

(OPEN ACCESS)

Influence of silver nanoparticle synthesis route on the antibacterial performance and optical and mechanical properties of paper

Seyedeh Motahareh Mohseni Shekta¹, Seyed Majid Zabihzadeh^{*2},
Maryam Ghorbani Kokandeh³, Pouria Biparva⁴

1. Ph.D. Student in Cellulosic Industry, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: motahareh66mohseni@gmail.com
2. Corresponding Author, Associate Prof., Dept. of Wood and Cellulosic Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir
3. Professor, Dept. of Wood and Cellulosic Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com
4. Associate Prof., Dept. of Basic Sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. E-mail: p.biparva@sanru.ac.ir

Article Info

Article type:

Full Length Research Paper

Article history:

Received: 05.30.2026

Revised: 07.11.2026

Accepted: 10.16.2026

Keywords:

Antibacterial paper,
Optical and mechanical
properties,
Silver nanoparticles,
Sodium borohydride,
Trisodium citrate

ABSTRACT

Background and Objectives: This study aimed to compare two chemical reducing agents for silver nanoparticle synthesis, sodium borohydride (Ag/NaBH_4) and trisodium citrate (Ag/TSC), and to evaluate their effects on nanoparticle morphology, antibacterial performance, and the optical and mechanical properties of paper. In the chemical synthesis of silver nanoparticles, the type of reducing agent plays a decisive role in determining particle size, size distribution, colloidal stability, and final nanoparticle properties by controlling the reduction rate of Ag^+ to Ag^0 and governing nucleation and growth processes. Accordingly, the primary focus of this study was to elucidate the role of the reducing agent in controlling particle size, colloidal stability, nanoparticle deposition patterns on fiber surfaces, and the ultimate performance of the modified paper.

Materials and Methods: Silver nanoparticles were synthesized from a silver nitrate precursor by chemical reduction using trisodium citrate and sodium borohydride as reducing agents. In the Ag/TSC route, the silver nitrate solution was heated to boiling, followed by dropwise addition of trisodium citrate solution. In the Ag/NaBH_4 route, sodium borohydride solution was reacted with silver nitrate solution after cooling in an ice bath; the resulting solution was freeze-dried and redispersed in distilled water to obtain a final concentration of 90 ppm. Handsheets with a basis weight of 60 g/m² were prepared and surface-modified by immersion in silver nanoparticle solutions for 10 seconds, followed by drying at ambient temperature. Antibacterial activity was assessed by measuring the inhibition zone diameter against Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*) and Gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*). Nanoparticle formation was examined by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and nanoparticle morphology and surface deposition on fiber surfaces were studied using field-emission scanning electron microscopy (FESEM). Optical properties, including

brightness and opacity, and mechanical properties, including tensile strength and tear strength, were measured. Data were analyzed using one-way analysis of variance (ANOVA).

Results: UV–Vis spectroscopy showed that both nanoparticle systems exhibited a distinct surface plasmon resonance band near 400 nm, confirming successful formation of silver nanoparticles. FESEM images revealed that the average particle sizes of the Ag/NaBH₄ and Ag/TSC systems were approximately 20 and 22 nm, respectively. Despite similar particle sizes, the Ag/TSC system exhibited a more uniform surface distribution, whereas the Ag/NaBH₄ system showed localized aggregations attributed to rapid nucleation, the absence of a strong surface stabilizer, freeze-drying, and greater redistribution upon application to paper. Antibacterial tests of both nanoparticle solutions and modified papers demonstrated that both systems had notable inhibitory effects against the tested bacteria; however, Ag/NaBH₄ generally produced larger inhibition zones. After nanoparticle immobilization on the paper surface, antibacterial activity was maintained, while the control paper showed no considerable inhibitory effect. The effects of treatment type, bacterial strain, and their interaction were significant at the 1% probability level. The highest sensitivity was observed for *S. epidermidis*, whereas *P. aeruginosa* showed the lowest sensitivity. Modification of paper with silver nanoparticles significantly affected the optical and strength properties at the 99% confidence level. Both treatments increased opacity and reduced brightness, with a more pronounced brightness reduction in the Ag/TSC-treated paper. The tensile index decreased in both treatments, particularly in Ag/TSC, whereas the tear index showed no significant difference compared with the control.

Conclusion: Both chemical synthesis routes were capable of producing silver nanoparticles effective for antibacterial modification of paper. However, the Ag/NaBH₄ system showed stronger inhibitory performance, particularly against Gram-positive bacteria, which may be associated with its slightly smaller particle size and greater bioavailability of active silver species. In contrast, Ag/TSC exhibited a stronger plasmonic response and a more uniform surface distribution, but caused greater reductions in paper brightness and tensile strength. Therefore, the selection of an appropriate reducing agent for producing silver nanoparticle-based antibacterial papers should be based on a balance among antibacterial activity, nanoparticle distribution uniformity, and preservation of the optical and mechanical properties of paper.

Cite this article: Mohseni Shektai, Seyedeh Motahareh, Zabihzadeh, Seyed Majid, Ghorbani Kokandeh, Maryam, Biparva, Pouria. 2026. Influence of silver nanoparticle synthesis route on the antibacterial performance and optical and mechanical properties of paper. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 33 (2), 97-122.



© The Author(s).

DOI: 10.22069/jwfst.2026.24743.2166

Publisher: Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

اثر مسیر سنتز نانوذرات نقره بر عملکرد ضدباکتریایی و ویژگی‌های نوری و مکانیکی کاغذ

سیده مطهره محسنی شکتائی^۱، سید مجید ذبیح‌زاده^{۲*}، مریم قربانی کوکنده^۳، پوریا بی‌پروا^۴

۱. دانشجوی دکتری صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: motahareh66mohseni@gmail.com
۲. نویسنده مسئول، دانشیار گروه چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir
۳. استاد گروه چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: ghorbani_mary@yahoo.com
۴. دانشیار گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران. رایانامه: p.biparva@sanru.ac.ir

اطلاعات مقاله	چکیده
نوع مقاله: مقاله کامل علمی-پژوهشی	سابقه و هدف: این پژوهش با هدف مقایسه دو عامل کاهنده شیمیایی برای سنتز نانوذرات نقره، شامل کاهش با سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4) و تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC) و ارزیابی اثر آن‌ها بر ریخت‌شناسی نانوذرات، عملکرد ضدباکتریایی و ویژگی‌های نوری و مکانیکی کاغذ انجام شد. نوع عامل کاهنده از طریق کنترل سرعت احیای یون‌های Ag^+ به Ag^0 و فرآیند هسته‌زایی، نقش تعیین‌کننده‌ای در اندازه، توزیع اندازه، پایداری کلئیدی و خواص نهایی نانوذرات ایفا می‌کند. بر این اساس، تمرکز اصلی مطالعه بر تبیین نقش عامل کاهنده در کنترل اندازه ذرات، پایداری کلئیدی، الگوی استقرار نانوذرات بر سطح الیاف و عملکرد نهایی کاغذ اصلاح شده بود.
واژه‌های کلیدی: تری‌سدیم سیترات، سدیم بوروهیدرید، کاغذ ضدباکتری، نانوذرات نقره، ویژگی‌های نوری و مکانیکی	مواد و روش‌ها: نانوذرات نقره از پیش‌ماده نیترات نقره و به روش کاهش شیمیایی، با استفاده از دو عامل کاهنده تری‌سدیم سیترات و سدیم بوروهیدرید سنتز شدند. در مسیر Ag/TSC ، محلول نیترات نقره تا دمای جوش حرارت داده شد و محلول تری‌سدیم سیترات به‌صورت قطره‌ای به آن افزوده گردید. در مسیر Ag/NaBH_4 ، محلول سدیم بوروهیدرید پس از نگهداری در حمام یخ، با محلول نیترات نقره واکنش داده شد و محلول حاصل برای دستیابی به غلظت ۹۰ ppm، تحت خشک‌کردن انجمادی و بازپراکنش با آب مقطر قرار گرفت. کاغذهای دست‌ساز با جرم‌پایه 60 g/m^2 تهیه شدند و برای اصلاح سطحی، ۱۰ ثانیه در محلول‌های نانوذرات نقره غوطه‌ور و سپس در دمای محیط خشک شدند. فعالیت ضدباکتریایی نمونه‌ها با روش اندازه‌گیری قطر هاله عدم رشد در برابر باکتری‌های گرم منفی <i>Escherichia coli</i>

Pseudomonas aeruginosa و باکتری‌های گرم مثبت *Staphylococcus aureus* و *Staphylococcus epidermidis* ارزیابی شد. تشکیل نانوذرات با طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) بررسی گردید و ریخت‌شناسی و رسوب‌گذاری سطحی نانوذرات بر سطح الیاف با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مطالعه شد. ویژگی‌های نوری شامل روشنی و ماتی و ویژگی‌های مکانیکی شامل مقاومت کششی و مقاومت در برابر پاره‌شدن اندازه‌گیری شدند. داده‌ها با آنالیز واریانس یک‌طرفه تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: نتایج طیف‌سنجی UV-Vis نشان داد که هر دو سامانه دارای باند تشدید پلاسما سطحی مشخص در ناحیه نزدیک به ۴۰۰ نانومتر بودند که تشکیل موفق نانوذرات نقره را تأیید می‌کند. تصاویر FESEM نشان داد که میانگین اندازه نانوذرات در سامانه‌های Ag/NaBH_4 و Ag/TSC به ترتیب حدود ۲۰ و ۲۲ نانومتر بود. با وجود نزدیکی اندازه ذرات، سامانه Ag/TSC پراکنش سطحی یکنواخت‌تری نشان داد درحالی‌که در سامانه Ag/NaBH_4 تجمعات موضعی حاصل از هسته‌زایی سریع، نبود پایدارکننده سطحی قوی، خشک‌کردن انجمادی، بازپراکنش بیش‌تری روی کاغذ مشاهده شد. نتایج آزمون ضدباکتریایی محلول‌ها و کاغذهای اصلاح‌شده نشان داد که هر دو سامانه در برابر باکتری‌های مورد بررسی اثر مهاری قابل‌توجهی داشتند؛ با این‌حال، سامانه Ag/NaBH_4 در بیش‌تر موارد هاله عدم رشد بزرگ‌تری ایجاد کرد. پس از تثبیت نانوذرات بر سطح کاغذ، فعالیت ضدباکتریایی حفظ شد درحالی‌که نمونه شاهد اثر مهاری قابل‌توجهی نداشت. اثر نوع تیمار، نوع باکتری و برهم‌کنش آن‌ها در سطح احتمال ۱ درصد معنی‌دار بود بیش‌ترین حساسیت در *S. epidermidis* و کم‌ترین حساسیت در *P. aeruginosa* مشاهده شد. اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی نمونه‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد اثر معنی‌دار داشت. هر دو تیمار موجب افزایش ماتی و کاهش روشنی شدند و افت روشنی در Ag/TSC شدیدتر بود. شاخص مقاومت کششی در هر دو تیمار کاهش یافت و این افت در Ag/TSC بارزتر بود درحالی‌که مقاومت در برابر پاره‌شدن تغییر معنی‌داری نسبت به شاهد نشان نداد.

نتیجه‌گیری: هر دو مسیر سنتز شیمیایی قادر به تولید نانوذرات نقره مؤثر برای اصلاح ضدباکتریایی کاغذ هستند. با این‌حال، سامانه Ag/NaBH_4 به‌ویژه در برابر باکتری‌های گرم‌مثبت، عملکرد مهاری قوی‌تری نشان داد که می‌تواند با اندازه اندکی کوچک‌تر نانوذرات و دسترسی زیستی بیش‌تر گونه‌های فعال نقره مرتبط باشد. در مقابل، سامانه Ag/TSC با پاسخ پلاسماونی شدیدتر و توزیع سطحی یکنواخت‌تر همراه بود، اما کاهش بیش‌تری در روشنی و مقاومت کششی کاغذ ایجاد کرد؛ بنابراین، انتخاب نوع کاهنده مناسب برای تولید کاغذهای ضدباکتری مبتنی بر نانوذرات نقره باید بر اساس موازنه میان فعالیت ضدباکتریایی، یکنواختی پراکنش و حفظ ویژگی‌های نوری و مکانیکی انجام گیرد.

استناد: محسنی شکتائی، سیده مطهره، ذبیح‌زاده، سید مجید، قربانی کوکنده، مریم، بی‌پروا، پوریا (۱۴۰۵). اثر مسیر سنتز نانوذرات نقره بر عملکرد ضدباکتریایی و ویژگی‌های نوری و مکانیکی کاغذ. نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل، ۳۳ (۲)، ۹۷-۱۲۲.

DOI: 10.22069/jwfst.2026.24743.2166



© نویسندگان.

