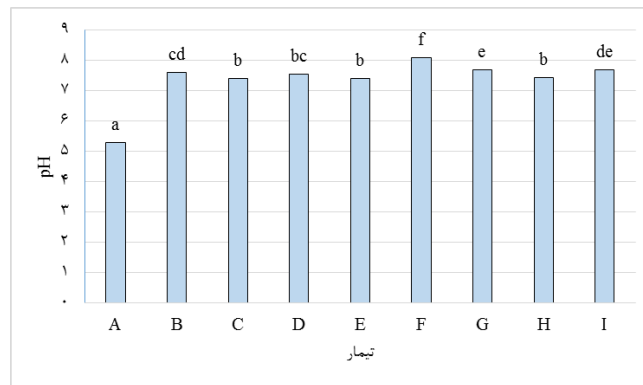
میزان رشد قارچ برای هر نمونه با استفاده از رابطه (۱) محاسبه گردید که در آن x_i درجه شدت آلودگی بر اساس مقیاس، n_i تعداد قسمت دارای درجه آلودگی x_i و N تعداد کل قسمت‌های مورد بررسی است:

$$X = \frac{\sum(x_i n_i)}{N} \quad \text{معادله ۱}$$

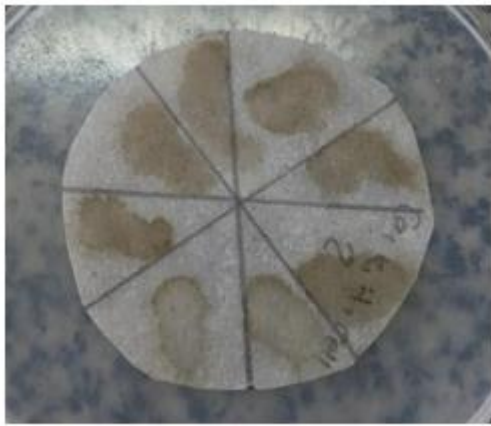
میزان مقاومت نمونه‌های کاغذ در برابر رشد قارچ، با محاسبه درصد بازدارندگی از رشد، طبق توصیه استاندارد ASTM D 2020-92 (2003) و با استفاده از رابطه (۲) مورد مقایسه قرار گرفت. در این رابطه D_c درجه آلودگی نمونه شاهد و D_t درجه آلودگی در نمونه تیمار است:

$$\text{درصد بازدارندگی} = \frac{D_c - D_t}{D_c} \times 100 \quad \text{معادله ۲}$$

آزمون مقاومت کششی مطابق با استاندارد T 494 om 01 و با استفاده از دستگاه SE 060 کمپانی L&W در کارخانه چوب و کاغذ مازندران انجام گرفت [۲۳] و برای



شکل ۲- pH کاغذ قبل و بعد از تیمارهای اسیدزدایی



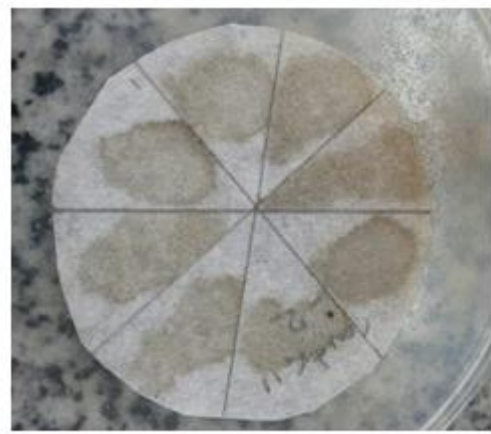
ب



الف



د



ج

شکل ۳- سطوح مختلف رشد قارچ در کاغذهای تیمار شده:

