

## کاربرد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در ساخت کاغذ اوراق بهادار فوتوکاتالیست با روش هیدرولیز کنترل شده

### چکیده

کاغذهای اوراق بهادار نظیر اسکناس با توجه به نوع کاربرد خود به طور دائم در تماس با بدن انسان بوده و روزانه بین افراد مختلفی دست به دست می‌شوند. این روش کاربرد باعث آلودگی زیاد این کاغذها می‌شود و امکان انتقال عوامل بیماری‌زا توسط آن‌ها را افزایش می‌دهد. از این ایجاد خواص خود تمیزکنندگی در این نوع کاغذها ضروری به نظر می‌رسد. دی اکسید تیتانیوم از جمله مواد پرکاربرد در کاغذسازی می‌باشد که امروزه ابعاد نانومتری آن به عنوان یک عامل فوتوکاتالیست بسیار مورد توجه می‌باشد. در این پژوهش از الحاق مستقیم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به الیاف سلولزی با روش هیدرولیز کنترل شده  $TiCl_4$  همراه با اوره در حضور الیاف سلولزی استفاده گردید که همگن سازی سوسپانسیون توسط امواج اولتراسونیک صورت پذیرفت. الیاف سلولزی مورد استفاده الیاف لینتر پنبه بودند. نتایج آزمون‌های ضدباکتری و فوتوکاتالیستی عملکرد بسیار مطلوبی را به ترتیب در برابر باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت و تخریب متیلن آبی نشان دادند اما نتایج آزمون‌های مکانیکی و نوری کاغذهای حاصل نامطلوب بود و کاربرد این ذرات را بدون اعمال روش اصلاحی محدود می‌سازد.

**واژگان کلیدی:** نانو دی اکسید تیتانیوم، کاغذ ضدباکتری، فوتوکاتالیست، نانوکامپوزیت.

الیاس افرا<sup>۱\*</sup>

مهدی صبوری<sup>۲</sup>

عبدالعلی عالمی<sup>۳</sup>

احمدرضا سرائیان<sup>۴</sup>

حسین رسالتی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار گروه مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

<sup>۲</sup> دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

<sup>۳</sup> استاد گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار گروه مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران

<sup>۵</sup> استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

[afra@gau.ac.ir](mailto:afra@gau.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۵/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۶/۲۰

### مقدمه

کاغذهای بر پایه الیاف سلولزی از زمان‌های قدیم نقش قابل توجهی در زندگی انسان‌ها داشته است. اسکناس به عنوان یکی از انواع کاغذ پرکاربرد در تماس مستقیم با بدن انسان قرار دارد و در طول روز بین افراد مختلف با مشاغل متفاوت در حال تبادل می‌باشد. دست‌به‌دست شدن

اسکناس به عنوان یک بستر ایده‌آل برای میکروارگانیزم‌ها، زمینه گسترش و انتقال آن‌ها را ایجاد می‌کند [۱، ۲]. میزان آلودگی اسکناس توسط میکروارگانیزم‌های بیماری‌زا از پارامترهای مهم سلامت جامعه می‌باشد، زیرا به عنوان مواد آلوده می‌توانند منبع مهمی برای انتقال برخی بیماری‌زها باشد. باکتری‌ها نشان داده‌اند که می-

نظیر اکسید روی، اکسید تنگستن، دی اکسید تیتانیوم و فسفات نقره که تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که در این بین، دی اکسید تیتانیوم نسبت به سایر مواد برتری دارد [۷]. از طرفی این ماده یک ماده متداول و نام آشنا در صنعت کاغذسازی با اهداف مختلف می‌باشد.

مکانیسم‌های مختلفی برای تشریح تخریب آلاینده‌های آلی توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم وجود دارد. به نظر می‌رسد یک مکانیسم کلی در این زمینه جذب هدف آلی روی سطح  $TiO_2$  باشد که یا از طریق انواع اکسیژن فعال ( $ROS$ ) جذب می‌شوند و یا به‌طور مستقیم از طریق اهدای الکترون به چاله‌های موجود در سطح فوتوکاتالیست اکسید می‌شوند. واکنش فوتوکاتالیستی در نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تحت تابش نور UV رخ می‌دهد. در نتیجه تابش نور UV روی سطح  $TiO_2$ ، به علت انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت، انواع اکسیژن فعال ( $OH^\circ$ ،  $O_2^\circ$ ،  $HO_2^\circ$ ) روی سطح  $TiO_2$  تولید می‌شوند [۸]. رادیکال هیدروکسیل مهم‌ترین عامل اکسایش‌گر در راستای غیرفعال‌سازی سلول‌های باکتریایی می‌باشد [۹].

در صنعت کاغذ، دی اکسید تیتانیوم برای بهبود ماتی و درجه روشنی محصولات کاغذی استفاده می‌شود اما این ذرات به دلیل ابعاد میکرومتری که دارند قادر به ارائه خواص فوتوکاتالیستی نمی‌باشند و تنها در ابعاد نانومتری می‌توانند در نتیجه تابش نور UV خواص خود متمیزکنندگی از خود نشان دهند. در ساختار نانومتری  $TiO_2$ ، معمولاً چهار پلی‌مورف (چند ریخت) شناخته شده در طبیعت یافت می‌شود: آناتاز<sup>۵</sup> (تتراگونال)، بروکیت<sup>۷</sup> (اورتورومبیک)، روتیل<sup>۹</sup> (تتراگونال) و  $TiO_2$  (B) (مونوکلینیک)<sup>۱</sup> [۱۰، ۱۱]. این فازها خواص شیمیایی کمابیش یکسانی داشته ولی خواص بلوری آن‌ها متفاوت می‌باشد. فاز کریستالی آناتاز با دارا بودن انرژی شکاف باند بیشتر و فعالیت فوتوکاتالیستی بالاتر نسبت به فازهای دیگر، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲]. فاز آناتاز

توانند از طریق تماس با مواد حامل عفونت از شخصی به شخص دیگر منتقل شوند. در نتیجه، باکتری‌ها می‌توانند در بستر اسکناس کاغذی جا به جا شوند [۳]. از این رو، با توجه به عدم امکان شستشو کاغذها، ایجاد خواصی در کاغذ که قادر به خودتمیزکنندگی کاغذها و ممانعت از رشد و زنده‌مانی میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا در این ترکیبات شود بسیار ضروری و حائز اهمیت می‌باشد. یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای این نوع اصلاح کاغذها، افزودن هدفمند ترکیبات مختلف به ساختار فیبری آن‌ها می‌باشد.

در دهه‌های گذشته، مواد فوتوکاتالیست با توجه به استفاده مؤثرشان از انرژی خورشیدی و کاهش آلاینده‌های محیطی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. کارایی فوتوکاتالیستی یک عملکرد تعادلی بین جداسازی بار، سهولت انتقال الکترون هم‌کنشگرانه و ترکیب مجدد بار مخرب انرژی می‌باشد [۴]. در واکنش فوتوکاتالیستی بر اثر تابش نور، الکترون‌ها از اوربیتال‌های زیرین جدا شده و چاله‌هایی در فوتوکاتالیست تولید می‌شوند. این حامل‌های بار (چاله‌ها و الکترون‌ها) می‌توانند به سطح فوتوکاتالیست حرکت کنند و با واکنش‌گرها نظیر آب، آلاینده‌ها و مولکول‌های آلی واکنش دهند [۵].