ناشر: دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

مقدمه

کاغذهای بهداشتی و سلولزی، از جمله دستمال‌های کاغذی، کاغذ توالت، پوشک کودک، پدهای جاذب، فیلترهای سلولزی و برخی بسته‌بندی‌های تماس‌پذیر با مواد غذایی یا بدن انسان، به دلیل تماس مستقیم با پوست، رطوبت و محیط‌های مستعد آلودگی، از نظر ایمنی میکروبی اهمیت ویژه‌ای دارند. ساختار متخلخل و جاذب بسترهای سلولزی، اگرچه برای جذب مایع، نرمی، عبورپذیری کنترل‌شده و راحتی مصرف مطلوب است، می‌تواند در شرایط نامناسب نگهداری یا استفاده، زمینه رشد و استقرار میکروارگانیسم‌ها را فراهم کند. از سوی دیگر، افزایش عفونت‌های ناشی از میکروارگانیسم‌ها و گسترش سویه‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، ضرورت توسعه مواد سلولزی دارای عملکرد ضدباکتریایی پایدار، مؤثر و ایمن را برجسته کرده است. از این‌رو، تولید کاغذهای عملکردی ضدباکتریایی برای کاربردهای بهداشتی، پزشکی، بسته‌بندی و فیلتراسیون، یکی از مسیرهای مهم در توسعه نسل جدید محصولات پایه‌سلولزی محسوب می‌شود (۱، ۲).

در دهه‌های گذشته، ترکیبات آلی ضدباکتری برای ایجاد خاصیت بازدارندگی میکروبی در منسوجات، پوشش‌ها و برخی محصولات کاغذی به‌کاررفته‌اند، باین‌حال، بسیاری از این ترکیبات با محدودیت‌هایی مانند ناپایداری حرارتی، کاهش کارایی در شرایط رطوبتی یا فرایندی، احتمال مهاجرت از بستر، سمیت بالقوه و نگرانی‌های زیست‌محیطی همراه هستند. این محدودیت‌ها سبب شده است مواد ضدباکتری غیرآلی، به‌ویژه نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی، به‌عنوان جایگزین‌هایی پایدارتر و کارآمدتر مورد توجه قرار گیرند. در این میان، نانوذرات نقره^۱ به دلیل فعالیت ضد میکروبی در طیف وسیع، کارایی در غلظت‌های

پایین، قابلیت تثبیت بر سطوح مختلف و امکان تنظیم ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی از طریق کنترل شرایط سنتز، جایگاه برجسته‌ای در طراحی سطوح و پوشش‌های ضدباکتری دارند. مطالعات مروری جدید نیز کاربرد گسترده پوشش‌های مبتنی بر نانوذرات نقره را در تجهیزات پزشکی، منسوجات، سطوح ضدزیست‌لایه، بسته‌بندی و سامانه‌های فیلتراسیون گزارش کرده‌اند (۱، ۳، ۴، ۵).

فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات نقره به یک سازوکار منفرد محدود نیست، بلکه حاصل برهم‌کنش هم‌زمان چند مسیر زیستی و فیزیکوشیمیایی است. آزادسازی یون‌های Ag^+ ، اتصال این یون‌ها به گروه‌های تیولی پروتئین‌ها، اختلال در تمامیت غشای سلولی، افزایش نفوذپذیری دیواره و غشا، تولید گونه‌های فعال اکسیژن، آسیب به DNA و ممانعت از سنتز پروتئین از مهم‌ترین سازوکارهای گزارش‌شده برای اثر ضدباکتریایی AgNPs هستند. چندمسیره بودن این سازوکار، اهمیت نانوذرات نقره را در مقابله با باکتری‌های گرم‌مثبت و گرم‌منفی افزایش داده است. باین‌حال، شدت اثر ضدباکتریایی AgNPs به عواملی مانند اندازه، شکل، توزیع اندازه، بار سطحی، نوع پایدارکننده، میزان تجمع، سرعت آزادسازی یون نقره و نحوه تماس ذرات با سلول‌های باکتریایی وابسته است؛ بنابراین، کنترل مسیر سنتز و شرایط آماده‌سازی نانوذرات نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد نهایی آن‌ها دارد (۲، ۶، ۷).

بسترهای سلولزی، به‌دلیل فراوانی، زیست‌تجدیدپذیری، زیست‌سازگاری، قابلیت اصلاح سطحی، تخلخل مناسب و وجود گروه‌های هیدروکسیل فعال، حامل‌های مناسبی برای تثبیت نانوذرات نقره محسوب می‌شوند. تثبیت AgNPs بر سطح الیاف سلولزی می‌تواند ضمن ایجاد خاصیت ضدباکتریایی، امکان تماس مستقیم نانوذرات با میکروارگانیسم‌ها و آزادسازی تدریجی یون‌های

نقره را فراهم کند. در این زمینه، چین و همکاران (۲۰۲۴) نشان دادند که ایجاد نانوکمپلکس‌های نقره با توزیع مناسب بر سطح کاغذ سلولزی می‌تواند به کاهش قابل توجه جمعیت باکتریایی منجر شود (۸). هم‌چنین، ربهان و همکاران (۲۰۲۴) گزارش کردند که تثبیت درجا و یکنواخت AgNPs روی الیاف ویسکوز می‌تواند خواص چندمنظوره‌ای مانند فعالیت ضد میکروبی، حفاظت در برابر UV و پایداری عملکردی ایجاد کند (۹).

یکی از چالش‌های اصلی در تولید کاغذهای ضدباکتری حاوی نانوذرات نقره، دستیابی به تعادل میان کارایی ضدباکتریایی، پایداری کلونیدی، توزیع یکنواخت نانوذرات بر سطح الیاف، کاهش تجمع ذرات و کنترل مقدار مصرف نقره است. اگرچه افزایش مقدار نقره می‌تواند فعالیت ضدباکتریایی را تقویت کند، مصرف بیش‌ازحد آن از نظر اقتصادی، زیست‌محیطی و ایمنی مطلوب نیست. از این رو، تولید نانوذرات کوچک، پایدار و قابل پراکنش در محیط آبی و انتقال مؤثر آن‌ها به بستر کاغذ، رویکردی منطقی برای ایجاد عملکرد ضدباکتری در غلظت‌های پایین محسوب می‌شود. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که ویژگی‌های ساختاری و سطحی AgNPs، از جمله اندازه و پایداری، نه تنها بر فعالیت ضدباکتریایی محلول نانوذرات، بلکه بر عملکرد نهایی بسترهای اصلاح‌شده نیز اثر تعیین‌کننده دارند (۷، ۱۰).

سنتز شیمیایی نانوذرات نقره از طریق کاهش یون‌های Ag^+ یکی از متداول‌ترین و قابل‌کنترل‌ترین روش‌ها برای تولید AgNPs است. این روش به دلیل سادگی اجرا، سرعت بالا، شرایط عملیاتی نسبتاً ملایم، قابلیت تنظیم اندازه و شکل ذرات و امکان مقیاس‌پذیری، برای کاربردهای پژوهشی و صنعتی اهمیت دارد. سدیم بوروهیدرید ($Ag/NaBH_4$) عامل کاهنده‌ای قوی است که معمولاً موجب کاهش سریع Ag^+ ، هسته‌زایی

ناگهانی و تشکیل نانوذرات کوچک‌تر می‌شود. در مقابل، تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC) عامل کاهنده ملایم‌تری است و افزون بر کاهش یون نقره، می‌تواند نقش پایدارکننده الکترواستاتیکی نیز ایفا کند. جعفری‌فرد و همکاران (۲۰۱۸) نشان دادند که احیای شیمیایی، به دلیل سادگی و امکان کنترل اندازه و مورفولوژی ذرات، یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز نانوذرات نقره است. آن‌ها هم‌چنین تأکید کردند که عواملی مانند غلظت پیش‌ماده، نوع عامل کاهنده، pH و دما در اندازه نهایی ذرات نقش تعیین‌کننده دارند (۱۱).

با وجود پیشرفت‌های قابل‌توجه در استفاده از نانوذرات نقره در پوشش‌ها، منسوجات و بسترهای سلولزی، بررسی مقایسه‌ای اثر روش سنتز بر عملکرد ضدباکتریایی کاغذهای اصلاح‌شده نیازمند توجه بیشتری است. در بسیاری از مطالعات، تمرکز اصلی بر حضور یا عدم حضور نانوذرات نقره بوده است، درحالی‌که تفاوت در روش سنتز، نوع عامل کاهنده، پایداری کلونیدی، اندازه ذرات و نحوه استقرار آن‌ها بر الیاف می‌تواند به تفاوت‌های معنی‌دار در کارایی نهایی منجر شود. این مسأله به‌ویژه برای کاغذهای بهداشتی و کاربردهای تماس‌پذیر اهمیت دارد، زیرا افزون بر فعالیت ضدباکتریایی، یکنواختی توزیع نانوذرات، مقدار مصرف نقره، پایداری عملکرد و حداقل‌سازی مهاجرت ناخواسته ذرات نیز باید مورد توجه قرار گیرد.

بر این اساس، هدف پژوهش حاضر سنتز نانوذرات نقره به روش کاهش شیمیایی با استفاده از دو عامل کاهنده متفاوت، یعنی سدیم بوروهیدرید و تری‌سدیم سیترات و بررسی قابلیت آن‌ها در اصلاح کاغذ و ایجاد خاصیت ضدباکتریایی است. در این مطالعه، محلول‌های نانوذرات نقره با غلظت نهایی ۹۰ قسمت در میلیون برای اصلاح کاغذ استفاده شدند و

روش کاهش با تری سدیم سیترات: ابتدا ۵۰ ml محلول نیترات نقره با غلظت 0.01 M تا نقطه جوش حرارت داده شد. سپس ۵ ml محلول تری سدیم سیترات ۱٪ درصد به صورت قطره قطره به محلول افزوده شد. واکنش در حین هم زدن مداوم ادامه یافت تا تغییر رنگ محلول به زرد پررنگ مشاهده شد. پس از اتمام واکنش، محلول تا دمای محیط سرد گردید (۱۲).

روش کاهش با سدیم بوروهیدرید: در این روش، ۳۰ ml محلول سدیم بوروهیدرید با غلظت 0.02 M به مدت ۲۰ min در حمام یخ قرار داده شد. سپس ۶/۶ ml محلول نیترات نقره با غلظت 0.01 M به صورت قطره قطره به محلول سدیم بوروهیدرید افزوده شد. واکنش به مدت ۲۰ min تحت هم زدن مداوم ادامه یافت تا تغییر رنگ محلول به زرد کم رنگ مشاهده شد (۱۳). محلول حاصل دارای غلظت اولیه $7/2\text{ ppm}$ بود.

به منظور دستیابی به غلظت نهایی 90 ppm ، محلول تهیه شده به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک کن انجمادی قرار داده شد. پس از جداسازی فاز جامد، ۲/۵ ml آب مقطر به آن افزوده شد و محلول نانوذرات نقره با رنگ زرد تیره به دست آمد. این محلول به عنوان عامل اصلاح کاغذ در مراحل بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

ساخت کاغذ دست ساز: نمونه های کاغذ دست ساز با جرم پایه اسمی 60 g/m^2 گرم بر مترمربع مطابق با استاندارد Tappi sp205T-02 تهیه شدند.

اصلاح کاغذ با نانونقره: اصلاح کاغذها به روش غوطه وری در محلول نانوذرات نقره انجام شد. بدین منظور، نمونه های کاغذ دست ساز به مدت ۱۰ ثانیه در محلول نانوذرات نقره با غلظت 90 ppm غوطه ور شدند. بلافاصله پس از خروج، نمونه ها بدون اعمال مالش یا فشار موضعی، روی رینگ و پلیت

اثر روش سنتز بر مورفولوژی، عملکرد ضدباکتریایی، ویژگی های نوری و ویژگی های مکانیکی سامانه های حاصل مورد ارزیابی شد. انتظار می رود مقایسه Ag/TSC و Ag/NaBH_4 بتواند نقش عامل کاهنده را در کنترل تشکیل نانوذرات، تثبیت آن ها بر سطح الیاف و کارایی ضدباکتریایی کاغذ روشن سازد و مبنایی برای طراحی کاغذهای سلولزی عملکردی با مصرف کنترل شده نقره و کارایی مناسب در برابر باکتری های بیماری زا فراهم کند.

مواد و روش ها

تهیه مواد اولیه: در این پژوهش از خمیرکاغذ کرافت الیاف بلند رنگبری شده تجاری و وارداتی استفاده شد. مواد شیمیایی شامل نیترات نقره^۱، تری سدیم سیترات^۲ و سدیم بوروهیدرید^۳ جهت سنتز نانوذرات نقره از شرکت آریا شیمی فام خریداری گردید. محیط کشت مولر- هیتون آگار از شرکت مرک و محیط کشت بلاد آگار از شرکت دارواش تهیه شد. در این تحقیق از دو باکتری گرم منفی شامل اشرشیا کلی^۴ و سودوموناس آئروژینوزا^۵ و دو باکتری گرم مثبت شامل استافیلوکوکوس اورئوس^۶ و استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس^۷ استفاده شد. سویه های باکتریایی در آزمایشگاه میکروب شناسی بیمارستان شهید زارع شهرستان ساری تهیه، فعال سازی و کشت داده شدند.

سنتز نانوذرات نقره: نانوذرات نقره به روش کاهش شیمیایی و با استفاده از دو عامل کاهنده متفاوت سنتز شدند. در نهایت، محلول نانوذرات نقره با غلظت 90 ppm قسمت در میلیون (۹۰ ppm) جهت اصلاح کاغذ مورد استفاده قرار گرفت.

- 1- AgNO_3
- 2- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$
- 3- NaBH_4
- 4- *Escherichia coli*
- 5- *Pseudomonas aeruginosa*
- 6- *Staphylococcus aureus*
- 7- *Staphylococcus epidermidis*

صاف قرار گرفتند تا هندسه ورق و کشش سطحی در هنگام خشک شدن کنترل شود. نمونه‌ها سپس در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. خشک کردن نمونه‌ها در دمای محیط (25°C) و به مدت ۲۴ ساعت انجام گردید. نمونه‌های بدون تیمار به عنوان شاهد در نظر گرفته شدند.