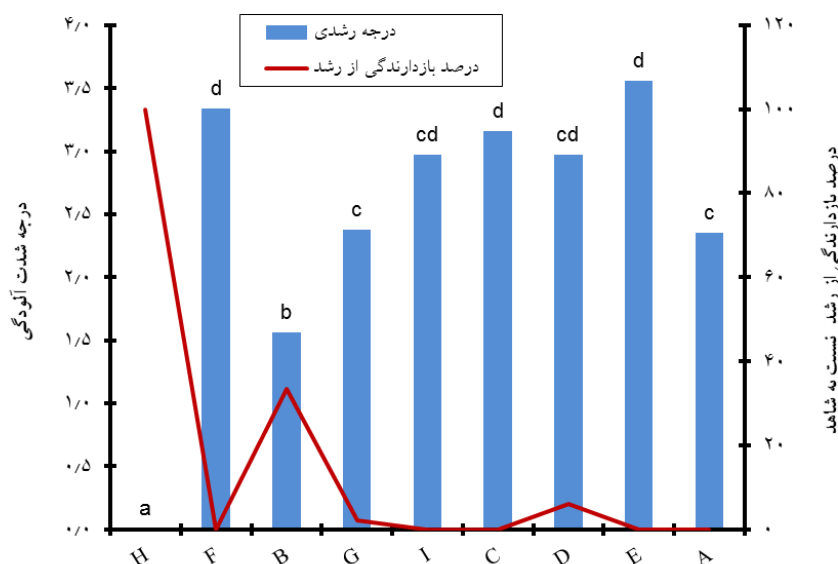
- الف) رشد میسیلیومهای قارچ (تیمار I: تیمار با نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانوسلولز و نانو کیتوزان)،
 ب: شروع اسپورزایی (تیمار I: تیمار با نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانوسلولز و نانو کیتوزان)،
 ج: اسپورزایی خوب (تیمار G: تیمار با نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانوسلولز)،
 د: حداکثر اسپورزایی (تیمار D: تیمار با نانو هیدروکسی آپاتیت و نانوسلولز)

جدول ۳- تجزیه واریانس نتایج به دست آمده از تأثیر تیمارهای اسیدزدایی کاغذ بر درصد بازدارندگی رشد قارچ آسپرژیلوس در سطح اطمینان ۹۵٪

| معنی داری | F | مربع میانگین | درجه آزادی | مجموع مربعات | بین گروهها |
|-----------|---------|--------------|------------|--------------|------------|
| ۰/۰۰۰ | ۴۵۱/۹۵۵ | ۴۴۶۶/۰۸۹ | ۸ | ۳۵۷۲۸/۷۱۱ | در هر گروه |
| | | ۹/۸۸۲ | ۲۷ | ۲۶۶/۸۰۶ | جمع کل |
| | | | ۳۵ | ۳۵۹۹۵/۵۱۷ | |

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، میزان آلودگی در تیمارهای مختلف نشان می‌دهد که کاغذ تیمار شده با نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانو کیتوزان کمترین میزان آلودگی را داشت. همچنین، بعد از ترکیب نانو هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان، کاغذ آغشته به نانو

هیدروکسی آپاتیت نیز آلودگی کمتری در مقایسه با سایر تیمارها از خود نشان داد. آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵٪ نیز این موارد را تأیید کرد. رشد قارچ در سایر تیمارها بیشتر از دو تیمار ذکر شده بود و در تیمار E به حداکثر رسید.



شکل ۴- تأثیر تیمارهای مختلف اسیدزدایی کاغذ بر میزان آلودگی با قارچ آسپرژیلوس و درصد بازدارندگی از رشد قارچ

از آنجایی که نانو کیتوزان یک ترکیب آنتی باکتریال محسوب می‌شود و مقاومت خوبی در برابر رشد قارچ و باکتری دارد [۱۱]، تیمار H (اسیدزدایی با استفاده از نانو هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان)، مقاومت کاغذ را در برابر آلودگی قارچی بهبود بخشید و توانست آن را به‌طور نسبی در مقایسه با سایر تیمارها در مدت زمانی برابر حفاظت کند. البته، افزایش تعداد روزهای آلودگی از روز ۲۱ به بعد نشان داد که کاغذهای تیمار شده حتی با ترکیب نانو هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان در مدت زمانی

بیشتر مستعد آسیب‌پذیری و آلودگی قارچی هستند. همچنین کاغذهای تیمار شده با هیدروکسی آپاتیت همراه با نانو کیتوزان و نانوسلولز نتوانستند در مقابل رشد میکروارگانیسم‌ها به اندازه ترکیب نانو کیتوزان و نانو هیدروکسید کلسیم مقاوم کنند. همان‌طور که در شکل شماره ۴ مشاهده می‌شود، کاغذ تیمار شده با هیدروکسی آپاتیت نیز توانست تا حد زیادی نسبت به رشد قارچ مقاومت کند و بعد از ۲۱ روز از انجام تیمار، رشد قارچ‌ها از نظر کیفی و کمی بسیار کمتر از سایر تیمارها (به جز