عناصر در ساختار اتمی خود شامل تراز انرژی دارای الکترون به نام نوار ظرفیت<sup>۱</sup> (نزدیک به هسته اتم) و تراز بالاتر که خالی از الکترون است به نام نوار هدایت<sup>۲</sup> می‌باشند. اختلاف انرژی بین این دو تراز را شکاف انرژی یا شکاف باند<sup>۳</sup> می‌نامند. در هادی‌ها، باند هدایت و باند ظرفیت دقیقاً در کنار هم قرار دارند و فاصله‌ای بین آن‌ها وجود ندارد و شکاف انرژی در آن‌ها صفر می‌باشد. در مواد عایق شکاف انرژی به اندازه‌ای زیاد است که انتقال الکترون در آن‌ها صورت نمی‌پذیرد. در این بین نیمه‌هادی‌ها ترکیباتی با شکاف انرژی حد واسط حدود ۲ تا ۳ الکترون ولت می‌باشند که ایجاد الکترون-چاله در محدوده نور مرئی-فرابنفش در آن‌ها امکان پذیر است. از این رو اغلب نیمه‌هادی‌ها فوتوکاتالیست می‌باشند [۶]. نیمه‌هادی‌های مختلفی به‌عنوان فوتوکاتالیست مورد بررسی قرار گرفته‌اند

<sup>4</sup> Reactive Oxygen Species

<sup>5</sup>Anatase

<sup>6</sup>Tetragonal

<sup>7</sup>Brookite

<sup>8</sup>Orthorhombic

<sup>9</sup>Rutile

<sup>1</sup>Monoclinic

<sup>1</sup>Valance Band (VB)

<sup>2</sup>Conduct Band (CB)

<sup>3</sup>Band gap

سلولزی، اوره می‌تواند شرایط واکنش بهینه‌ای را فراهم سازد [۲۲]. از این رو در این پژوهش از روش هیدرولیز کنترل شده  $TiCl_4$  همراه با اوره در حضور الیاف سلولزی برای سنتز کامپوزیت  $TiO_2$ -الیاف سلولزی با هدف تهیه کاغذهای با خواص فوتوکاتالیستی استفاده شده است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

در این تحقیق از الیاف لینتر پنبه برای سنتز نانوکامپوزیت سلولز- $TiO_2$  استفاده گردید که از کارخانه لینتر پاک بهشهر تهیه شدند. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از تتراکلریدتیتانیوم ( $TiCl_4$ ) ساخت شرکت سیگما-آلدريج تهیه شدند. سه باکتری اشریشیاکولای (*Escherichia coli*)، استافیلوکوکوس اورئوس (*Staphylococcus aureus*) و انتروباکتر آئروجنس (*Enterobacter aerogenes*) به‌عنوان باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت جهت بررسی خواص ضدباکتری کاغذها استفاده شدند که به‌صورت سوش از دانشگاه علوم پزشکی گرگان تهیه شدند.

### سنتز نانو کامپوزیت سلولز-دی‌اکسیدتیتانیوم

برای ساخت کامپوزیت‌های سلولز-نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از روش هیدرولیز کنترل شده تتراکلریدتیتانیوم در حضور الیاف سلولزی استفاده گردید. برای این منظور میزان ۲۰ ml تتراکلریدتیتانیوم ( $TiCl_4$ ) به آب دیونیزه با دمای  $1^\circ C$  افزوده شد و حجم محلول به ۱۰۰۰ ml رسانیده شد. با توجه به اینکه محلول حاصل یک محلول کلوئیدی می‌باشد از امواج اولتراسونیک برای همگن‌سازی محلول استفاده گردید [۱۴]. پس از همگن‌سازی محلول میزان ۵ g اوره به ترکیب فوق اضافه شد. نمونه خمیر مورد استفاده ابتدا در آب داغ حل شد و با استفاده از جداساز مکانیکی الیاف از هم جدا شدند و سپس با آب دیونیزه خمیر مورد شستشو قرار گرفت. سپس ۱۰ g از الیاف سلولزی (برمبنای وزن خشک) به محلول کلوئیدی دی اکسیدتیتانیوم اضافه شد. محلول حاصل برای زمان ۶ ساعت در حمام اولتراسونیک با دمای

$TiO_2$  به‌عنوان یک ترکیب فوتوکاتالیست فعال در تخریب فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی در نظر گرفته شده است. آنتاز دارای خمش باند سطحی ذاتی می‌باشد که به‌طور خود به خود در ناحیه عمیق‌تر با توان زیادتر درمقایسه با فاز روتیل تشکیل می‌شود [۱۳]. درنتیجه دام‌های چاله سطحی چیره می‌شوند، زیرا جداسازی بار فضایی از طریق انتقال چاله‌های تولید شده نوری به سطح این ذرات از طریق خمش باند بالای قوی ایجاد می‌شود.

نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را می‌توان از هیدرولیز ترکیبات معدنی تیتانیوم مانند کلرید و سولفات یا ترکیبات آلی تیتانیوم با کنترل شرایط واکنش تهیه نمود [۱۴]. به‌عنوان یک فوتوکاتالیست، نانوذرات  $TiO_2$  قادر به تخریب قابل توجه باکتری‌های بیماری‌زا حتی تحت تابش UV نرم می‌باشند و می‌توانند محصولات حاصل بیگانه‌زی و ترکیبات خطرناک (سرطان‌زا، جهش‌زا) را حذف کند [۱۵]. کارایی باکتری‌کشی مشاهده شده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌تواند با اختلال فعالیت غشاهای سلولی یا با القاء گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) درون سلولی، نظیر پراکسید هیدروژن، سوپراکسید آنیونی ( $O^-$ ) و رادیکال هیدروکسیل که عوامل اکسیداسیون قوی مضر برای سلول‌های باکتریایی هستند شرح داده شوند [۱۷].