آزمون فعالیت ضدباکتریایی: ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی به روش اندازه‌گیری هاله عدم رشد انجام شد. ابتدا سویه‌های باکتریایی به منظور فعال‌سازی، روی محیط کشت بلاد آگار کشت داده شدند. سپس سوسپانسیون باکتری‌ها با روش کشت چمنی روی پلیت‌های حاوی محیط کشت مولر- هیتون آگار منتقل گردید. قطعات کاغذ شاهد و کاغذهای اصلاح‌شده با ابعاد $1/5 \times 1/5 \text{ cm}$ ، به همراه محلول نانوذرات نقره به عنوان کنترل مثبت، پس از ۱۵ min روی پلیت‌های مجزا قرار داده شدند. پلیت‌ها در دمای 37°C به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور نگهداری شدند. در پایان، قطر هاله عدم رشد باکتری‌ها با خط‌کش اندازه‌گیری و ثبت گردید. تمامی آزمون‌ها در سه تکرار مستقل انجام شد.

ارزیابی خواص نوری و مکانیکی کاغذ: ماتی و درجه روشنی نمونه‌ها به ترتیب مطابق با استانداردهای ISO 2471 و ISO 2470-1 اندازه‌گیری گردید. آزمون‌های مقاومت در برابر کشش و مقاومت در برابر پاره شدن به ترتیب بر اساس استانداردهای ISO 1924-2 و ISO 1974 انجام شدند. تمامی آزمون‌ها در سه تکرار انجام شدند.

طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Visible): به منظور تأیید تشکیل نانوذرات نقره، طیف‌سنجی UV-Visible برای محلول‌های تهیه‌شده با هر دو عامل کاهنده (تری‌سدیم‌سیترات و سدیم بوروهیدرید) انجام شد. این آزمون با استفاده از اسپکتروفتومتر مدل PG T92+ در محدوده طول‌موج nm ۲۰۰ تا ۷۰۰ انجام شد.

تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM): به منظور بررسی حضور نانوذرات نقره بر سطح الیاف و الگوی ظاهری پراکنش آن‌ها روی کاغذ اصلاح‌شده، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه FE-SEM مدل TESCAN MIRA ساخت کشور چک تهیه شد.

تجزیه و تحلیل آماری: تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS انجام شد. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل انجام گرفت. برای بررسی خواص نوری و مکانیکی از آزمون آنالیز واریانس یک‌طرفه (One-way ANOVA) در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. برای بررسی خواص ضدباکتریایی از نرم‌افزار MSTATC و آزمون فاکتوریل استفاده گردید. مقایسه میانگین‌ها در هر دو بخش با آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۱ درصد انجام شد.

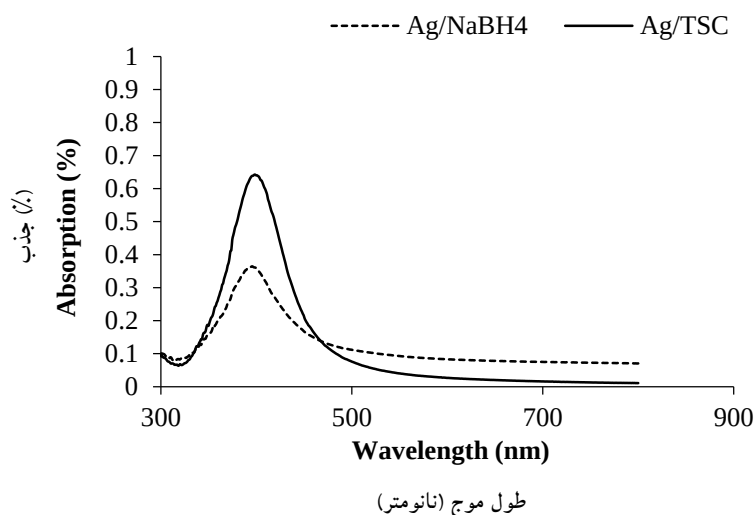
نتایج و بحث

طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی: شکل ۱ طیف جذب فرابنفش - مرئی محلول‌های نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4) و تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC) را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، یک باند جذب مشخص در ناحیه حدود 400 nm مشاهده می‌شود که به تشدید پلاسمون سطحی موضعی^۱ (LSPR) نانوذرات نقره نسبت داده می‌شود. ظهور این باند پلاسمونی، شواهد طیف‌سنجی روشنی از کاهش یون‌های Ag^+ به Ag^0 و تشکیل فاز نانوذره‌ای نقره در هر دو مسیر سنتز فراهم می‌کند. قرارگیری بیشینه جذب در محدوده نزدیک به 400 nm ، با رفتار نوری نانوذرات نقره کروی یا شبه‌کروی با اندازه متوسط حدود ۲۰ تا ۲۲ نانومتر سازگار است؛ زیرا موقعیت و شکل باند LSPR نانوذرات نقره به اندازه، شکل،

1- Localized surface plasmon resonance

می‌کند. مطالعات جدید نیز نشان داده‌اند که تغییرات مکان، شدت و پهنای باند LSPR شاخص مناسبی برای ارزیابی رشد، پایداری و تجمع نانوذرات نقره در محیط کلوئیدی است (۱۴، ۱۵).

توزیع اندازه، فاصله بین‌ذره‌ای و محیط دی‌الکتریک اطراف ذرات وابسته است. در شکل ۱ برای هر دو محلول، پیک جذبی در حدود ۴۰۰ nm مشاهده می‌شود که تشکیل موفق نانوذرات نقره را تأیید



شکل ۱- طیف جذب فرابنفش- مرئی محلول‌های کلوئیدی نانوذرات نقره سنتز شده با استفاده از سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4) و تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC).

Figure 1. UV-visible absorption spectra of colloidal silver nanoparticle solutions synthesized using sodium borohydride (Ag/NaBH_4) and trisodium citrate (Ag/TSC).

نسبت داد. در مقابل، نمونه Ag/NaBH_4 اگرچه پیک مشخصی در همان ناحیه دارد، اما شدت جذب آن کم‌تر است. این کاهش شدت می‌تواند ناشی از تفاوت در غلظت مؤثر نانوذرات پایدار، تفاوت در پوشش سطحی، یا بخشی از تجمع/برهم‌کنش بین‌ذره‌ای پس از تغلیظ محلول از طریق خشک‌کردن انجام‌داده باشد. از آن‌جاکه روش بوروهیدرید با کاهش سریع‌تر Ag^+ همراه است، هسته‌زایی سریع می‌تواند ذرات کوچک‌تری ایجاد کند اما در صورت نبود پایدارکننده قوی یا در مرحله تغلیظ، احتمال افزایش برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای و کاهش یکنواختی کلوئیدی افزایش می‌یابد. چنین تغییراتی معمولاً خود را به صورت کاهش شدت نسبی، افزایش جذب

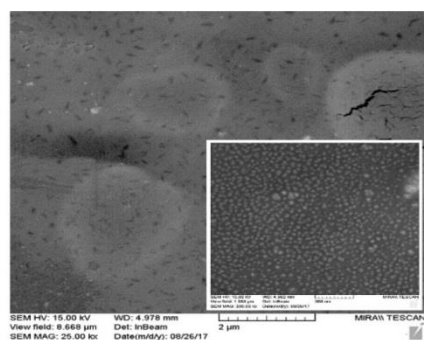
مقایسه شکل و شدت باندهای جذبی نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده با تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC)، دارای پیک پلاسمونی شدیدتر و مشخص‌تر از نمونه سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4) است. بر اساس داده‌های طیف UV-Vis، شدت جذب در ناحیه پیک پلاسمونی برای نمونه Ag/TSC برابر با ۰/۶۴۱۷ در طول موج ۳۹۷/۷۵ نانومتر و برای نمونه Ag/NaBH_4 برابر با ۰/۳۶۴۱ در طول موج ۳۹۵/۸۳ نانومتر است. شدت بیش‌تر پیک در Ag/TSC را می‌توان به جذب نوری قوی‌تر ناشی از تراکم مؤثرتر نانوذرات پایدار در مسیر عبور نور، پایداری کلوئیدی مناسب‌تر یا سهم بیش‌تر ذرات با اندازه و مورفولوژی مؤثر در پاسخ پلاسمونی

زمینه‌ای و تغییر در پهنای باند پلاسمونی نشان می‌دهند. وابستگی شدت LSPR به مقدار ذرات جذب‌کننده نور و وابستگی پهنای باند به تجمع یا افزایش اندازه ذرات در مطالعات اخیر نیز گزارش شده است (۱۶، ۱۷).

از نظر پهنای باند جذب، طیف Ag/TSC پیکی نسبتاً باریک‌تر و متقارن‌تر در ناحیه پلاسمونی نشان می‌دهد، درحالی‌که طیف Ag/NaBH₄ پهن‌شدگی نسبی و دنباله جذبی محسوس‌تری در ناحیه طول‌موج‌های بلندتر دارد. باند باریک‌تر در Ag/TSC معمولاً به توزیع اندازه محدودتر، پایداری سطحی بهتر و کاهش برهم‌کنش‌های تجمعی بین نانوذرات نسبت داده می‌شود. سیترات در این سیستم افزون بر نقش کاهنده ملایم، می‌تواند به‌عنوان عامل پایدارکننده الکترواستاتیکی عمل کند و از نزدیک شدن بیش‌ازحد ذرات جلوگیری نماید. در مقابل، پهن‌شدگی باند در Ag/NaBH₄ می‌تواند نشان‌دهنده توزیع اندازه وسیع‌تر، وجود جمعیت‌های ذره‌ای با محیط‌های سطحی متفاوت، یا درجاتی از تجمع باشد. در منابع، پهن‌شدن باند LSPR و ظهور دنباله جذبی در طول‌موج‌های بالاتر اغلب با افزایش ناهمگنی اندازه، برهم‌کنش پلاسمونی بین ذرات مجاور و تجمع کلوئیدی مرتبط دانسته می‌شود (۱۴، ۱۷)؛ که هر دو روش توانسته‌اند محلول نانوذرات نقره قابل‌استفاده برای اصلاح سطح کاغذ تولید کنند. با این حال، شدت بالاتر و باند نسبتاً باریک‌تر Ag/TSC می‌تواند بیانگر پایداری کلوئیدی مناسب‌تر و پراکنش

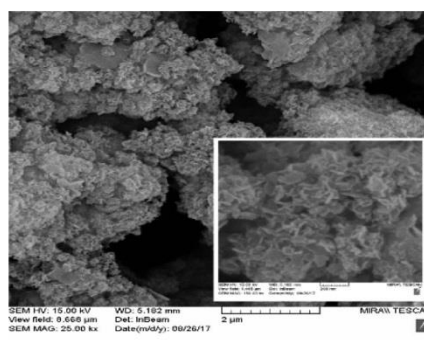
یکنواخت‌تر ذرات در محلول باشد، ویژگی‌ای که برای توزیع همگن نانوذرات بر سطح الیاف و دستیابی به عملکرد ضدباکتری پایدار اهمیت دارد. در مقابل، نمونه Ag/NaBH₄ با وجود تشکیل موفق نانوذرات نقره، به دلیل شدت کم‌تر و پهن‌شدگی بیش‌تر باند، ممکن است از نظر پایداری کلوئیدی یا یکنواختی پراکنش حساس‌تر باشد، به‌ویژه با توجه به این‌که این نمونه برای رسیدن به غلظت نهایی ۹۰ ppm تحت خشک‌کردن انجمادی و بازپراکنش قرارگرفته است. مطالعات جدید درباره پوشش‌های ضدباکتری مبتنی بر نانوذرات نقره نشان می‌دهند که اندازه، شکل، شیمی سطح، پایداری و روش تثبیت نانوذرات بر سطح، مستقیماً بر آزادسازی یون نقره، برهم‌کنش با غشای سلولی و کارایی ضدباکتری اثر می‌گذارند (۶، ۹)؛ بنابراین، بر اساس نتایج شکل‌های ۱ و ۲، هر دو سامانه برای اصلاح ضدباکتری کاغذ مناسب‌اند اما Ag/TSC از دیدگاه پاسخ پلاسمونی و یکنواختی طیفی، نشانه‌های قوی‌تری از پایداری و پراکنش کنترل‌شده نشان می‌دهد، درحالی‌که Ag/NaBH₄ احتمالاً به کنترل دقیق‌تر شرایط بازپراکنش و جلوگیری از تجمع نیاز دارد.

ریزنکارهای میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی:
شکل ۲ ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوذرات نقره سنتز شده و کاغذهای اصلاح‌شده با آن‌ها را نشان می‌دهد.