کربوهیدرات است، محیط مناسبی برای رشد قارچ‌های آسپرژیلوس محسوب می‌شود [۸، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱] و در تیمارهایی که از نانوسلولز استفاده شده، مقاومت در برابر قارچ حتی در حضور نانو کیتوزان هم زیاد نبود. در مجموع می‌توان گفت اگر اثر سایر عوامل نظیر افزایش مقاومتی کاغذ تیمار شده مدنظر نباشد، برای بهبود خواص ضد قارچی کاغذ استفاده از تیمار ترکیبی با نانو هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان و نیز تیمار با نانو هیدروکسی آپاتیت از سایر تیمارهای انجام شده بهتر است. همچنین، بررسی مقاومت کششی نمونه‌های تیمار شده نشان داد در نمونه‌های تیمار شده با نانوسلولز مقاومت کششی افزایش داشته اما با توجه به آزمون دانکن، در گروه‌بندی جداگانه‌ای نسبت به تیمار شاهد قرار نگرفته است.

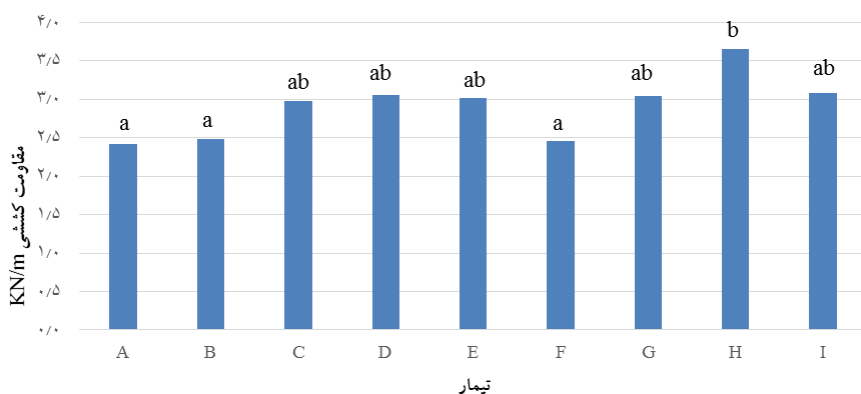
تیمار با هیدروکسید کلسیم همراه با نانو کیتوزان) بود. در رابطه با بهتر بودن مقاومت به آلودگی قارچی در تیمار با هیدروکسید کلسیم و نانو کیتوزان می‌توان گفت کیتوزان در pH پایین‌تر بهتر خواص ضد قارچی و آنتی باکتریایی خود را حفظ می‌کند زیرا گروه آمین پروتونه شده و با پروتون‌دار شدن این گروه، کیتوزان در این شرایط از نظر خواص آنتی باکتریایی و ضد قارچی کارایی خود را بهتر نشان می‌دهد [۱۲]. به همین خاطر با توجه به بالاتر بودن نسبی pH در تیمار کاغذ با هیدروکسی آپاتیت و نانوکیتوزان در قیاس با هیدروکسید کلسیم و نانوکیتوزان، کیتوزان در تیمار با نانو هیدروکسید کلسیم بهتر توانسته خاصیت ضد قارچی خود را حفظ نماید. همچنین در تمامی نمونه‌های مورد استفاده که از سلولز به منظور افزایش خواص مقاومتی استفاده شده، میزان خاصیت ضد قارچی کمتری مشاهده شد. سلولز که یک

جدول ۴- تجزیه واریانس نتایج به دست آمده از مقاومت کششی کاغذ تیمار شده در سطح اطمینان ۹۵٪

| معنی داری | F | مربع میانگین | درجه آزادی | مجموع مربعات | |
|-----------|-------|--------------|------------|--------------|-------------|
| ۰/۰۱۶ | ۳/۳۶۱ | ۰/۴۷۲ | ۸ | ۳/۷۷۳ | بین گروه‌ها |
| | | ۰/۱۴۰ | ۱۸ | ۲/۵۲۶ | در هر گروه |
| | | | ۲۶ | ۶/۲۹۹ | جمع کل |

سطح پیوند نسبی الیاف در شبکه کاغذ و بهبود ویژگی‌های مقاومتی آن شده‌اند [۲، ۳، ۵ و ۲۰]. در مجموع می‌توان گفت با در نظر گرفتن خواص ضد قارچی و خواص مقاومتی کاغذهای تیمار شده، کاغذ تیمار شده با ترکیب نانو هیدروکسید کلسیم به همراه نانو کیتوزان علاوه بر خواص ضد قارچی از مقاومت کششی بهتری برخوردار بود و بعد از آن، تیمار با نانو هیدروکسید کلسیم به همراه نانوسلولز و نیز تیمار با نانو هیدروکسید آپاتیت از شرایط بهتری برخوردار بودند.