روش‌های مختلفی برای افزودن ترکیبات مختلف به ساختار کاغذ وجود دارد. برخی پژوهش‌ها گزارش کرده‌اند که در شرایط آزمایشگاهی خاص، نانوذرات  $TiO_2$  روی سطح الیاف سلولزی به‌عنوان یک هسته نشست کرده و این روش منجر به افزایش تولید و کارایی ماندگاری نانوذرات  $TiO_2$  شده و نانوکامپوزیت سلولز/ $TiO_2$  پربازده حاوی ۴۶٪  $TiO_2$  تشکیل شده است [۱۹]. روش‌های متداول مورد استفاده برای سنتز نانوذرات  $TiO_2$  به‌دلیل شرایط تیمار دمایی بالا و مشکلات مربوط به تهیه شکل  $TiO_2$  پلی‌مورف منجر به خسارت الیاف و مشکلات مربوط به دوام اصلاح و غیره را ایجاد می‌کند [۲۰]. اخیراً سنتز نانوکامپوزیت  $TiO_2$ -الیاف سلولزی با استفاده از روش هیدرولیز کنترل شده تتراکلرید تیتانیوم ( $TiCl_4$ ) و اوره به‌عنوان روش مناسب برای بهبود عملکرد  $TiO_2$  در مواد کاغذی پیشنهاد شده است [۲۱]. برخی تحقیقات نشان داده‌اند که در فرآیند سنتز کامپوزیت  $TiO_2$ -الیاف

رشد باکتری‌ها تحت تابش نور مرئی قرار گرفتند [۹]. تعداد باکتری‌ها قبل از آزمون و ۲۴ ساعت بعد از در معرض گذاری با استفاده از روش آزمون AATCC 100-2012<sup>۲</sup> اندازه‌گیری شدند.

در این روش تعداد CFU/ml  $10^4 \times 1-2$  نمونه باکتری به‌طور مجزا به پتری دیش‌های حاوی محیط کشت جامد منتقل شدند و برای ۲۴ ساعت در انکوباتور تحت شرایط دمایی ۳۵°C قرار گرفتند. سپس مقدار اندکی از هر نمونه به لوله‌های حاوی ۵ml سرم فیزیولوژی منتقل شده و ورتکس شدند. پس از این مرحله، ۱۰۰  $\mu$ l محیط حاوی باکتری به روش کشت سطحی روی محیط تریپتیک سوی آگار<sup>۳</sup> کشت داده شد و در دمای ۳۷ به مدت ۲۴ ساعت نهفته شدند. سپس تعداد کلنی‌ها در پلیت‌ها شمارش شدند. هر نمونه در سه تکرار مورد بررسی قرار گرفتند.

#### اندازه‌گیری خواص فیزیکی، مکانیکی و نوری

##### کاغذها

خواص فیزیکی کاغذهای حاصل از لیاف اصلاح شده نظیر زاویه تماس قطره و جذب قطره به ترتیب طبق استانداردهای مربوطه آیین نامه تاپی به شماره T۴۵۸ و T۸۳۵ اندازه‌گیری شدند. در بررسی ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای اصلاح شده مقاومت به کشش خشک و مقاومت به کشش تر کاغذها به ترتیب طبق استانداردهای آیین نامه تاپی به شماره T۴۹۴ om-۰۱ و T456 om-10 اندازه‌گیری شدند. همچنین با توجه به اینکه یکی از ویژگی‌های بسیار متأثر در نتیجه کاربرد تیتانیوم در کاغذسازی، ویژگی‌های نوری کاغذهای نهایی می‌باشد، ماتی و سفیدی کاغذهای نهایی طبق استانداردهای مربوطه آیین نامه تاپی به شماره T۴۲۵ om-۰۱ و T1216 اندازه‌گیری شدند.

#### بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوکامپوزیت

##### سلولز - TiO<sub>2</sub>

خصوصیات مورفولوژی نانوکامپوزیت سلولز - TiO<sub>2</sub> (شکل ۱، اندازه و نحوه قرارگیری نانوذرات روی لیاف

۷۰ °C تحت هم‌زدن قرار گرفت. نانوکامپوزیت لیاف سلولزی - دی اکسیدتیتانیوم با استفاده از صافی جمع‌آوری شدند و به‌طور کامل با آب مقطر شسته شدند. از لیاف پوشانیده شده با نانوذرات دی اکسیدتیتانیوم کاغذهایی با گراماژ ۶۰ g/m<sup>2</sup> طبق استاندارد آیین نامه تاپی به شماره ۲-۰۲ T۲۰۵ sp ساخته شد.

#### ارزیابی فعالیت فوتوکاتالیستی

فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات TiO<sub>2</sub> و نانوکامپوزیت - های TiO<sub>2</sub>-Zn و TiO<sub>2</sub>-Ag، TiO<sub>2</sub>-N با روش اندازه‌گیری کاهش غلظت متیلن آبی<sup>۱</sup> (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCI) در محلول واکنش مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ابتدا سوسپانسیون حاوی مقدار مشخصی از نانوکامپوزیت و لیاف در تاریکی هم‌زده شدند. سپس لیاف فیلتر شدند و به یک محلول تازه متیلن آبی افزوده شدند. سوسپانسیون حاصل در معرض نور ماوراء بنفش قرار گرفت. پس از گذشت ۶۰ دقیقه نمونه‌ای از محلول برای سنجش غلظت متیلن آبی باقیمانده جدا شد. غلظت متیلن آبی با روش کدورت‌سنجی اندازه‌گیری شد که برای این منظور از اسپکتروفوتومتر UV-VIS مدل UV 1700 استفاده شد. در این آزمون دی اکسید تیتانیوم Degussa P-25 به‌عنوان فوتوکاتالیست مرجع مورد بررسی قرار گرفت.

#### اندازه‌گیری خواص ضدباکتری کاغذهای اصلاح

##### شده

به‌منظور بررسی ویژگی ضدباکتری کاغذهای حاصل از نانوکامپوزیت سلولز - دی اکسید تیتانیوم، کاغذهای اصلاح‌شده در شرایط استاندارد در معرض رشد برخی از باکتری‌های شناخته‌شده بیماری‌زا نظیر باکتری‌های اشریشیاکولای (*Escherichia coli*)، استافیلوکوکوس اورئوس (*Staphylococcus aureus*) و انتروباکتر آئروجنس (*Enterobacter aerogenes*) قرار گرفتند و میزان ممانعت از رشد باکتری‌ها توسط نانوکامپوزیت سلولز - دی اکسید تیتانیوم اندازه‌گیری شد. برای این منظور نمونه‌ای از کاغذهای اصلاح‌شده همراه با کاغذ شاهد در تماس مستقیم با باکتری‌های مذکور در شرایطی مساعد برای

<sup>۲</sup>American Association of Textile Chemists and Colorists - Antibacterial Finishes on Textile Materials Test Method

<sup>۳</sup>Triptic Soy Agar

<sup>۱</sup> Methylene blue

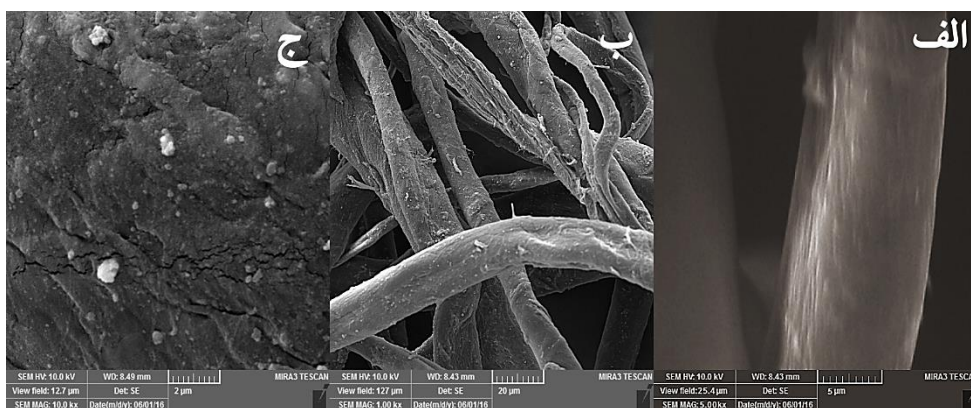
سطح الیاف نسبتاً همگن بوده است. همچنین در شکل ۱ (ب) که تصویر با بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم الحاق شده به سطح الیاف را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که این ذرات به شکل کروی تشکیل شده‌اند و اندازه قطر نانوذرات بین ۱۷ تا ۳۷ نانومتر بوده است.