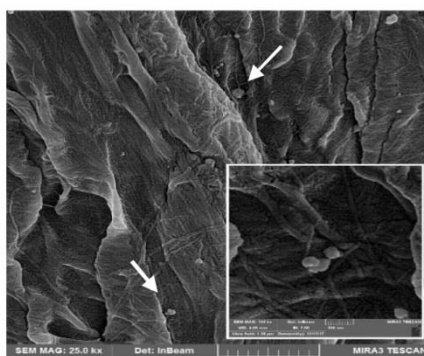
(الف)

(A)



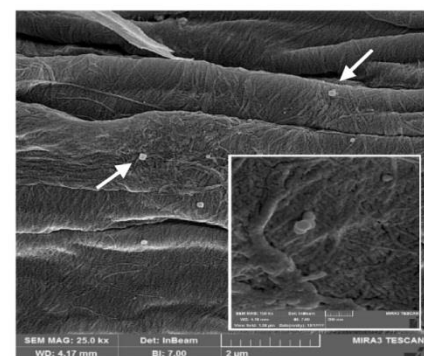
(ب)

(B)



(ج)

(C)



(د)

(D)

شکل ۲- ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مربوط به ریخت‌شناسی نانوذرات نقره و نحوه استقرار آنها بر سطح الیاف کاغذ: (الف) نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4), (ب) نانوذرات نقره سنتز شده با تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC), (ج) سطح کاغذ اصلاح شده با نانوذرات Ag/NaBH_4 و (د) سطح کاغذ اصلاح شده با نانوذرات Ag/TSC .

Figure 2. Field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) micrographs showing the morphology of silver nanoparticles and their deposition pattern on the surface of paper fibers: (a) silver nanoparticles synthesized using sodium borohydride (Ag/NaBH_4); (b) silver nanoparticles synthesized using trisodium citrate (Ag/TSC); (c) surface of paper modified with Ag/NaBH_4 nanoparticles; and (d) surface of paper modified with Ag/TSC nanoparticles.

سازگار است. در این مسیر، قدرت کاهندگی بالای سدیم بوروهیدرید موجب هسته‌زایی سریع و تشکیل تعداد زیادی هسته اولیه می‌شود؛ بنابراین، ذرات نقره عموماً در اندازه‌های کوچک‌تر تشکیل می‌شوند، هرچند در صورت نبود پایدارکننده سطحی کافی یا در مرحله تغلیظ و بازپراکنش، احتمال نزدیکی بین‌ذره‌ای و تجمع ثانویه افزایش می‌یابد (۱۰، ۱۶). شکل ۲ ب نانوذرات نقره سنتز شده با تری‌سدیم سیترات را نشان

همان‌گونه که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود، نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید دارای ابعاد نانومتری، نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید دارای مورفولوژی کروی با اندازه تقریبی حدود ۲۰ نانومتر هستند و تجمعات موضعی محدود هستند. میانگین اندازه ذرات در این نمونه حدود ۲۰ nm گزارش شده است که با رفتار مورد انتظار از Ag^+ به Ag^0 توسط NaBH_4 روش کاهش سریع

می‌دهد. در این نمونه، ذرات با میانگین اندازه حدود ۲۲ nm مشاهده می‌شوند و از نظر اندازه متوسط تفاوت چشمگیری با نمونه Ag/NaBH_4 ندارند، با این حال ماهیت مسیر سنتز در دو سامانه متفاوت است. تری‌سدیم سیترات معمولاً هم‌زمان نقش عامل کاهنده ملایم و پایدارکننده الکترواستاتیکی را ایفا می‌کند و به همین دلیل می‌تواند از رشد کنترل‌نشده و تجمع شدید ذرات جلوگیری کند. این ویژگی برای ایجاد پراکنش پایدارتر نانوذرات در محیط آبی و سپس انتقال یکنواخت‌تر آن‌ها به سطح الیاف سلولزی اهمیت دارد. مطالعات جدید درباره سنتز شیمیایی نانوذرات نقره نشان داده‌اند که نوع عامل کاهنده و پایدارکننده، مستقیماً بر اندازه، توزیع اندازه و پایداری کلئیدی AgNPs اثر می‌گذارد (۱۶). در مطالعه حاضر نیز نزدیکی اندازه میانگین دو نمونه نشان می‌دهد که هر دو مسیر سنتز توانسته‌اند نانوذراتی در محدوده کوچک و مناسب برای کاربرد ضدباکتری تولید کنند اما تفاوت در مکانیسم کاهش و پایدارسازی می‌تواند بر نحوه توزیع نهایی ذرات بر سطح کاغذ اثرگذار باشد.

ریزننگارهای شکل ۲ ج و ۲ د به ترتیب کاغذهای اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 و Ag/TSC را نشان می‌دهند. در هر دو ریزنگار، ساختار لیفی کاغذ به‌خوبی قابل تشخیص است و نانوذرات نقره به‌صورت نقاط روشن بر سطح الیاف و در برخی نواحی مرزی یا شیارهای سطحی الیاف مشاهده می‌شوند. این مشاهده نشان می‌دهد که نانوذرات پس از اصلاح، صرفاً به‌صورت فاز آزاد در محلول باقی نمانده‌اند، بلکه بر سطح بستر سلولزی تثبیت شده‌اند. تثبیت نانوذرات نقره بر الیاف سلولزی معمولاً از طریق برهم‌کنش میان سطح نقره یا پوشش سطحی آن با گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در سلولز، به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل، تسهیل

می‌شود. چنین برهم‌کنش‌هایی پیش‌تر برای الیاف سلولزی و ویسکوز اصلاح‌شده با نانوذرات نقره گزارش شده‌اند و به‌عنوان یکی از عوامل مؤثر در پایداری پوشش نقره بر بسترهای فیبری شناخته می‌شوند (۹). در پژوهش‌های مرتبط، $\text{SEM}/\text{FE}-\text{SEM}$ نیز به‌عنوان روش اصلی برای تأیید تثبیت و پراکنش نانوذرات نقره بر روی کاغذهای سلولزی به‌کار گرفته شده است (۸).

مقایسه کاغذ اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 و Ag/TSC نشان می‌دهد که هر دو تیمار موجب نشان دادن نانوذرات نقره بر سطح الیاف شده‌اند، اما الگوی پراکنش آن‌ها تا حدی متفاوت است. در نمونه اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 ، نقاط روشن نقره‌ای در برخی نواحی به‌صورت تجمعات موضعی یا خوشه‌های محدود دیده می‌شوند که می‌تواند ناشی از انرژی سطحی بالای ذرات کوچک، کاهش سریع و هم‌چنین مرحله خشک‌کردن انجمادی و بازپراکنش پیش از رساندن غلظت به ۹۰ ppm باشد. این موضوع از دیدگاه کاربردی اهمیت دارد، زیرا تجمع شدید نانوذرات می‌تواند سطح فعال در دسترس را کاهش دهد و آزادسازی کنترل‌شده یون Ag^+ را تحت‌تأثیر قرار دهد. در مقابل، در کاغذ اصلاح‌شده با Ag/TSC ، توزیع نقاط روشن بر سطح الیاف یکنواخت‌تر به‌نظر می‌رسد که می‌تواند با نقش پایدارکننده سیترات و کاهش احتمال تجمع کلئیدی مرتبط باشد. گزارش‌های اخیر درباره الیاف سلولزی/ویسکوز حاوی AgNPs نیز نشان داده‌اند که پراکنش یکنواخت‌تر نانوذرات روی سطح الیاف، ضمن کاهش تجمع، می‌تواند سطح تماس مؤثر نقره با محیط میکروبی را افزایش دهد و در نتیجه برای عملکرد ضدباکتری مطلوب‌تر باشد (۸، ۹).

از منظر ارتباط نتایج $\text{FE}-\text{SEM}$ با داده‌های طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، نزدیکی اندازه میانگین

کاغذهای سلولزی اصلاح شده با نانوذرات نقره، پراکنش مناسب AgNPs روی بستر فیبری با کاهش قابل توجه جمعیت باکتریایی و بهبود قابلیت حذف یا غیرفعال سازی میکروارگانیسم ها مرتبط گزارش شده است (۸).

براین اساس، نتایج FE-SEM شکل ۲ نشان می دهد که هر دو روش سنتز برای تولید نانوذرات نقره قابل استفاده در اصلاح ضدباکتری کاغذ موفق بوده اند. با وجود این، از منظر مورفولوژی و پراکنش سطحی، سامانه Ag/TSC نشانه هایی از توزیع یکنواخت تر و پایداری بهتر بر سطح الیاف نشان می دهد، درحالی که سامانه Ag/NaBH₄ به دلیل کاهش سریع و مرحله تغلیظ پس از سنتز، مستعد تجمعات موضعی بیش تری است؛ بنابراین، اگر هدف دستیابی به پوشش یکنواخت تر و پایداری نانوذرات نقره بر سطح کاغذ باشد، مسیر سنتز با تری سدیم سیترات می تواند مزیت نسبی داشته باشد، اما اگر هدف تولید ذرات کوچک تر با هسته زایی سریع باشد، مسیر سدیم بوروهیدرید نیز گزینه ای مؤثر است، مشروط بر آن که شرایط پایداری سازی، تغلیظ و بازپراکنش به دقت کنترل شود. در مجموع، حضور نانوذرات نقره بر سطح الیاف در شکل های ۲ ج و ۲ د، همراه با اندازه نانومتری مشاهده شده در شکل های ۲ الف و ۲ ب، شواهد ساختاری کافی برای موفقیت اصلاح کاغذ با AgNPs و ایجاد بستر مناسب برای بروز خاصیت ضدباکتری فراهم می کند.

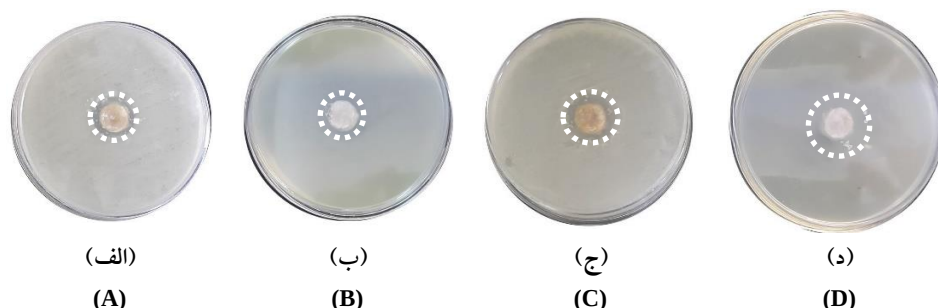
فعالیت ضدباکتریایی محلول های نانوذرات نقره و کاغذهای اصلاح شده: نتایج آزمون انتشار در آگار نشان داد که محلول های نانوذرات نقره سنتز شده با هر دو مسیر کاهش شیمیایی، یعنی سدیم بوروهیدرید و تری سدیم سیترات، دارای فعالیت ضدباکتریایی آشکار در مقابل هر چهار سویه مورد بررسی بودند. همان گونه که در شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود،

نانوذرات در دو روش سنتز، یعنی حدود ۲۰ nm برای Ag/NaBH₄ و حدود ۲۲ nm برای Ag/TSC، با مشاهده پیک پلاسمونی در محدوده نزدیک به ۴۰۰ nm سازگار است. در نانوذرات نقره، باند تشدید پلاسمون سطحی موضعی معمولاً به تشکیل ذرات فلزی در مقیاس نانومتری و به ویژه ذرات کروی یا شبه کروی نسبت داده می شود؛ بنابراین، نتایج FE-SEM و UV-Vis از یکدیگر پشتیبانی می کنند. طیف UV-Vis تشکیل فاز نانوذره ای نقره را در محیط کلئیدی نشان می دهد، درحالی که تصاویر FE-SEM حضور فیزیکی، اندازه تقریبی و نحوه توزیع نانوذرات را در حالت خشک و پس از اصلاح سطح کاغذ تأیید می کنند. درعین حال، تفاوت در شدت و پهنای باند پلاسمونی که معمولاً با تفاوت در پایداری کلئیدی و تجمع ذرات مرتبط است، می تواند با تفاوت مشاهده شده در الگوی پراکنش سطحی نانوذرات روی کاغذهای اصلاح شده تفسیر شود.

از نظر عملکرد ضدباکتری، حضور نانوذرات نقره با اندازه حدود ۲۰-۲۲ nm بر سطح الیاف کاغذ از چند جهت حائز اهمیت است. نخست، ابعاد کوچک نانوذرات موجب افزایش نسبت سطح به حجم و در نتیجه افزایش سطح فعال در تماس با محیط میکروبی می شود. دوم، تثبیت نانوذرات بر سطح الیاف امکان تماس مستقیم تر میان کاغذ اصلاح شده و سلول های باکتریایی را فراهم می کند. سوم، پراکنش مناسب ذرات می تواند آزادسازی مؤثرتر یون های Ag⁺ و برهم کنش آن ها با غشای سلولی، پروتئین ها و اجزای داخل سلولی باکتری را تسهیل کند. مروره های جدید درباره پوشش های ضدباکتری مبتنی بر نانوذرات نقره نشان می دهند که اندازه، شیمی سطح، پراکنش و پایداری نانوذرات از عوامل تعیین کننده در کارایی ضدباکتری این پوشش ها هستند (۳) همچنین در

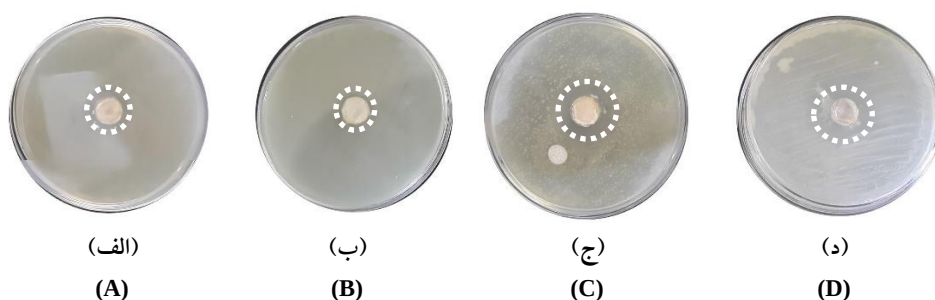
Pseudomonas aeruginosa، *Escherichia coli*،
Staphylococcus aureus و *Staphylococcus epidermidis* است.