بررسی مقاومت کششی بر روی کاغذهای تیمار شده نشان داد افزودن نانو کیتوزان اثر مثبتی بر روی افزایش مقاومت کششی داشته و کاغذ تیمار شده با ترکیب نانو هیدروکسید کلسیم همراه با نانو کیتوزان دارای بیشترین مقاومت به کشش بود. بعد از این ترکیب، کلیه تیمارهایی که در ترکیب خود نانوسلولز داشتند، مقاومت به کشش بالاتری از خود نشان دادند (شکل ۴). نانوفیبر سلولز و نانو کیتوزان به علت توانایی تشکیل پیوند با الیاف سلولزی و داشتن سطح مؤثر بیشتر، قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی بسیار زیادی داشته که موجب بهبود RBA یا



شکل ۵- مقاومت کششی کاغذهای تیمار شده

همراه با نانوکیتوزان می تواند علاوه بر اسیدزدایی و افزایش مطلوب قلیائیت محیط، خاصیت ضد قارچی و مقاومت کششی مناسبی از خود نشان دهد. استفاده از نانوسلولز نیز در تیمارهای مختلف گرچه موجب بهبود مقاومت کششی کاغذ شد، اما بر روی خواص ضد قارچی کاغذ تأثیر منفی داشت.

نتیجه گیری

بررسی اثر ضد قارچی تیمارهای اسیدزدایی و مقاوم سازی بر روی کاغذها واتمن شماره ۱ با استفاده از هشت تیمار ترکیبی نانوهیدروکسید کلسیم و نانو هیدروکسی آپاتیت همراه با نانوسلولز و نانوکیتوزان در حلال الکلی نشان داد که ترکیب نانوهیدروکسید کلسیم

منابع

- [1] Area, M.C. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. *Bioresources*, 6 (4): 5307-5337.
- [2] Wang, H., Lu, G., Zhang, J. and Zheng, D., 2013. Multifunctional nanocomposites for paper conservation. *Studies in Conservation*, 58 (1): 23-29.
- [3] Baty, J.W., Maitland, C.L., Minter, W., Hubbe, M.A. and Jordan-Mowery, S.K., 2010. Deacidification for the conservation and preservation of paper-based works: A Review. *Bio Resources*, 5(3): 1955-2023.
- [4] Giorgi, R., Dei, L., Ceccato, M., Schettino, C. and Baglioni, P., 2002. Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification. *Langmuir*, 18:8198-8203.
- [5] Poggi, G., Giorgi, R., Toccafondi, N., Katur, V. and Baglioni, P., 2010. Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of iron-gall ink corrosion paper. *Langmuir*, 26 (24): 19084-19090.
- [6] Stephens, C. H., Barrett, T., Whitmore, P.M., Wade, J. A., Mazurek, J. and Schilling, M., 2008. Composition and condition of naturally aged papers. *Journal of the American institute for conservation*, 47: 201-215.
- [7] Ion, R.M., Doncea, S.M. and Staden, J.F.V., 2012. Document paper treated with nanoparticles investigated by atomic force microscopy. *Proceedings of the third Balkan symposium on Archaeometry*. Bucharest, Romania. P: 69-73.
- [8] Ion, R-M, Doncea, S. M. and Ion, M-L., 2011. Nanomaterials for chemical and biological restoration of old books. *New approaches to book and paper conservation -restoration*, edited by: Engel, P. Schirò, J., Larsen, R., Moussakova, E, and Kecskeméti, I. Wien/Horn: Verlag Berger. P: 389- 410.