نتایج حاصل از آزمون پراکنش اشعه ایکس (XRD) حاصل از الیاف سلولزی (الف)، نانوکامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم (ب) و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص (ج) در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان دادند آنالیز مربوط به نانوکامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم دارای پیک‌های مشترک الیاف سلولزی و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده روی محور  $2\theta$  مربوط به آنالیز XRD نانوکامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم در ۲۵، ۳۷، ۴۸، ۵۴، ۶۳ و ۶۸ درجه مشاهده شدند. این پیک‌ها مربوط به فاز آاناتاز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می‌باشند. از این رو نتایج به خوبی تشکیل فاز آاناتاز در نانوکامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم را اثبات کردند. دی اکسید تیتانیوم در فاز آاناتاز نسبت به فاز روتایل فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نشان می‌دهد [۲۳].

سلولزی) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3-FEG-SEM-TESCAN مورد بررسی قرار گرفتند. جهت اثبات حضور و میزان پراکنش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف از آنالیز EDX استفاده شد که توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی فوق اندازه‌گیری شد. ارزیابی فاز کریستالیت‌ها دی اکسید تیتانیوم با استفاده از پراکنش اشعه ایکس (XRD) انجام شد که توسط دستگاه مدل D5000 Siemens در پژوهشگاه سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی شمال باختری کشور- مرکز تبریز صورت پذیرفت. پتانسیل زتا در فاز کلئیدی دی اکسید تیتانیوم نیز اندازه‌گیری شد. برای سنجش میزان مواد معدنی الحاق شده روی الیاف سلولزی از آنالیز حرارتی (TGA) استفاده شد که از طریق دستگاه L81A1750 ساخت Linseis به دست آمد.

## نتایج و بحث

شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نانوکامپوزیت‌های سلولز- $TiO_2$  را نشان می‌دهد. تصاویر نشان می‌دهند که نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (شکل ۱ الف) به سطح الیاف سلولزی متصل شده‌اند. در این تصویر مشاهده می‌شود که پراکنش نانوذرات روی



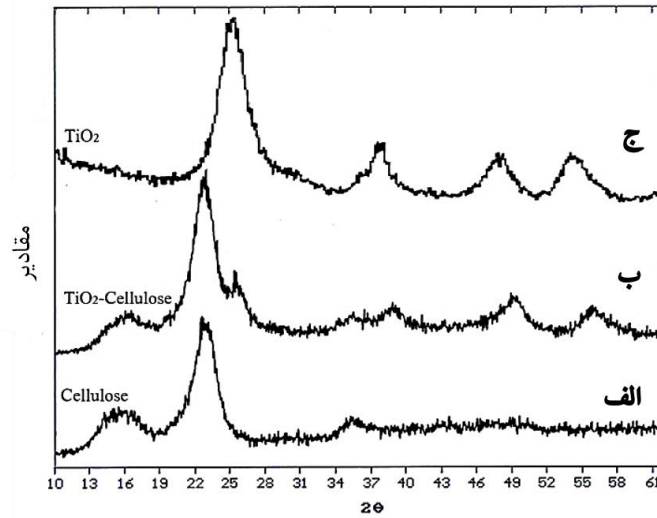
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح (الف) الیاف لیتتر پنبه خالص، (ب) و (ج) الیاف الحاق شده به نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

<sup>1</sup> Scanning electron microscope

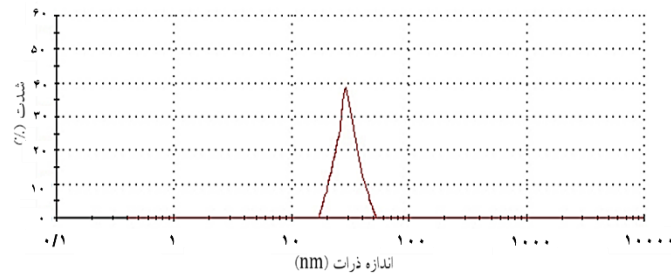
<sup>2</sup> Energy-dispersive X-ray spectroscopy

<sup>3</sup> X-ray diffraction

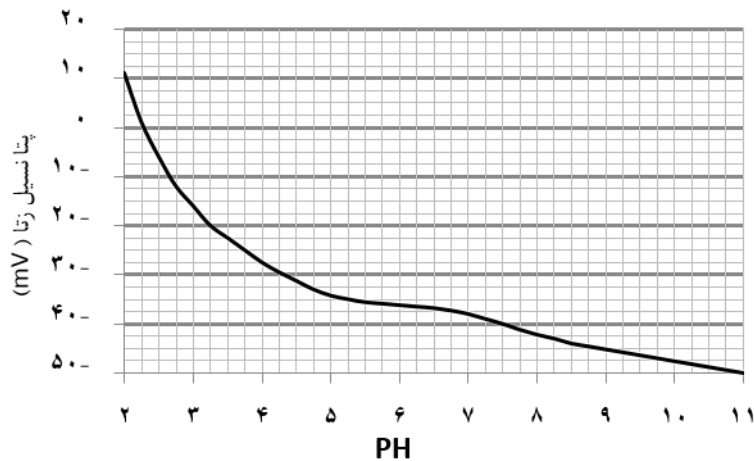
<sup>4</sup> Thermogravimetric analysis



شکل ۲- طیف XRD حاصل از (الف) الیاف سلولزی، (ب) نانوکامپوزیت سلولز- دی اکسید تیتانیوم و (ج) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم خالص



شکل ۳- نمودار تغییرات اندازه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز کلئوئیدی



شکل ۴- نمودار تغییرات پتانسیل زتا را بر اساس تغییرات PH

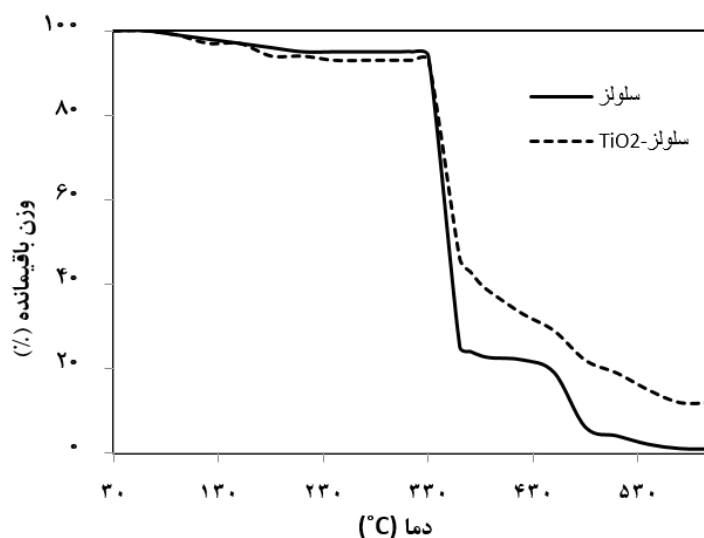
همه ذرات دی اکسید تیتانیوم در محدود ۱۷ تا ۵۲ نانومتر قرار دارند و اکثر ذرات ابعادی در حدود ۲۹/۱ نانومتر دارند.