تشکیل هاله‌های شفاف عدم رشد در اطراف محلول‌های $Ag/NaBH_4$ و Ag/TSC بیانگر آزادسازی مؤثر گونه‌های فعال نقره و مهار رشد باکتری‌های



شکل ۳- ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی محلول کلونیدی نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید ($Ag/NaBH_4$) بر اساس تشکیل هاله عدم رشد در برابر سویه‌های باکتریایی مختلف: الف) *Escherichia coli*؛ ب) *Pseudomonas aeruginosa*؛ ج) *Staphylococcus aureus* و د) *Staphylococcus epidermidis*

Figure 3. Evaluation of the antibacterial activity of the colloidal silver nanoparticle solution synthesized using sodium borohydride ($Ag/NaBH_4$) based on inhibition-zone formation against different bacterial strains: (a) *Escherichia coli*; (b) *Pseudomonas aeruginosa*; (c) *Staphylococcus aureus*; and (d) *Staphylococcus epidermidis*.

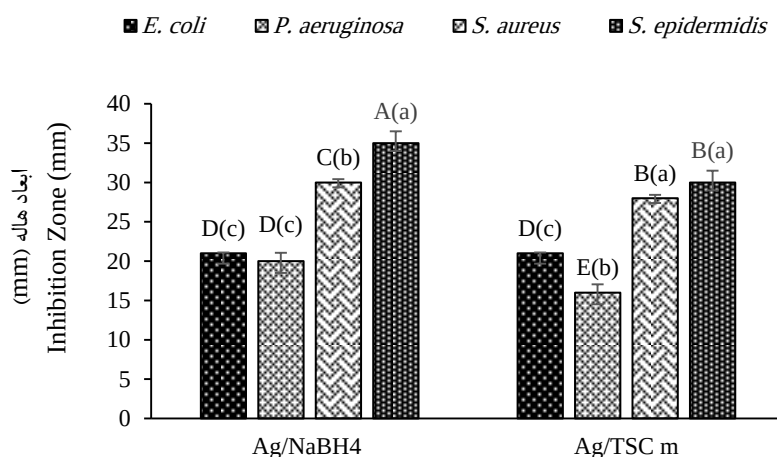


شکل ۴- ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی محلول کلونیدی نانوذرات نقره سنتز شده با تری سدیم سیترات (Ag/TSC) بر اساس تشکیل هاله عدم رشد در برابر سویه‌های باکتریایی مختلف: الف) *Escherichia coli*؛ ب) *Pseudomonas aeruginosa*؛ ج) *Staphylococcus aureus* و د) *Staphylococcus epidermidis*

Figure 4. Evaluation of the antibacterial activity of the colloidal silver nanoparticle solution synthesized using trisodium citrate (Ag/TSC) based on inhibition-zone formation against different bacterial strains: (A) *Escherichia coli*, (B) *Pseudomonas aeruginosa*, (C) *Staphylococcus aureus* and (D) *Staphylococcus epidermidis*.

بنابراین، پاسخ ضدباکتریایی نانوذرات نقره نه تنها به حضور AgNPs، بلکه به روش سنتز و نوع سویه باکتریایی نیز وابسته است. این نتیجه با گزارش‌های خاتون و همکاران (۲۰۲۳) و مارینسکو و همکاران (۲۰۲۲) هم‌خوانی دارد که نشان می‌دهند فعالیت ضدباکتریایی نانوذرات نقره به شدت تحت تأثیر مسیر سنتز، اندازه، مورفولوژی، پایداری کلونیدی و ویژگی‌های سطحی ذرات قرار می‌گیرد (۷، ۱۰).

داده‌های کمی شکل ۵ نیز این مشاهده را تأیید می‌کند، به طوری که قطر هاله عدم رشد در تیمار $Ag/NaBH_4$ برای *E. coli*، *P. aeruginosa* و *S. aureus* به ترتیب ۲۱، ۲۰، ۳۰ و ۳۵ و در تیمار Ag/TSC به ترتیب ۲۱، ۱۶، ۲۸ و ۳۰ گزارش شد. بر اساس حروف آماری درج شده در شکل ۵، اثر نوع تیمار، نوع باکتری و برهم‌کنش آن‌ها در سطح احتمال ۱٪ معنی دار بود؛



شکل ۵- تأثیر محلول‌های کلوئیدی نانوذرات نقره بر مهار رشد سویه‌های باکتریایی مختلف.

حروف بزرگ بیانگر اختلاف معنی‌دار ناشی از اثر متقابل تیمار و نوع باکتری و حروف کوچک نشان‌دهنده اختلاف معنی‌دار بین تیمارها بر اساس آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح احتمال ۱ درصد هستند.

Figure 5. Effect of colloidal silver nanoparticle solutions on the inhibition of different bacterial strains. Uppercase letters indicate significant differences resulting from the interaction between treatment and bacterial strain, whereas lowercase letters indicate significant differences among treatments according to Duncan's multiple range test at the 1% probability level.

S. aureus می‌تواند ناشی از واکنش‌پذیری سطحی بالاتر و دسترسی زیستی بیشتر گونه‌های فعال نقره باشد. مطالعات خاتون و همکاران (۲۰۲۳) نیز نشان داده‌اند که نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید می‌توانند فعالیت ضد میکروبی قابل توجهی ایجاد کنند (۱۰). مارینسکو و همکاران (۲۰۲۲) نیز تأکید کرده‌اند که تفاوت‌های ناشی از روش سنتز، از طریق کنترل اندازه، شکل و تجمع ذرات، مستقیماً بر پاسخ ضدباکتریایی AgNPs اثر می‌گذارد (۷).

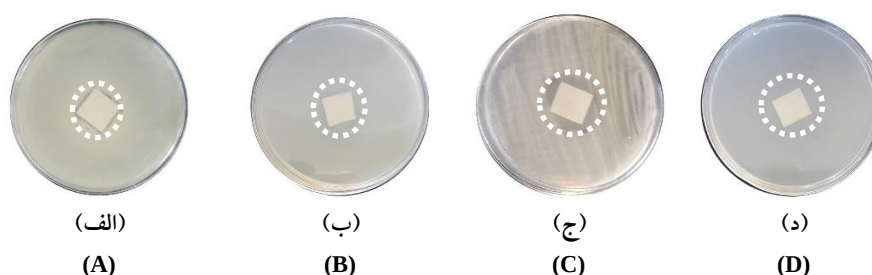
الگوی حساسیت باکتری‌ها در شکل ۵ نشان داد که بیش‌ترین پاسخ مهاری مربوط به *S. epidermidis* و کم‌ترین پاسخ مربوط به *P. aeruginosa* است. این روند نشان می‌دهد که پاسخ ضدباکتریایی AgNPs صرفاً تابع طبقه‌بندی گرم‌مثبت یا گرم‌منفی نیست، بلکه ویژگی‌های اختصاصی گونه، از جمله ترکیب دیواره سلولی، نفوذپذیری غشا، توانایی سازگاری تنشی و ظرفیت تشکیل بیوفilm، در تعیین شدت پاسخ نقش دارند. مقاومت نسبی بیش‌تر

برتری نسبی سامانه Ag/NaBH₄ نسبت به Ag/TSC، به‌ویژه در برابر باکتری‌های گرم‌مثبت را می‌توان با نتایج UV-Vis و FE-SEM ارتباط داد. در بخش طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، هر دو نمونه باند تشدید پلاسمون سطحی مشخصی در محدوده حدود ۴۰۰ nm نشان دادند که بیانگر تشکیل موفق نانوذرات نقره بود. با این حال، تفاوت در شدت و پهنای باند جذبی نشان داد که وضعیت پراکنش، پایداری و برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای در دو سامانه یکسان نیست. از سوی دیگر، تصاویر FE-SEM نشان دادند که میانگین اندازه نانوذرات سنتز شده با Ag/NaBH₄ حدود ۲۰ nm و با Ag/TSC حدود ۲۲ nm است. هرچند این اختلاف اندازه اندک است، اما ذرات کوچک‌تر معمولاً به دلیل سطح ویژه بالاتر، تماس مؤثرتر با دیواره سلولی و امکان آزادسازی بیش‌تر یون Ag⁺، فعالیت زیستی قوی‌تری نشان می‌دهند؛ بنابراین، قطر بزرگ‌تر هاله‌های عدم رشد در تیمار Ag/NaBH₄، به‌ویژه برای *S. epidermidis* و

بالاتری نسبت به برخی سویه‌های دیگر نیاز دارد (۱۸).

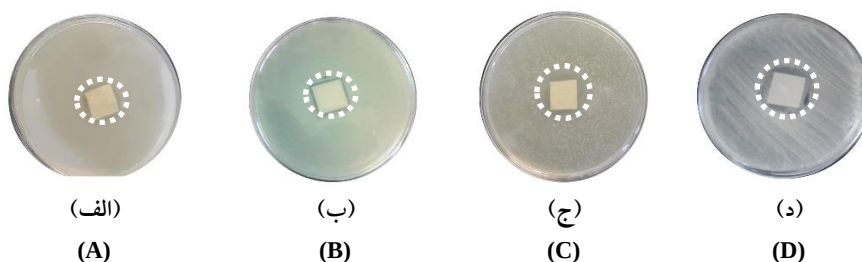
پس از انتقال نانوذرات به بستر سلولزی، کاغذهای اصلاح‌شده نیز فعالیت ضدباکتریایی قابل‌توجهی نشان دادند. همان‌گونه که در شکل‌های ۶ و ۷ مشاهده می‌شود، در اطراف کاغذهای اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 و Ag/TSC هاله‌های عدم رشد تشکیل شد، درحالی‌که کاغذ شاهد فاقد اثر مهارتی قابل‌توجه بود.

P. aeruginosa را می‌توان به ساختار پیچیده غشای خارجی، سامانه‌های دفع ترکیبات ضد میکروبی و توان بالای این باکتری در تشکیل بیوفilm نسبت داد. در مقابل، استافیلوکوک‌ها در این مطالعه حساسیت بیشتری نشان دادند، به‌طوری‌که *S. epidermidis* بزرگ‌ترین قطر هاله عدم رشد را در هر دو محلول ایجاد کرد. این یافته با گزارش یاکوپ و همکاران (۲۰۲۴) همسو است که نشان دادند مهار کامل *P. aeruginosa* توسط AgNPs به غلظت‌های



شکل ۶- ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی کاغذ اصلاح‌شده با نانوذرات نقره سنتز شده با سدیم بوروهیدرید (Ag/NaBH_4) بر اساس تشکیل هاله عدم رشد در برابر سویه‌های باکتریایی مختلف: (الف) *Escherichia coli*، (ب) *Pseudomonas aeruginosa*، (ج) *Staphylococcus aureus* و (د) *Staphylococcus epidermidis*.

Figure 6. Evaluation of the antibacterial activity of paper modified with silver nanoparticles synthesized using sodium borohydride (Ag/NaBH_4) based on inhibition-zone formation against different bacterial strains: (A) *Escherichia coli*, (B) *Pseudomonas aeruginosa*, (C) *Staphylococcus aureus* and (D) *Staphylococcus epidermidis*.



شکل ۷- ارزیابی فعالیت ضدباکتریایی کاغذ اصلاح‌شده با نانوذرات نقره سنتز شده با تری‌سدیم سیترات (Ag/TSC) بر اساس تشکیل هاله عدم رشد در برابر سویه‌های باکتریایی مختلف: (الف) *Escherichia coli*، (ب) *Pseudomonas aeruginosa*، (ج) *Staphylococcus aureus* و (د) *Staphylococcus epidermidis*.

Figure 7. Evaluation of the antibacterial activity of paper modified with silver nanoparticles synthesized using trisodium citrate (Ag/TSC) based on inhibition-zone formation against different bacterial strains: (A) *Escherichia coli*, (B) *Pseudomonas aeruginosa*, (C) *Staphylococcus aureus* and (D) *Staphylococcus epidermidis*.