- [9] Ion, R-M., Doncea, S. M., Ion, M-L, Răditoiu, V. and Amăriutei, V., 2013. Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 285: 27–32.
- [10] Ion, R.M., Bucuresti, S. and Doncea, S.M., 2013. Composition for paper deacidification, process to obtain it and method for its application. European patent application, EP 2 626 464 A1.
- [11] Ardelean, A., Nicu, R., Asandei, D. and Bobu, E., 2009. Carboxymethyl-chitosan as consolidation agent for old documents on paper support. *European Journal of Science and Technology*, 5(4): 67-75
- [12] Rinaudo, M., Pavlov, G. and Desbrie`res, J., 1999. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*, 40: 7029–7032.
- [13] Shojaei, M.S., 2010. Hydroxyapatite: inorganic nanoparticles of bone (properties, applications, and preparation methodologies). Iran polymers and petrochemical institute. Iranian student book agency. Tehran. 231 P. (in Persian).
- [14] Vizárová, K., Kirschnerová, S. Šutý, Š., Tiňo, R. and Katuščák, S., 2008. Strengthening and deacidification of acidic Ground wood paper with the Ternary system Chitosan, methyl- hydroxyethyl cellulose - cationic starch in Mg (HCO₃)₂ aqueous solution. Durability of paper and writing 2, 2nd international symposium and workshops Ljubljana, Slovenia July, 7-9. P: 53-55.
- [15] Baglioni, P. and Giorgi, R., 2006. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation heritage. *Soft matter*, 2: 293-303.
- [16] Konuklar, M. and Sacak, M., 2011. A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles. *Hacettepe journal of biology and chemistry*, P: 403-411.
- [17] Sequeira, S., Casanova, C. and Cabrita, E.J., 2006. deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)₂ nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. *Journal of Cultural Heritage*, (7): 264-272.
- [18] Adamo, M., Magudda, G., Trionfettinisini, P. and Tronelli G., 2003. Susceptibility of Cellulose to Attack by Cellulolytic Microfungi after Gamma Irradiation and Aging. *Restaurator*, 24(3):145-151.
- [19] Hadadi, M., Afsharpour, M. and Esfahani, A., 2012. Titanium dioxide nanoparticles: study of protective effects on the display and storage boxes. *Maremat & me`mari-e iran. Biannual*, 2(3): 29-38. (in Persian).
- [20] Imani, S. and Afsharpour, M., 2013. ZnO nano-composite coating on the surfaces of historic and artistic works on paper. *Bi-annual journal of restoration science and cultural heritage. New Course*, 1(1): 39-46. (in Persian).
- [21] Rakotonirainy, M.S., Herard, c. and Lavedrine, B., 2003. Influence of pH and alkaline reserve of paper on the growth of some filamentous fungi. *Restaurator*, 24 (3): 152-155.
- [22] Standard test methods for surface pH measurement of paper. Tappi standard. T 529 om-04, 2004.
- [23] Standard test methods for tensile properties of paper and paperboard (using constant rate of elongation apparatus). Tappi standard. T 494 om-01, 2001.

Effect of paper deacidification with nano calcium hydroxide and nano hydroxyapatite, accompanied with nano cellulose and nano chitosan on its anti-fungal properties

Abstract

Several factors cause the degradation of cellulose and paper subsequently; among them, acidic hydrolysis is the most important one. Many historical books and documents are gradually weakened and destroyed due to acidic hydrolysis and reduction of the degree of polymerization of cellulose. So, deacidification and strengthening treatments are necessary for valuable old papers to stop these processes. Since the paper is a good substrate for growth of some destroying fungi, applying a suitable restoration treatment to stop or delay the growth of these destroying microorganisms - in addition of increasing the pH and preparing alkaline conditions for paper- has been considered. In this study, in order to deacidification and strengthening of paper, with different combinations of nano calcium hydroxide, nano hydroxyapatite, nano cellulose and nano chitosan in an alcoholic solvent (ethanol), a nano coat was applied on the surface of the sample paper. To study the anti-fungal properties, biological aging was done on treated paper with a fungus (*Aspergillus niger*). For this purpose, after preparing culture medium, treated papers were inoculated in separate petri dishes and after incubation period, the amount of fungal growth was studied. Also, tensile strength test was done on treated samples. Results of anti-fungal and tensile strength of treated papers showed that deacidification treatments by preparing an alkaline condition increased the pH of paper and the paper treated with a complex of nano calcium hydroxide and nano chitosan, and also treated samples with nano hydroxyapatite had the lowest fungal contamination. Treated papers with nano calcium hydroxide and nano chitosan also showed better tensile strength properties. Although applying nano cellulose in treatments had the less anti-fungal resistance, but improved the tensile strength of treated papers.

Key words: paper deacidification treatment, nano hydroxyapatite, cellulose nano fibers, chitosan, *Aspergillus* fungus.

M. Sedghi¹
A.R. Saraeyan^{2*}
E. Afra³
H. Aminian⁴
M. Afsharpour⁵

¹ Ph.D student, Forestry and wood technology faculty, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

² Associate prof., Forestry and wood technology faculty, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

³ Associate prof., Forestry and wood technology faculty, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

⁴ Assistant Prof., Faculty of agriculture and natural resources, Gonbad Kavous University, Gonbad, Iran

⁵ Assistant Prof., Chemical and chemical engineering research center of Iran, Tehran, Iran

Corresponding author:
saraeyan@yahoo.com

Received: 2017/07/18
Accepted: 2017/09/10