شکل ۴ تغییرات پتانسیل زتا نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در pH های مختلف را نشان می‌دهد. در این

اندازه‌گیری پتانسیل زتا با دو هدف، اندازه‌گیری محدوده تغییرات اندازه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و تعیین سطح پایداری کلئوئید متشکل از نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم انجام شد. شکل ۳ محدوده اندازه ذرات دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. نتایج نشان دادند که

فاز کلوئیدی پایدار از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و الحاق یکنواخت آن روی سطح الیاف سلولزی باید از محلول دی اکسید تیتانیوم در pH های بالای ۴/۲۵ و محدوده خنثی و یا قلیایی استفاده کرد.

شکل بخش بین  $30 \pm mV$  محدوده ناپایدار و بخش‌های بالاتر از  $30 mV$  و پایین‌تر از  $-30 mV$  محدوده پایداری فاز کلوئیدی می‌باشند و نقطه ایزوالکتریک ۲/۴ می‌باشد. از این رو این نتایج نشان می‌دهند که جهت دستیابی به یک



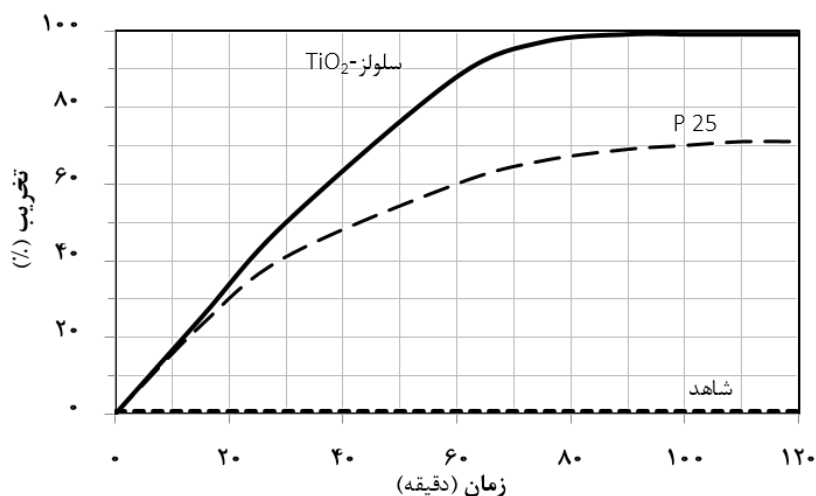
شکل ۵- نمودار TGA برای نمونه‌ها

جدول ۱- درصد مواد معدنی در نمونه‌ها بعد از آزمون TGA

درصد خاکستر	TiO <sub>2</sub> درصد	
۱۲	۱۱	TiO <sub>2</sub> - سلولز
۰/۹	-	سلولز

نانوکامپوزیت سلولز- نانوذرات تیتانیوم نتایج بسیار متفاوت بود به طوری که افت وزنی این ذرات در محدوده دمایی ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد با شیب تندی شروع شد و به حدود ۴۰ درصد رسید و با افزایش دما بیشتر وزن ذرات با شیب ملایم‌تری کاهش یافت و نهایتاً به میزان ۱۲ درصد رسید (جدول ۱). این نتایج جذب ۱۱ درصد وزنی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف را نشان دادند.

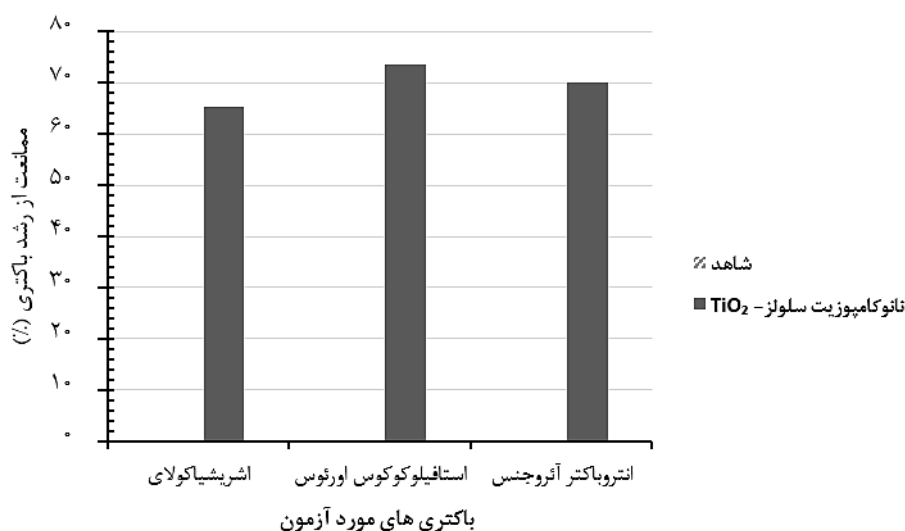
آزمون گرما وزن سنجی در محدوده دمایی ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. شکل ۵ و جدول ۱ نتایج مربوط به این آزمون را نشان می‌دهند. نتایج نشان دادند که نمونه‌ها تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن بسیار ملایمی داشتند و با افزایش دما از این محدود وزن آن‌ها به شدت کاهش یافت. به طوری که میزان خاکستر الیاف بکر سلولزی به حدود ۰/۹ درصد رسید درحالی‌که در



شکل ۶- میزان تخریب متیلن بلو (%) در معرض تابش اشعه فرابنفش

تیتانیوم نسبت به نمونه دی اکسید تیتانیوم کنترل مثبت (P25) عملکرد بهتری از خود نشان داد. نتایج آزمون XRD نشان دادند که فاز نانوذرات سنتز شده آنا تا ز بوده است و بالا بودن فعالیت فوتوکاتالیستی این فاز توسط سایر محققین نیز اثبات شده است [۱۲، ۲۴] فعالیت فوتوکاتالیستی این ذرات با ابعاد نانومتری که موجب افزایش سطح مؤثر در این ذرات می‌شود و همچنین فاز کریستالی این ذرات خود دلیلی واضح بر بالا بودن فعالیت فوتوکاتالیستی آن‌ها می‌باشد [۲۵، ۲۶].