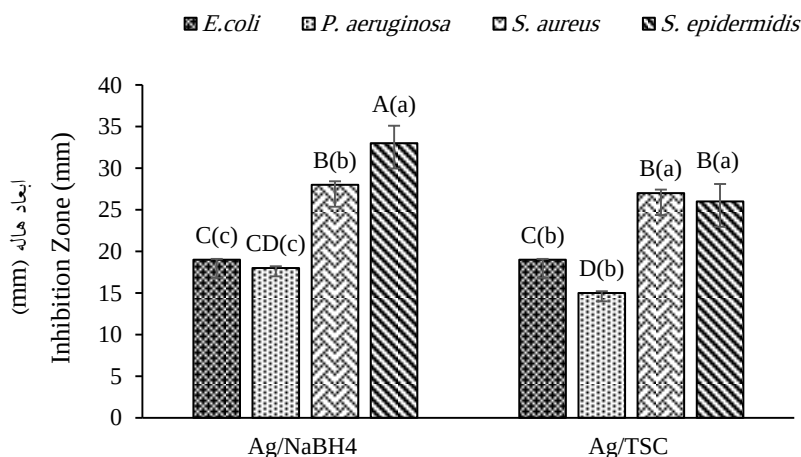
S. epidermidis به ترتیب ۱۹، ۱۸، ۲۸ و ۳۳ و در کاغذ اصلاح‌شده با Ag/TSC به ترتیب ۱۹، ۱۵، ۲۷ و ۲۶ بود؛ بنابراین، تثبیت نانوذرات نقره بر

نتایج کمی شکل ۸ نشان داد که قطر هاله عدم رشد در کاغذ اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 برای *E. coli*، *P. aeruginosa*، *S. aureus* و

تثبیت شده در محیط مرطوب اطراف نمونه. یونهای Ag^+ می توانند با گروه های تیولی پروتئین ها واکنش دهند، تمامیت غشای سلولی را مختل کنند، تولید گونه های فعال اکسیژن را افزایش دهند و در نهایت به آسیب DNA و توقف رشد سلولی منجر شوند. از سوی دیگر، نانوذرات نقره تثبیت شده بر سطح الیاف می توانند به عنوان مخزن موضعی نقره عمل کرده و رهایش کنترل شده تری نسبت به محلول آزاد فراهم کنند. این موضوع برای کاربردهای بسته بندی، کاغذهای بهداشتی، فیلترهای سلولزی و سطوح ضدبakterی اهمیت دارد زیرا در چنین کاربردهایی پایداری عملکرد، کاهش مهاجرت ناخواسته ذرات و حفظ اثر ضدبakterی در تماس با رطوبت یا بار میکروبی اهمیت اساسی دارد. ریهان و همکاران (۲۰۲۴) نیز نشان دادند که الیاف سلولزی/ویسکوز حاوی نانوذرات نقره از طریق آزادسازی Ag^+ ، برهم کنش الکترواستاتیکی با غشای میکروبی و تولید ROS، فعالیت ضد میکروبی مؤثری ایجاد می کنند (۹).

سطح الیاف کاغذ موجب انتقال مؤثر خاصیت ضدبakterیایی به بستر سلولزی شد، هرچند در مقایسه با محلول آزاد نانوذرات، قطر هاله ها اندکی کاهش یافت. این کاهش قابل انتظار است، زیرا در حالت محلول، نانوذرات و یونهای Ag^+ آزادی انتشار بیشتری در محیط آگار دارند، درحالی که در کاغذ اصلاح شده بخشی از نانوذرات بر سطح یا درون ساختار متخلخل الیاف تثبیت شده و انتشار آنها محدودتر است. باین حال، باقی ماندن هاله های مهاری قابل توجه نشان می دهد که سامانه کاغذ-نقره همچنان قادر به آزادسازی مؤثر گونه های فعال و ایجاد تماس ضدبakterیایی با محیط اطراف است. چین و همکاران (۲۰۲۱) نیز نشان دادند که پراکنش مناسب نانوذرات نقره بر سطح کاغذ سلولزی می تواند کاهش معنی دار بکتری ها را به دنبال داشته باشد (۸).

فعالیت ضدبakterیایی کاغذهای اصلاح شده را می توان به دو سازوکار مکمل نسبت داد. نخست، تماس مستقیم بکتری ها با سطح الیاف پوشش یافته با نانوذرات نقره و دوم، آزادسازی تدریجی یونهای Ag^+ از نانوذرات



شکل ۸- اثر به کارگیری نانوذرات نقره در اصلاح کاغذ بر کاهش رشد سویه های بکتریایی مختلف.

حروف بزرگ بیانگر اختلاف معنی دار مربوط به اثر متقابل نوع تیمار و نوع بکتری و حروف کوچک نشان دهنده

اختلاف معنی دار بین تیمارها بر اساس آزمون چنددامنه ای دانکن در سطح معنی داری ۰/۰۱ هستند.

Figure 8. Effect of silver nanoparticle-based paper modification on the reduction of growth of different bacterial strains. Uppercase letters indicate significant differences associated with the interaction between treatment type and bacterial strain, whereas lowercase letters indicate significant differences among treatments according to Duncan's multiple range test at the 0.01 significance level.

Staphylococcus aureus گزارش کردند که با نتایج مشابه در پژوهش حاضر مطابقت دارد (۲۴). در مجموع، نتایج شکل‌های ۳ تا ۸ نشان می‌دهد که نانوذرات نقره سنتز شده با هر دو روش Ag/NaBH_4 و Ag/TSC توانستند رشد باکتری‌های گرم‌منفی و گرم‌مثبت را به‌طور معنی‌داری مهار کنند، اما سامانه Ag/NaBH_4 در اغلب موارد اثر قوی‌تری نشان داد. پیوند نتایج ضدباکتریایی با داده‌های UV-Vis و FE-SEM بیانگر آن است که تشکیل موفق نانوذرات نقره، اندازه نانومتری کوچک، تثبیت آن‌ها بر سطح الیاف و قابلیت آزادسازی گونه‌های فعال نقره، عوامل کلیدی در ایجاد خاصیت ضدباکتری در کاغذهای اصلاح‌شده هستند. از این‌رو، اصلاح کاغذ با AgNPs به‌ویژه نانوذرات سنتز شده با سدیم بوروهیدرید، می‌تواند راهبردی مؤثر برای توسعه کاغذهای عملکردی با قابلیت ضدباکتریایی باشد. با این‌حال، انتخاب نهایی بین دو روش سنتز باید بر اساس توازن میان شدت فعالیت ضدباکتریایی، یکنواختی پراکنش، پایداری کلونیدی، امکان مقیاس‌پذیری و الزامات ایمنی کاربرد نهایی انجام گیرد.

ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای اصلاح‌شده با نانوذرات نقره: نتایج تجزیه واریانس نشان داد که اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ در سطح اطمینان ۹۹٪ اثر معنی‌دار داشته است. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات نقره صرفاً باعث ایجاد خاصیت ضدباکتریایی نشده، بلکه ساختار نوری و رفتار مکانیکی شبکه الیاف را نیز تحت تأثیر قرار داده است. چنین اثری با ماهیت چندگانه نانوذرات فلزی سازگار است، زیرا نانوذرات نقره از یک سو به دلیل تشدید پلاسمون سطحی موضعی، جذب و پراکندگی نور را تغییر می‌دهند و از سوی دیگر، به‌واسطه استقرار بر

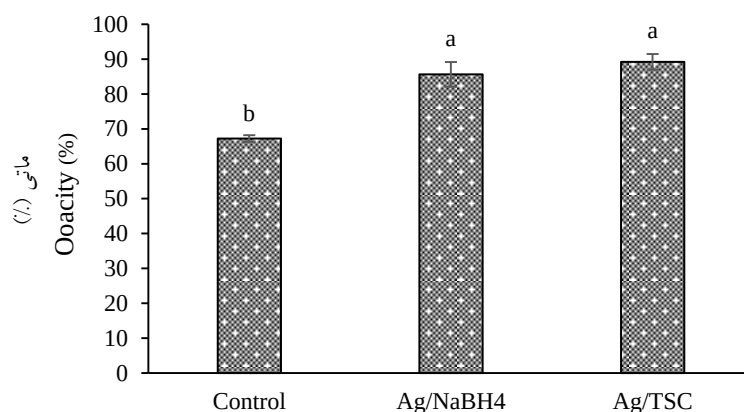
مقایسه نتایج شکل ۸ با تصاویر FE-SEM نشان می‌دهد که توزیع نانوذرات بر سطح الیاف نقش مهمی در عملکرد ضدباکتری کاغذهای اصلاح‌شده داشته است. تصاویر FE-SEM نشان دادند که نانوذرات نقره پس از اصلاح، روی سطح الیاف و در امتداد شیارها و نواحی ناهموار سطحی تثبیت شده‌اند. چنین جای‌گیری سطحی می‌تواند سطح تماس میان نانوذرات و سلول‌های باکتریایی را افزایش دهد و مسیر آزادسازی یون‌های نقره را کوتاه‌تر کند. در عین حال، نتایج نشان داد که کاغذ اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 در بیش‌تر سویه‌ها هاله‌های بزرگ‌تری نسبت به Ag/TSC ایجاد کرد. بیش‌ترین مقدار، یعنی ۳۳ mm برای *S. epidermidis* در کاغذ Ag/NaBH_4 و کم‌ترین مقدار، یعنی ۱۵ mm برای *P. aeruginosa* در کاغذ Ag/TSC گزارش شد. این روند نشان می‌دهد که مزیت نسبی Ag/NaBH_4 مشاهده‌شده در محلول، پس از تثبیت روی کاغذ نیز تا حد زیادی حفظ شده است. با وجود این، Ag/TSC نیز در تمامی سویه‌ها اثر مهاری قابل مشاهده ایجاد کرد و از نظر کاربردی یک مسیر مناسب برای تولید کاغذ ضدباکتری محسوب می‌شود، به‌ویژه در مواردی که پایداری کلونیدی و کنترل تجمع ذرات اهمیت بیش‌تری دارد. افرا و همکاران (۲۰۱۵) گزارش کردند که افزودن نانوذرات نقره به کاغذ در غلظت ۲۵ ppm موجب کاهش حدود ۶۳٪ رشد *E. coli* شد و با افزایش غلظت، اثر ضدباکتریایی بیش‌تری مشاهده گردید. این یافته‌ها با نتایج مطالعه حاضر مبنی بر حفظ خاصیت ضدباکتریایی پس از تثبیت نانوذرات روی کاغذ همخوانی دارد (۲۳).

یزدانی آق‌مشهدی و همکاران (۲۰۱۷) نیز با بررسی نانوذرات نقره با اندازه میانگین حدود ۵۰ nm در غلظت‌های ۲۵ تا ۱۰۰ ppm، افزایش معناداری در خاصیت ضدباکتریایی کاغذ در برابر *E. coli* و

کاغذ نسبت داد. در کاغذ، ماتی عمدتاً تابعی از توانایی شبکه الیاف در پراکندن و جذب نور است و این رفتار به اختلاف ضریب شکست میان فازهای مختلف، تخلخل، ناهمگنی سطحی و حضور ذرات معدنی یا فلزی بستگی دارد. استقرار نانوذرات نقره بر سطح الیاف، همان‌گونه که در تصاویر FE-SEM مشاهده شد، می‌تواند تعداد مراکز پراکننده نور را افزایش دهد و از عبور مستقیم نور از میان شبکه الیاف جلوگیری کند. افزون بر این، نانوذرات نقره به دلیل پاسخ پلاسمونی خود در ناحیه مرئی، به‌ویژه در محدوده آبی-بنفش طیف، سهمی در جذب نور دارند و همین موضوع می‌تواند به افزایش ماتی ظاهری کاغذ کمک کند. مطالعات مربوط به‌ظاهر و ویژگی‌های نوری کاغذ نیز نشان داده‌اند که ماتی و روشنی کاغذ به‌شدت به پراکندگی، جذب نور و ترکیب شیمیایی/ساختاری شبکه الیاف وابسته‌اند (۱۸).

سطح الیاف، می‌توانند بر پیوندهای بین‌لیفی، تماس الیاف و انتقال تنش در شبکه کاغذ اثر بگذارند. در مطالعه حاضر، نتایج UV-Vis تشکیل نانوذرات نقره با باند جذبی مشخص در ناحیه حدود ۴۰۰ nm را تأیید کرد و تصاویر FE-SEM نیز حضور نانوذرات بر سطح الیاف کاغذ را نشان داد؛ بنابراین، تغییرات مشاهده‌شده در ماتی، روشنی و مقاومت‌های مکانیکی را می‌توان پیامد مستقیم حضور و توزیع AgNPs در ساختار سطحی کاغذ دانست.

مطابق شکل ۹، اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره موجب افزایش معنی‌دار ماتی کاغذ شد، به‌گونه‌ای که کم‌ترین مقدار ماتی مربوط به کاغذ شاهد بود. کاغذهای اصلاح‌شده با Ag/NaBH_4 و Ag/TSC از نظر آماری در یک گروه قرار گرفتند و اختلاف معنی‌داری میان آن‌ها مشاهده نشد. افزایش ماتی را می‌توان به افزایش پراکندگی و جذب نور در ساختار



شکل ۹- اثر اصلاح سطحی کاغذ با نانوذرات نقره سنتز شده از مسیرهای مختلف کاهش شیمیایی بر ماتی کاغذ.

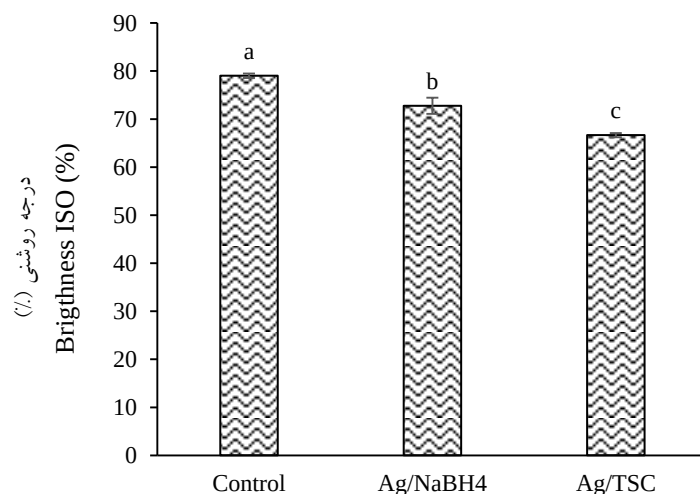
Figure 9. Effect of surface modification of paper with silver nanoparticles synthesized via different chemical reduction routes on paper opacity.

با Ag/TSC بود. کاهش روشنی در هر دو تیمار Ag/TSC و Ag/NaBH_4 از نظر آماری معنی‌دار بود و نمونه‌ها در گروه‌های آماری متفاوت قرار گرفتند. این کاهش را می‌توان به رنگ ذاتی محلول‌های

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره موجب کاهش معنی‌دار درجه روشنی شد، به‌طوری‌که بیشترین مقدار روشنی مربوط به کاغذ شاهد و کم‌ترین مقدار آن مربوط به کاغذ اصلاح‌شده

جذب را در این ناحیه افزایش دهد یا رنگ زمینه را به سمت زرد/قهوه‌ای سوق دهد، سبب افت روشنی می‌شود. نانوذرات نقره به دلیل باند پلاسمونی مشخص در حدود ۴۰۰ nm، مستقیماً می‌توانند بر بازتاب نوری در ناحیه آبی اثر بگذارند و کاهش روشنی را تشدید کنند. گزارش‌های جدید درباره نانوذرات نقره نیز نشان می‌دهند که ویژگی‌های نوری AgNPs به روش سنتز، اندازه، شکل و محیط دی‌الکتریک اطراف ذرات وابسته است (۶).

نانوذرات نقره، جذب پلاسمونی AgNPs و ایجاد ته‌رنگ زرد تا زرد تیره در سطح کاغذ نسبت داد. در بخش سنتز نیز تغییر رنگ محلول‌ها به زرد کم‌رنگ، زرد پررنگ و در مورد نمونه تغلیظ‌شده Ag/NaBH_4 به زرد تیره گزارش شد؛ بنابراین، انتقال این ذرات به بستر سلولزی می‌تواند جذب نور در ناحیه مرئی را افزایش داده و بازتاب نوری کاغذ را کاهش دهد. از دیدگاه فیزیک نوری، روشنی کاغذ به بازتاب نور در ناحیه آبی طیف حساس است. در نتیجه، هر عاملی که



شکل ۱۰- اثر اصلاح سطحی کاغذ با نانوذرات نقره سنتز شده از مسیرهای مختلف کاهش شیمیایی بر درجه روشنی کاغذ.

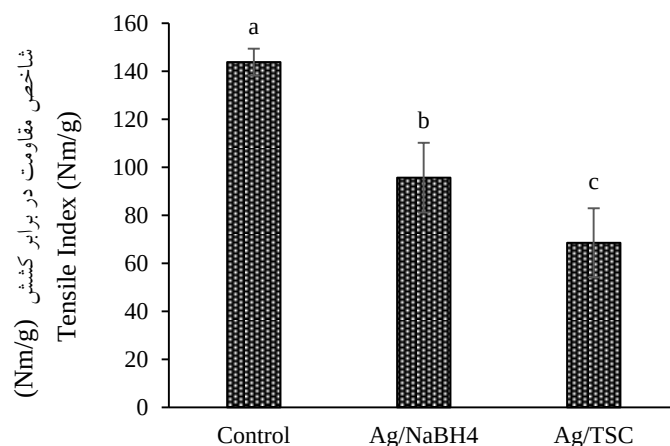
Figure 10. Effect of surface modification of paper with silver nanoparticles synthesized via different chemical reduction routes on paper brightness.

نتیجه افت روشنی را افزایش دهد. از سوی دیگر، در روش سدیم بوروهیدرید، تشکیل سریع ذرات کوچک‌تر و احتمال تجمع موضعی می‌تواند موجب شود بخشی از سطح الیاف کم‌تر پوشش داده شود و کاهش روشنی نسبتاً کم‌تر باشد؛ بنابراین، نتایج شکل ۱۰ نشان‌دهنده یک موازنه مهم در طراحی کاغذهای ضدباکتری است. توزیع و تثبیت مؤثرتر نانوذرات می‌تواند فعالیت ضدباکتریایی و ماتی را بهبود دهد، اما ممکن است با افت روشنی همراه باشد.

کاهش بیش‌تر روشنی در نمونه Ag/TSC نسبت به Ag/NaBH_4 احتمالاً با شدت رنگ، پایداری کلوئیدی و نحوه توزیع سطحی نانوذرات مرتبط است. در روش تری‌سدیم سیترات، سیترات علاوه بر عامل کاهنده، نقش پایدارکننده الکترواستاتیکی نیز دارد و می‌تواند توزیع یکنواخت‌تری از نانوذرات بر سطح الیاف ایجاد کند (۲۲). چنین توزیع یکنواختی، اگرچه از نظر فعالیت ضدباکتریایی و پوشش سطحی مطلوب است، می‌تواند سطح بیش‌تری از الیاف را در معرض رنگ و جذب پلاسمونی نانوذرات قرار دهد و در

اصلاح با نانوذرات نقره می‌تواند ناشی از چند عامل هم‌زمان باشد. نخست، فرایند غوطه‌وری و خشک‌کردن مجدد ممکن است موجب تورم، بازآرایی و بخشی از تضعیف پیوندهای بین‌لیفی شود. دوم، استقرار نانوذرات بر سطح الیاف می‌تواند بخشی از گروه‌های هیدروکسیل فعال سلولز را پوشانده و مانع تشکیل کامل پیوندهای هیدروژنی بین الیاف شود. سوم، تجمعات موضعی یا پوشش‌های ناپیوسته نانوذرات می‌توانند به‌عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کنند و انتقال یکنواخت نیرو در شبکه الیافی را کاهش دهند.

شکل ۱۱ نشان می‌دهد که غوطه‌وری کاغذها در محلول حاوی نانوذرات نقره موجب کاهش شاخص مقاومت در برابر کشش شد. بیش‌ترین مقدار شاخص کشش مربوط به کاغذ شاهد و کم‌ترین مقدار آن مربوط به کاغذ اصلاح‌شده با Ag/TSC بود. همچنین، کاهش شاخص کشش در تیمار Ag/TSC نسبت به Ag/NaBH₄ از نظر آماری معنی‌دار است. شاخص مقاومت کششی یکی از حساس‌ترین شاخص‌های مکانیکی کاغذ نسبت به کیفیت پیوندهای بین‌لیفی، سطح تماس الیاف، تعداد پیوندهای هیدروژنی و یکنواختی شبکه است. کاهش این ویژگی پس از



شکل ۱۱- اثر اصلاح سطحی کاغذ با نانوذرات نقره سنتز شده از مسیرهای مختلف کاهش شیمیایی بر شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذ.

Figure 11. Effect of surface modification of paper with silver nanoparticles synthesized via different chemical reduction routes on the tensile index of paper.

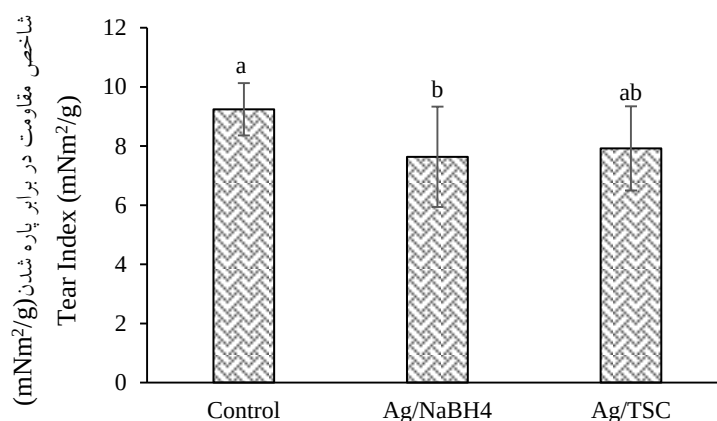
کششی اهمیت دارد، زیرا این ویژگی بیش از مقاومت پارگی به پیوندهای بین‌لیفی وابسته است. مطالعات مرتبط با پوشش‌های سلولزی حاوی نانوذرات نقره نشان داده‌اند که اثر AgNPs بر مقاومت مکانیکی به نوع سامانه اتصال‌دهنده، نحوه تثبیت نانوذرات و ماتریس پلیمری همراه بستگی دارد؛ برای مثال، در پوشش‌های CMC/CNC/AgNPs، وجود شبکه تقویت‌کننده نانوسلولزی توانسته است مقاومت

کاهش بیش‌تر شاخص کشش در تیمار Ag/TSC را می‌توان به پوشش‌دهی یکنواخت‌تر و گسترده‌تر سطح الیاف نسبت داد. اگر نانوذرات سنتز شده با سیترات به دلیل پایداری کلوئیدی بهتر به‌صورت گسترده‌تر روی الیاف پخش شده باشند، احتمال دارد تعداد بیش‌تری از نواحی فعال برای پیوند بین‌لیفی پوشانده شده و سطح تماس مستقیم سلولز-سلولز کاهش یافته باشد. این مسأله به‌ویژه در مقاومت

بین‌لیفی را تضعیف کرده باشد، انتظار می‌رود ویژگی‌هایی مانند کشش بیش‌تر تحت‌تأثیر قرار گیرند اما مقاومت پارگی تا زمانی که طول الیاف و استحکام ذاتی آن‌ها دچار آسیب جدی نشده باشد، ممکن است تغییر معنی‌داری نشان ندهد. در واقع، کاهش محدود پیوندهای بین‌لیفی گاهی می‌تواند انرژی بیرون‌کشیده‌شدن الیاف را تا حدی حفظ کند و مانع افت شدید مقاومت پارگی شود؛ بنابراین، عدم معنی‌داری اثر اصلاح با AgNPs بر شاخص پارگی نشان می‌دهد که فرایند اصلاح، دست‌کم در غلظت ۹۰ ppm و شرایط به‌کاررفته در این پژوهش، آسیب ساختاری شدیدی به الیاف وارد نکرده است.

کششی را افزایش دهد، درحالی‌که در سامانه حاضر که اصلاح عمدتاً از طریق غوطه‌وری در محلول نانوذرات انجام شده، نانوذرات احتمالاً نقش تقویت‌کننده شبکه‌ای نداشته‌اند و بیش‌تر به‌عنوان عامل سطحی ضدباکتری عمل کرده‌اند (۱۹).

نتایج شکل ۱۲ نشان می‌دهد که اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره اثر معنی‌داری بر شاخص مقاومت در برابر پاره‌شدن نداشته است. این رفتار از نظر مکانیک کاغذ قابل تفسیر است، زیرا مقاومت پارگی، برخلاف مقاومت کششی، به‌شدت به طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، انرژی لازم برای بیرون‌کشیده‌شدن الیاف از شبکه و مسیر گسترش ترک وابسته است (۲۰). اگر اصلاح سطحی با نانوذرات نقره عمدتاً پیوندهای



شکل ۱۲- اثر اصلاح سطحی کاغذ با نانوذرات نقره سنتز شده از مسیرهای مختلف کاهش شیمیایی بر شاخص مقاومت در برابر پاره‌شدن کاغذ.

Figure 12. Effect of surface modification of paper with silver nanoparticles synthesized via different chemical reduction routes on the tear index of paper.

شد؛ از طرف دیگر، درجه روشنی و بخشی از مقاومت‌های وابسته به پیوند بین‌لیفی، به‌ویژه کشش، کاهش یافت. این رفتار برای سامانه‌های کاغذی اصلاح‌شده با نانوذرات فلزی قابل‌انتظار است، زیرا همان نانوذراتی که با جذب پلاسمونی و آزادسازی

از منظر ارتباط میان ویژگی‌های نوری، مقاومتی و ضدباکتریایی، نتایج شکل‌های ۹ تا ۱۲ نشان‌دهنده یک موازنه عملکردی مهم در کاغذهای اصلاح‌شده با نانوذرات نقره است. از یک طرف، اصلاح با AgNPs موجب افزایش ماتی و ایجاد خاصیت ضدباکتریایی

یون Ag^+ عملکرد نوری و ضدباکتریایی ایجاد می‌کنند، می‌توانند از نظر فیزیکی و شیمیایی در پیوندهای سلولز-سلولز نیز مداخله کنند. مطابق با یافته‌های رمضانپور و همکاران (۲۰۱۹) و افرا و همکاران (۲۰۱۵)، انتخاب روش سنتز نانوذرات نقره نه تنها بر اندازه ذرات، بلکه بر نحوه پراکنش آن‌ها روی سطح کاغذ و در نتیجه بر تعادل میان عملکرد ضدباکتریایی و حفظ خواص فیزیکی کاغذ اثر مستقیم دارد (۲۳، ۲۵)؛ بنابراین، انتخاب روش سنتز و شرایط اصلاح باید بر اساس کاربرد نهایی انجام گیرد. برای کاربردهایی که ماتی بالا و فعالیت ضدباکتریایی اهمیت بیش‌تری دارد، هر دو تیمار $Ag/NaBH_4$ و Ag/TSC مناسب به نظر می‌رسند؛ اما برای کاربردهایی که روشنی و مقاومت کششی اهمیت بالاتری دارند، باید مقدار نانوذرات، زمان تماس، روش تثبیت، عملیات خشک‌کردن و احتمال استفاده از اتصال‌دهنده‌های زیست‌پایه یا نانوسلولز تقویت‌کننده بهینه‌سازی شود. رمضانپور و همکاران (۲۰۱۹) در مطالعه‌ای بر روی کاغذ کرافت نشان دادند که نانوذرات نقره سنتز شده به روش پلاسما با اندازه میانگین $41/2 \text{ nm}$ ، در غلظت‌های ۲۵ تا 75 ppm موجب کاهش معنادار روشنائی و استحکام کاغذ می‌شوند، درحالی‌که خاصیت ضدباکتریایی حفظ می‌گردد. این نتیجه با یافته‌های مطالعه حاضر درباره تعادل بین عملکرد ضدباکتریایی و خواص نوری/ مکانیکی کاغذ همسو است (۲۵).