فعالیت فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت سلولز-دی-اکسیدتیتانیوم با استفاده از تخریب متیلن بلو اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که در محلول حاوی کاغذهای حاصل از الیاف اصلاح شده تحت تابش نور فرا بنفش، در طی ۳۰ دقیقه ۵۰ درصد از متیلن بلو تخریب شد و در مدت زمان حدود ۹۰ دقیقه میزان تخریب به ۹۹ درصد رسید (شکل ۶). درحالی‌که الیاف بکر (نمونه شاهد) هیچ اثر تخریبی بر متیلن بلو نشان ندادند. نتایج نشان دادند که کاغذهای حاصل از نانوکامپوزیت سلولز- دی اکسید



شکل ۷- درصد بازدارندگی در نمونه نانو کامپوزیت سلولز-دی-اکسیدتیتانیوم و الیاف سلولزی

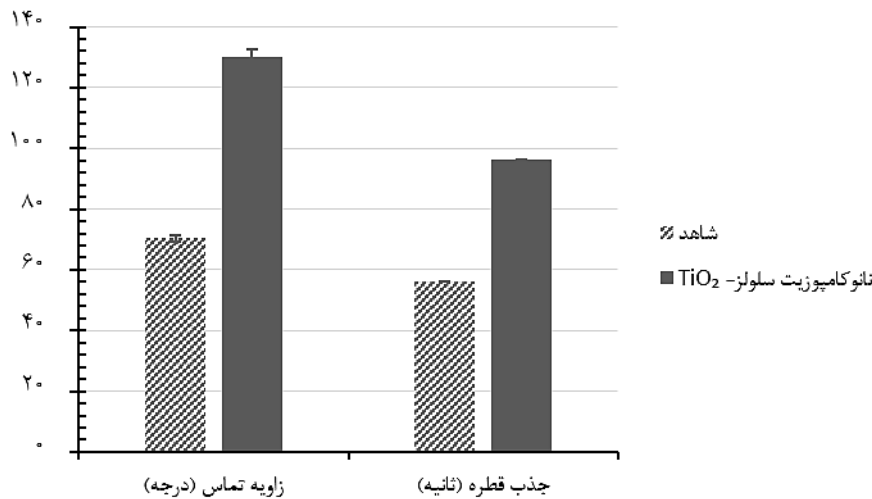
نتایج نشان می‌دهند که حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف باعث ایجاد یک خواص ممانعتی

شکل ۷ نتایج مربوط به آزمون ضدباکتری کاغذهای حاصل از الیاف اصلاح شده و الیاف بکر را نشان می‌دهند.



۷۰ درصد کاهش دهد در حالیکه در الیاف سلولزی خالص هیچ اثر ممانعتی از خود نشان ندادند. نتایج حاصل از این بخش با پژوهش‌های انجام شده توسط برخی محققین نظیر کومار و همکاران در سال ۲۰۱۱ و چو و همکاران در سال ۲۰۰۴ مطابقت دارد [۱۷، ۱۸].

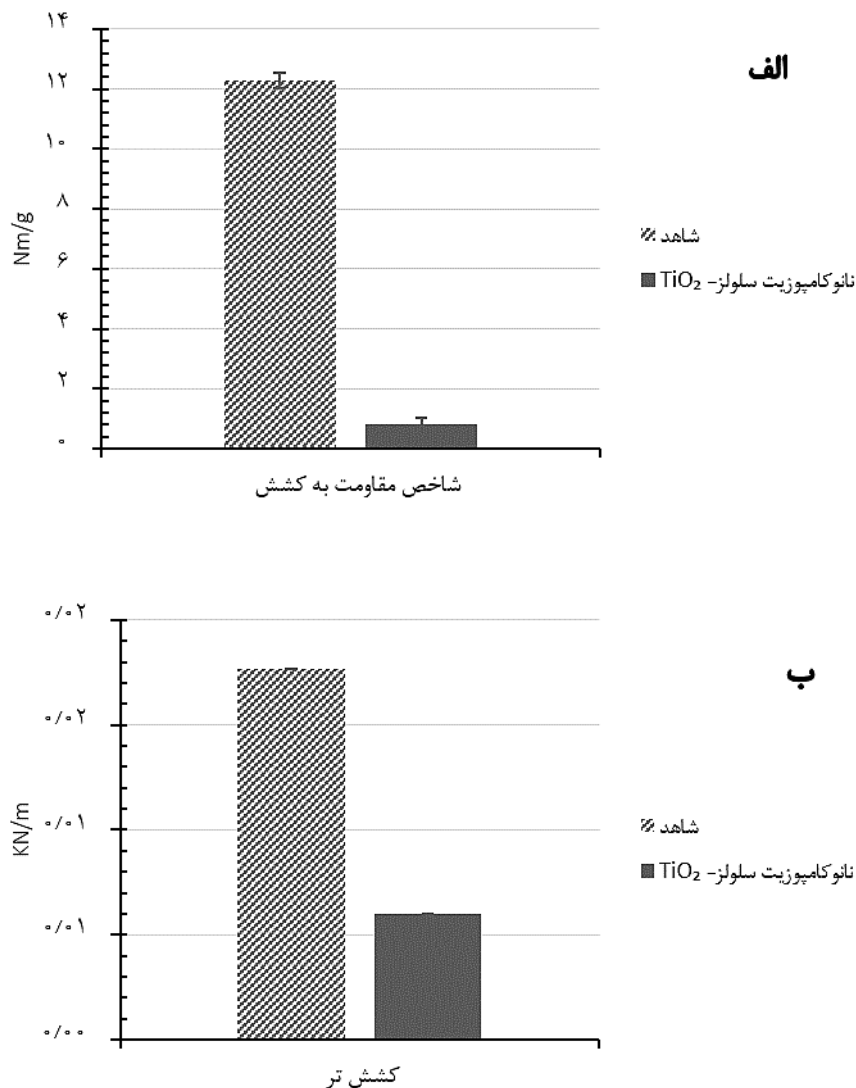
قابل توجه در این ذرات در برابر هردو نوع باکتری گرم منفی و گرم مثبت شده است. تحت تابش نور UV الیاف اصلاح شده توانستند میزان رشد باکتری اشیریشیاکولای را تا حدود ۶۵ درصد، باکتری استافیلوکوکوس اورئوس را تا حدود ۷۳ درصد و باکتری انتروباکتر آئروجنس را تا حدود



شکل ۸- مقایسه نتایج آزمون جذب قطره و زاویه تماس قطره در نانو کامپوزیت سلولز- دی اکسید تیتانیوم و الیاف سلولزی

متفاوت از این ذرات می‌باشد. تحقیقات مختلف نشان داده‌اند که چنانچه ذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط اسیدی تولید شوند ویژگی آبریزی از خود نشان می‌دهند و چنانچه محیط تولید این ذرات قلیایی باشد منجر به ایجاد ویژگی آبدوستی در این ذرات می‌گردد [۲۸]. با توجه به این که در این تحقیق از روش با محیط اسیدی (اوره) برای ساخت الیاف اصلاح شده استفاده گردید این عملکرد منجر به ایجاد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آبریز و نهایتاً ایجاد کاغذهایی با ویژگی آبریزی گردید.