درمجموع، نتایج نشان داد که اصلاح کاغذ با نانوذرات نقره سنتز شده به دو روش $Ag/NaBH_4$ و Ag/TSC ، ساختار عملکردی کاغذ را به‌طور معنی‌داری تغییر داده است. افزایش ماتی در هر دو تیمار بیانگر افزایش پراکندگی/جذب نور و حضور مؤثر نانوذرات در شبکه کاغذ است؛ کاهش روشنی، به‌ویژه در تیمار Ag/TSC ، به جذب پلاسمونی و رنگ ذاتی $AgNPs$ نسبت داده می‌شود؛ کاهش

شاخص کشش نیز نشان می‌دهد که اصلاح سطحی می‌تواند بخشی از پیوندهای بین‌لیفی را تضعیف کند. با وجود این، عدم تغییر معنی‌دار شاخص پارگی نشان می‌دهد که ساختار اصلی الیاف و توانایی شبکه در مقاومت در برابر گسترش ترک تا حد زیادی حفظ شده است؛ بنابراین، نانوذرات نقره در غلظت 90 ppm توانسته‌اند کاغذی با عملکرد ضدباکتری و ماتی بالاتر ایجاد کنند، اما برای دستیابی هم‌زمان به عملکرد ضدباکتری، روشنی مطلوب و حفظ مقاومت‌های مکانیکی، بهینه‌سازی فرمولاسیون و روش تثبیت نانوذرات ضروری است.

نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که هر دو مسیر کاهش شیمیایی مبتنی بر سدیم بوروهیدرید و تری‌سدیم سیترات، قابلیت سنتز نانوذرات نقره با پاسخ پلاسمون سطحی مشخص و امکان تثبیت مؤثر بر سطح الیاف کاغذ را دارند و می‌توانند خاصیت ضدباکتریایی معنی‌داری را در کاغذ اصلاح‌شده ایجاد کنند. بااین‌حال، تفاوت در ماهیت عامل کاهنده و پایدارکننده، موجب شکل‌گیری رفتارهای متمایز در ابعاد ذرات، پایداری کلئیدی، الگوی استقرار نانوذرات بر سطح الیاف و در نهایت عملکرد زیستی، نوری و مکانیکی کاغذ شد. سامانه $Ag/NaBH_4$ به‌دلیل تشکیل نانوذرات نسبتاً کوچک‌تر و احتمال آزادسازی مؤثرتر گونه‌های فعال نقره، چه در حالت کلئیدی و چه پس از تثبیت بر ساختار کاغذ، عملکرد ضدباکتریایی قوی‌تری از خود نشان داد. این برتری به‌ویژه در ایجاد هاله‌های عدم رشد بزرگ‌تر و اثرگذاری بیش‌تر بر باکتری‌های گرم‌مثبت قابل مشاهده بود. در مقابل، سامانه Ag/TSC به دلیل نقش هم‌زمان سیترات در فرایند کاهش و پایدارسازی، پاسخ $LSPR$ شدیدتر و توزیع سطحی یکنواخت‌تری از نانوذرات بر بستر لیفی فراهم کرد. با وجود این، پوشش

از منظر کاربردی، هر دو سامانه سنتزی می‌توانند به‌عنوان رویکردهایی قابل‌توجه برای توسعه کاغذهای ضد میکروبی مورد استفاده قرار گیرند. با این حال، در شرایطی که دستیابی به بیشینه کارایی ضدباکتریایی معیار اصلی انتخاب باشد، مسیر Ag/NaBH_4 گزینه مناسب‌تری ارزیابی می‌شود. در مقابل، مسیر Ag/TSC برای کاربردهایی که یکنواختی پوشش، شدت پاسخ پلاسمونی و پایداری پراکنش اهمیت بیشتری دارند، می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. بر این اساس، می‌توان مسیر Ag/NaBH_4 را به‌عنوان مسیر کارآمدتر برای تولید کاغذ ضدباکتریایی پیشنهاد کرد؛ مشروط بر آن‌که در مطالعات آتی، بهینه‌سازی پایداری سامانه، کنترل تجمع نانوذرات، دوام عملکرد ضدباکتریایی، ارزیابی مهاجرت نقره و ملاحظات زیست‌سازگاری و ایمنی مصرف نیز به‌صورت جامع بررسی شوند.

گسترده‌تر نانوذرات در این مسیر با افزایش ماتی، کاهش بیش‌تر درجه روشنی و افت محسوس‌تر شاخص کشتش همراه بود که نشان‌دهنده اثر هم‌زمان اصلاح سطحی بر ویژگی‌های نوری و برهم‌کنش‌های بین‌الیافی کاغذ است.

این نتایج بیانگر آن است که عملکرد نهایی کاغذهای اصلاح‌شده با نانوذرات نقره تنها تابع اندازه ذرات نیست، بلکه از برهم‌کنش پیچیده میان سینتیک سنتز، پایداری کلوئیدی، شیمی سطح، نحوه توزیع نانوذرات بر الیاف و سازوکار آزادسازی یون‌های Ag^+ ناشی می‌شود. هم‌چنین، عدم تغییر معنی‌دار شاخص پارگی نشان می‌دهد که در غلظت و شرایط به‌کاررفته در این پژوهش، اصلاح سطحی کاغذ بیش از آن‌که موجب آسیب جدی به اسکلت اصلی شبکه لیفی شود، عمدتاً بر پیوندهای بین‌الیافی، رفتار سطحی و ویژگی‌های نوری اثرگذار بوده است.

منابع

- Rodrigues, A. S., Batista, J. G. S., Rodrigues, M. Á. V., Thipe, V. C., Minarini, L. A. R., Lopes, P. S., & Lugão, A. B. (2024). Advances in silver nanoparticles: A comprehensive review on their potential as antimicrobial agents and their mechanisms of action elucidated by proteomics. *Frontiers in Microbiology*, 15, 1440065. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2024.1440065>.
- More, P. R., Pandit, S., De Filippis, A., Franci, G., Mijakovic, I., & Galdiero, M. (2023). Silver nanoparticles: Bactericidal and mechanistic approach against drug resistant pathogens. *Microorganisms*, 11(2), 369. <https://doi.org/10.3390/microorganisms11020369>.
- Dube, E., & Okuthe, G. E. (2025). Silver nanoparticle-based antimicrobial coatings: Sustainable strategies for microbial contamination control. *Microbiology Research*, 16(6), 110. <https://doi.org/10.3390/microbiolres16060110>.
- Asharani, P. V., Wu, Y. L., Gong, Z., & Valiyaveetil, S. (2008). Toxicity of silver nanoparticles in zebrafish models. *Nanotechnology*, 19(25), 255102. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/25/255102>.
- Ivask, A., Kurvet, I., Kasemets, K., Blinova, I., Aruoja, V., Suppi, S., & Kahru, A. (2014). Size-dependent toxicity of silver nanoparticles to bacteria, yeast, algae, crustaceans and mammalian cells in vitro. *PLOS ONE*, 9(7), e102324. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0102324>.
- Duman, H., Eker, F., Akdaşçi, E., Witkowska, A. M., Bechelany, M., & Karav, S. (2024). Silver nanoparticles: A comprehensive review of synthesis methods and chemical and physical properties. *Nanomaterials*, 14(18), 1527. <https://doi.org/10.3390/nano14181527>.
- Marinescu, L., Fica, D., Fica, A., Oprea, O., Nicoara, A. I., Vasile, B. S., Boanta, L., Marin, A., Andronescu, E., & Holban, A. (2024). Silver nanoparticles: A comprehensive review of synthesis methods and chemical and physical properties. *Nanomaterials*, 14(18), 1527. <https://doi.org/10.3390/nano14181527>.

- A. M. (2022). Comparative antimicrobial activity of silver nanoparticles obtained by wet chemical reduction and solvothermal methods. *International Journal of Molecular Sciences*. 23(11), 5982. <https://doi.org/10.3390/ijms23115982>.
- 8.Chien, H. W., Tsai, M. Y., Kuo, C. J., & Lin, C. L. (2021). Well-dispersed silver nanoparticles on cellulose filter paper for bacterial removal. *Nanomaterials*. 11(3), 595. <https://doi.org/10.3390/nano11030595>.
- 9.Rehan, M., Mashaly, H. M., Abdel-Aziz, M. S., Abdelhameed, R. M., & Montaser, A. S. (2024). Viscose fibers decorated with silver nanoparticles via an in-situ green route: UV protection, antioxidant activities, antimicrobial properties, and sensing response. *Cellulose*. 31, 5899-5930. <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05856-2>.
- 10.Khatoun, U. T., Velidandi, A., & Nageswara Rao, G. V. S. (2023). Sodium borohydride mediated synthesis of nano-sized silver particles: Their characterization, anti-microbial and cytotoxicity studies. *Materials Chemistry and Physics*. 294, 126997. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126997>.
- 11.Jafarifar, A., Naseri Nasero, M., & Makarem, M. A. (2018). Methods of synthesis of silver nanoparticles and Their applications. Congress on new research ideas in engineering science, technology, electrical & computer science. Pp: 2171-2179.
- 12.Bastús, N. G., Merkoçi, F., Piella, J., & Puentes, V. (2014). Synthesis of highly monodisperse citrate-stabilized silver nanoparticles of controlled sizes. *Chemistry of Materials*. 26(9), 2836-2846. <https://doi.org/10.1021/cm5006868>.
- 13.Solomon, S. D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A. V., Rutkowsky, S. A., Boritz, C., & Mulfinger, L. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*. 84(2), 322-325. <https://doi.org/10.1021/ed084p322>.
- 14.Loiseau, A., Asila, V., Boitel-Aullen, G., Lam, M., Salmain, M., & Boujday, S. (2019). Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. *Biosensors*. 9(2), 78. <https://doi.org/10.3390/bios9020078>.
- 15.Adrianto, N., Panre, A. M., Istiqomah, N. I., Riswan, M., Apriliani, F., & Suharyadi, E. (2022). Localized surface plasmon resonance properties of green synthesized silver nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 31, 100895. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2022.100895>.
- 16.Chicea, D., Nicolae-Maranciuc, A., Doroshkevich, A. S., Chicea, L. M., & Ozkendir, O. M. (2023). Comparative synthesis of silver nanoparticles: Evaluation of chemical reduction procedures, AFM and DLS size analysis. *Materials*. 16(15), 5244. <https://doi.org/10.3390/ma16155244>.
- 17.Juma, M. W., Birech, Z., Mwenze, N. M., Ondieki, A. M., Maaza, M., & Mokhotjwa, S. D. (2024). Localized surface plasmon resonance sensing of trenbolone acetate dopant using silver nanoparticles. *Scientific Reports*. 14, 5721. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-56456-w>.
- 18.Yakoup, A. Y., Kamel, A. G., Elbermawy, Y., Abdelsattar, A. S., & El-Shibiny, A. (2024). Characterization, antibacterial, and cytotoxic activities of silver nanoparticles using the whole biofilm layer as a macromolecule in biosynthesis. *Scientific Reports*. 14, 364. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-50548-9>.
- 19.Hubbe, M. A., Pawlak, J. J., & Koukoulas, A. A. (2008). Paper's appearance: A review. *BioResources*. 3(2), 627-665.
- 20.Niskanen, K. (Ed.). (1998). Paper Physics. Fapet Oy.
- 21.He, Y., Li, H., Fei, X., & Peng, L. (2021). Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging

- applications. *Carbohydrate Polymers*. 252, 117156. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117156>.
22. Tahir, I., Amina, S. J., Ahmad, N. M., & Janjua, H. A. (2024). Antimicrobial coating of biologically synthesized silver nanoparticles on surgical fabric and surgical blade to prevent nosocomial infections. *Heliyon*. 10(17), e35968. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35968>.
23. Afra, E., Mohammadi, M., Emani, R., Narchin, P., & Roshani, Sh. (2015). Improvement of the antibacterial properties of sanitary papers using by silver nano particles. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*. 22 (2), 119-135. <http://jwfst.gau.ac.ir>.
24. Yazdani Aghmashhadi, O., Asadpour Atoee, Gh., Rasooly Garmaroody, E., & Imani, R. (2017). Study of physical, optical and biological properties of antibacterial bank-note paper including Nano-silver. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*. 24 (2), 87-101. <http://jwfst.gau.ac.ir>.
25. Ramezanpour-Charvadeh, M., Rudi, H., Jalali-Torshizi, H., & Ghomi marzdashti, H. (2019). Effect of silver nanoparticles prepared by plasma method on properties of papers made from Kraft pulp. 34(1), 76-88. <https://dx.doi.org/10.22092/ijwpr.2019.124574.1511>.