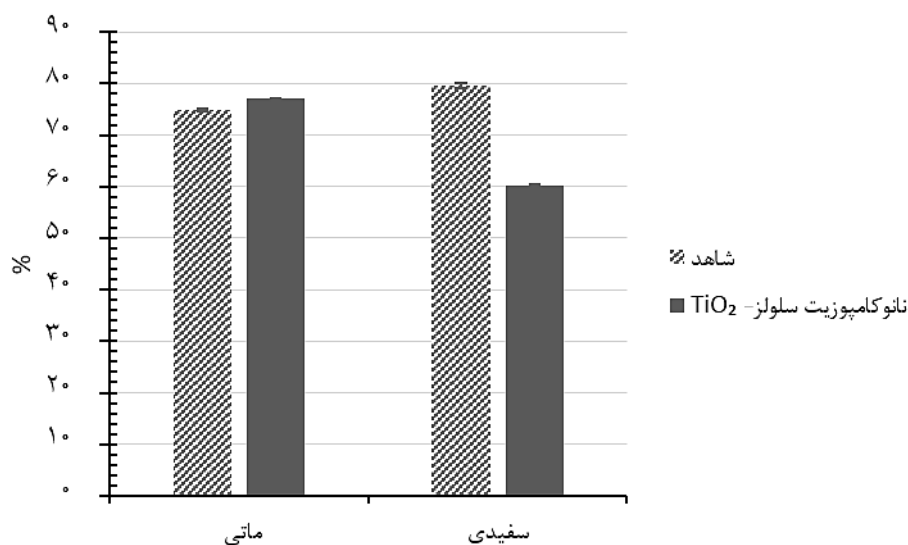
نتایج مربوط به آزمون جذب آب کاغذها در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهند که زاویه تماس قطره روی سطح کاغذ ساخته شده از الیاف سلولز اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم حدود ۴۰ درجه افزایش یافته است و جذب قطره در این کاغذها با سرعت پایین-تری صورت پذیرفته است این به معنی کاهش جذب آب در کاغذهای اصلاح شده می‌باشد. دی اکسید تیتانیوم یک ماده شدیداً آبدوست می‌باشد [۲۷] ولی شرایط فرایندی ساخت این ذرات یک فاکتور بسیار مؤثر در تغییر ساختار شیمیایی سطح این ذرات و نهایتاً ارائه ویژگی‌های رفتاری



شکل ۹- مقایسه خصوصیات مکانیکی هندشیت نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم و الیاف سلولزی

الحاق مستقیم نانوذرات TiO<sub>2</sub> به شدت کاهش یافته است که این افت مقاومت احتمالاً ناشی از تخریب الیاف سلولزی در نتیجه فعالیت نوری نانوذرات TiO<sub>2</sub> می باشد [۲۲، ۱۹].

نتایج مربوط به مقاومت کشش خشک و کشش تر کاغذهای نهایی به ترتیب در شکل ۹ (الف) و (ب) نشان داده شده اند. نتایج نشان می دهند که مقاومت کششی در هر دو حالت خشک و تر در کاغذهای حاصل از الیاف



شکل ۱۰- مقایسه خصوصیات نوری نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم و الیاف سلولزی

زیاد در ایجاد خواص ضدباکتری در کاغذ، حفظ ویژگی-های کاربردی کاغذ نیز بسیار حائز اهمیت می باشد. از این رو در این تحقیق اثرات تیمار پوشش الیاف سلولزی با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از نظر ویژگی های ضدباکتریایی، فوتوکاتالیستی، مکانیکی و نوری نسبت به الیاف سلولزی خالص مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کاغذهای حاصل از الیاف اصلاح شده خواص ضدباکتریایی نسبتاً قابل توجهی در برابر هر دو نوع باکتری گرم منفی و گرم مثبت داشتند و توانستند برخلاف کاغذهای حاصل از الیاف سلولزی خالص میزان متیلن آبی را تحت شرایط نور UV به طور قابل توجهی کاهش دهند. این نتایج عملکرد بسیار مطلوب نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در کاربرد به-عنوان یک عامل مطلوب در صنعت کاغذسازی را نشان می دهد.

از طرف دیگر نتایج مربوط به آزمون های مکانیکی و نوری نتایج معکوسی را نشان دادند. ویژگی های مقاومتی نظیر شاخص کشش خشک و کشش تر در کاغذهای حاصل از نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم نسبت به الیاف سلولزی خالص افت بسیار واضحی داشت. از این رو، به نظر می رسد استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در ساختار لیفی کاغذ نمی تواند به عنوان یک روش مناسب برای ایجاد ویژگی های ضدباکتری و خود-تمیزکنندگی بدون روش های اصلاحی دیگر امکان پذیر باشد.

اندازه گیری خصوصیات نوری نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم و الیاف سلولزی نشان می دهد که سفیدی کاغذ حاصل از نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم در مقایسه الیاف بکر کاهش یافته است. با توجه به نتایج حاصل از تحقیقات سایرین علت اصلی این مشاهده را می توان اثر تخریبی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم روی الیاف سلولزی دانست [۲۲]. شکل ۱۰ نشان می دهد که ماتی کاغذهای ساخته شده از نانو کامپوزیت سلولز-دی اکسید تیتانیوم در مقایسه با کاغذهای حاصل از الیاف بکر افزایش یافته است. وجود پوشش نانو دی-اکسید تیتانیوم بر روی سطح الیاف می تواند عامل این افزایش باشد اما به دلیل شاخص انکسار نور پایین تر فاز آنتاز نسبت به فاز روتایل، این افزایش کمتر از حد مورد انتظار بوده است [۲۹].

### نتیجه گیری

این پژوهش با هدف تولید کاغذهایی با ویژگی های ضدباکتری و فوتوکاتالیستی مطلوب با کاربردهای خاص نظیر کاغذ اسکناس و اوراق بهادار به انجام رسید. خصوصیات مکانیکی و نوری کاغذ در استحکام و عمر مفید و چاپ پذیری آن بسیار مهم است. هر فرآیندی که این ویژگی ها را تضعیف کند از نظر کاربردی جایگاه مناسبی در صنعت کاغذسازی نخواهد داشت. به رغم اهمیت بسیار

- [1] Alemu, A., 2014. Microbial Contamination of Currency Notes and Coins in Circulation: A Potential Public Health Hazard. *Biomedicine and Biotechnology*, 2(3):46-53.
- [2] Ayandele, A.A. and Adeniyi, S. A., 2011. Prevalence and antimicrobial resistance pattern of micro-organism isolated from Naria notes in Nigeria. *Journal of Research in Biology*, 587-593.
- [3] Yeo, M. K. and Kang, M., 2010. The effect of nano-scale Zn-doped TiO<sub>2</sub> and pure TiO<sub>2</sub> particles on *Hydra magnipapillata*. *Molecular & Cellular Toxicology*, 6(1): 9-17.
- [4] Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. J. T., 1995. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical reviews*, 95: 735-758.
- [5] Fujishima, A., Zhang, X. T. and Tryk, D. A., 2008. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63: 515–582. (doi:10.1016/j.surfrep.2008.10.001).
- [6] Shaheen, A., Zia, W. and Anwar, M. S., 2011. Band structure and electrical conductivity in semiconductors. LUMS School of Science and Engineering, Lahore, Pakistan.
- [7] Wei, X., Wang, K. X., Guo, X. X. and Chen, J. S., 2012, July. Single-site photocatalysts with a porous structure. *Proceedings of the Royal Society A*, 468(2143), 2099-2112. The Royal Society.
- [8] Fujishima, F., 1999. TiO<sub>2</sub> photocatalysis fundamentals and applications. *A Revolution in cleaning technology*, 14-21.
- [9] Daoud, W. A., Xin, J. H. and Zhang, Y. H., 2005. Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surface science*, 599(1-3):69-75.
- [10] Gupta, S. M. and Tripathi, M., 2011. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16): 1639.
- [11] Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A., 2004. Photo Induced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32: 33-177.
- [12] Yuangpho, N., Le, S.T.T., Treerujiraphong, T., Khanitchaidecha, W. and Nakaruk, A., 2015. Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> particles via effect of anatase–rutile ratio. *Physica E*, 67:18–22.
- [13] Li, G., Chen, L., Graham, M. E. and Gray, K. A., 2007. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: the importance of the solid–solid interface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275(1-2):30-35.
- [14] Marques, P. A., Trindade, T. and Neto, C. P., 2006. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Composites Science and Technology*, 66(7-8):1038-1044.
- [15] Koseki, H., Shiraishi, K., Tsurumoto, T., Asahara, T., Baba, K., Taoda, H., Terasaki, N. and Shindo, H., 2009. Bactericidal performance of photocatalytic titanium dioxide particle mixture under ultraviolet and fluorescent light: an in vitro study. *Surface and Interface Analysis*, 41(10):771-774.
- [16] Kühn, K.P., Chaberny, I.F., Massholder, K., Stickler, M., Benz, V.W., Sonntag, H. G. and Erdinger, L., 2003. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. *Chemosphere*, 53(1): 71-77.
- [17] Kumar, A., Pandey, A.K., Singh, S.S., Shanker, R. and Dhawan, A., 2011. Engineered ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles induce oxidative stress and DNA damage leading to reduced viability of *Escherichia coli*. *Free Radical Biology and Medicine*, 51(10):1872-1881.

- [18] Cho, M., Chung, H., Choi, W. and Yoon, J., 2004. Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. *Water Research*, 38(4):1069-1077.
- [19] Pelton, R., Geng, X. and Brook, M., 2006. Photocatalytic paper from colloidal TiO<sub>2</sub>—fact or fantasy. *Advances in colloid and interface science*, 127(1): 43-53.
- [20] Veronovski, N., Sfiligoj-Smole, M. and Viota, J. L., 2010. Characterization of TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> coated cellulose textiles. *Textile Research Journal*, 80(1): 55-62.
- [21] Fang, C. S. and Chen, Y. W., 2003. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in n-propanol solution. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3):739-745.
- [22] Gonçalves, G. A. B., 2007. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/cellulose nanocomposites (Master's thesis, Universidade de Aveiro).
- [23] Zhang, Q., Gao, L. and Guo, J., 2000. Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by TiCl hydrolysis. *Appl Catal B Environ*, 26: 207–215.
- [24] Zhang, J., Liu, W., Wang, P. and Qian, K., 2013. Photocatalytic behavior of cellulose-based paper with TiO<sub>2</sub> loaded on carbon fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3):175-182.
- [25] Sboui, M., Bouattour, S., Liotta, L. F., La Parola, V., Gruttadauria, M., Marci, G. and Boufi, S., 2018. TiO<sub>2</sub> composite: An effective photocatalyst for 2-propanol degradation in gas phase. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 350: 142-151.
- [26] Fujiwara, K., Kuwahara, Y., Sumida, Y. and Yamashita, H., 2016. Fabrication of photocatalytic paper using TiO<sub>2</sub> nanoparticles confined in hollow silica capsules. *Langmuir*, 33(1): 288-295.
- [27] Huang, L., Chen, K., Lin, C., Yang, R. and Gerhardt, R. A., 2011. Fabrication and characterization of superhydrophobic high opacity paper with titanium dioxide nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 46(8): 2600-2605.
- [28] Yang, T. Y., Chang, S. J., Li, C. C. and Huang, P. H., 2017. Selectivity of Hydrophilic and Hydrophobic TiO<sub>2</sub> for Organic-Based Dispersants. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(1):56-64.
- [29] Lin, H., Huang, C., Li, W., Ni, C., Ismat Shah, S. and Tseng, Y., 2006. Size dependency of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68:1–11.

## Application of nano-titanium dioxide in the manufacture of photocatalyst by controlled hydrolysis method Securities Paper

### Abstract

Securities such as banknotes are permanently in contact with the human body according to their type of use and they are handed out daily among different people. This method of application makes these papers extremely contaminated and increases the possibility of transmission of pathogens by them. Therefore, the creation of self-cleaning properties in these types of papers is necessary. Titanium dioxide is one of the most widely used materials in papermaking that nowadays, its nanometer dimensions are considered as a photocatalyst. In this study, direct attachment of titanium dioxide nanoparticles to cellulosic fibers by controlled hydrolysis  $TiCl_4$  with urea in the presence of cellulose fibers was used which the homogenization of the suspension was done by ultrasonic waves. The cellulose fibers used were linter cotton fiber. The results of antibacterial and photocatalytic tests showed a very good performance against gram-positive and gram-negative bacteria and methylene blue degradation, respectively, but the results of mechanical and optical tests of the papers were undesirable and limit the use of these particles without applying any modifying method.

**Keywords:** Nano-Titanium Dioxide, antibacterial paper, photocatalyst, nano-composite.

E. Afra<sup>1\*</sup>  
M. Sabou<sup>2</sup>  
A.A. Alemi<sup>3</sup>  
A.R. Saraean<sup>4</sup>  
H. Resalati<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Associate Prof., Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

<sup>2</sup> PhD student, Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

<sup>3</sup> Professor, Inorganic chemistry, Faculty of chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran

<sup>4</sup> Associate Prof., Pulp and paper industries, Gorgan university of agricultural sciences and natural resources, Gorgan, Iran

<sup>5</sup> Professor, Wood and paper science and technology, Faculty of natural resources, University of agricultural sciences and natural resources, Sari, Iran

Corresponding author:  
[afra@gau.ac.ir](mailto:afra@gau.ac.ir)

Received: 2018/08/02  
Accepted: 2018/09/11