



ارزیابی درمان زردشده‌ی کاغذ‌های تاریخی با استفاده از شست‌وشو و عوامل کاهنده

مصطفی خواجه‌محمودی^{۱*}، مهرناز آزادی بوياغچي^۲، محسن محمدی آچاچلویی^۳،
مجید قهرمان افشار^۴

۱. دکتری حفاظت و مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳. استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۴. استادیار، گروه پژوهشی شیمی و فرایند، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۹/۲۸
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۲

چکیده

کاغذ با هر درجه کیفی، در طول زمان زرد می‌شود و اکسایش سلولزیکی از مهم‌ترین دلایل شکست زنجیره است. اکسایش سلولز سبب تشکیل گروه‌های جاذب نور و درنتیجه زردشده‌ی کاغذ‌های تاریخی می‌شود. شست‌وشو با آب خالص می‌تواند سبب خروج برخی محصولات تخریب رنگی از ساختار کاغذ و روشن‌تر شدن رنگ کاغذ شود. همچنین سفیدگری با عوامل کاهنده می‌تواند با احیاء کروموفورهای جاذب نور در کاغذ، سبب بی‌رنگ شدن آن‌ها و درنتیجه افزایش روشنی و سفیدی کاغذ شود. در این تحقیق، تغییرات ایجادشده در خصوصیات ظاهری و ساختاری کاغذ تاریخی پس از استفاده از شست‌وشو با آب خالص و عوامل احیاکننده بوروهیدرید سدیم و دی‌توبونیت سدیم ارزیابی شده است. این دو ماده کاهنده، در صنعت کاغذ سازی، جهت فلورسانس اشعه ایکس تعیین مشخصه شده‌اند. با توجه به نتایج تجربی، استفاده از عامل کاهنده منجر به افزایش روشنی و کاهش زردی، پایداری الیاف و جوهر و همچنین افزایش pH کاغذ (به‌ویژه نمونه تیمار شده با بوروهیدرید سدیم) می‌شود. درنتیجه تیمار با عوامل کاهنده نشان‌دهنده کارایی بیشتر در مقایسه با آب مقطع است.

واژگان کلیدی: کاغذ تاریخی، زردشده‌ی، سفیدگری، شست‌وشو، عوامل کاهنده

* نویسنده مسئول مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، رو به روی خیابان خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، کد پستی: ۸۱۷۳۸۸۷۶۸۱
پست الکترونیکی: m.kh.maahmoudi@gmail.com

۱. مقدمه

آسیب‌رسان هستند [5]. سفیدکننده‌های اکسیدکننده تحت واکنش اکسیداسیون، سبب شکست ساختار مواد رنگی آلی و از بین رفتن آن‌ها می‌شوند؛ اما اکسیداسیون یک واکنش مخرب است که می‌تواند همچنین بر ساختار اصلی کاغذ تأثیرگذار باشد و باعث تخریب آن شود.

۲. پیشینه پژوهش

تحقیق راشدی و همکاران (۲۰۱۷) با هدف ارزیابی برخی مواد سفیدکننده سنتی مورد استفاده در حفاظت اسناد و کتاب‌ها، مانند پراکسید هیدروژن و بوروهیدرید سدیم انجام شده است. در این تحقیق، تغییرات فیزیکی و شیمیایی در ورق‌های کاغذی (کاغذ لیتر پنه و کتاب) قبل و بعد از کهنه‌سازی توسط آزمون‌هایی مانند رنگ‌سنگی، اندازه‌گیری pH، استحکام کششی، مقاومت به ترکیدن، طیفسنجی FT-IR و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بررسی نشان داده است، پراکسید هیدروژن و بوروهیدرید سدیم در خصوصیات مکانیکی کاغذهای تاریخی بهبود قابل توجهی ایجاد نمی‌کنند. همچنین اثر غلظت پراکسید هیدروژن و بوروهیدرید سدیم، زمان سفیدگری و pH در فرآیند سفیدگری کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج کلی نشان داد که هیچ‌کدام برای سفیدگری کاغذهای تاریخی مناسب نیستند [6].

واسیف و ایندی (۲۰۱۰) تلاش کردند تا از پراکسید هیدروژن در یک فرآیند شستشو و سفیدگری ترکیبی بر روی پارچه‌های مشکی- خاکستری در حضور یک فعال‌کننده سفیدکننده (پرسولفات پتاسیم) و یک تثبیت کننده تجاری استفاده کنند. آن‌ها اذاعان می‌دارند نتایج حاصل از ارزیابی مؤلفه‌های مختلف کیفیتی، مانند سفیدی و استحکام کششی پارچه نخی سفیدشده، نشانگر اثرات جانبی فرآیند جدید نسبت به فرآیند تمیزکاری و سفیدکنندگی ترکیب‌های معمولی نیست و به نظر می‌رسد فرآیند جدید فقط ازنظر صرفه‌جویی در انرژی و زمان موفق باشد [7].

پیری کاغذ و حفاظت آن از مسائل نگران‌کننده برای مسئولین در آرشیوها و مجموعه‌های کتابخانه‌ای است. کاغذ یک ماده چند جزئی است و به‌خاطر پیچیدگی ساختاری و طبیعت متنوع آن، تفسیر یافته‌های پژوهشی در شیمی کاغذ بسیار پیچیده است [1]. زردشگی کاغذهای تاریخی و روش‌های درمان آن‌ها، دغدغه بسیاری از افراد مرتبط با این آثار است. لذا، سفید کردن یکی از قدیمی‌ترین روش‌های درمان این زردشگی هست. با این حال، کاربرد مواد سفیدکننده و مبانی این روش در ارتباط با کاغذهای تاریخی همچنان بحث‌برانگیز بوده است [2]. تعدادی از سفیدکننده‌های اکسیدکننده درگذشته برای کارهای حفاظتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این سفیدکننده‌ها شامل دی‌اکسید کلر، هیپوکلریت کلسیم و سدیم، پراکسید هیدروژن، کلامین T، پرمونگنات پتاسیم، پربورات سدیم، ازن، کلریت سدیم و غیره هستند [3].

تمایل کاغذ به زردی با افزایش سن، تحت عنوان برگشت روشنی شناخته می‌شود. کاغذها دارای دو نوع ساختار اصلی دارای لیگنین و فاقد لیگنین هستند. در کاغذهای دارای لیگنین، لیگنین منبع مهمی از رنگ در فرایند زرد شدن کاغذهای پایه خمیر چوب مکانیکی است. در کاغذهای بدون لیگنین، زردشگی معمولاً با اکسیداسیون سلولز و مواد همراه آن مانند همی‌سلولز همراه است که منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل می‌شود [4].

سفیدکننده‌های شیمیایی مواد قدرتمندی هستند که با شکستن و اصلاح پیوندهای کووالانسی در ماده رنگی آلی، رنگ را از بین می‌برند. رنگ ترکیبات آلی، به وجود تعداد زیادی پیوندهای چندگانه متصل به هم در یک سیستم مزدوج معروف به کربوموفور بستگی دارد که پارگی سیستم مزدوج، آن را بی‌رنگ می‌کند. این فرایندی است که در سفیدگری اتفاق می‌افتد. سفیدکننده‌های شیمیایی ممکن است عوامل اکسیدکننده و یا احیاکننده باشند. عوامل اکسیدکننده که در حفاظت کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند، بالقوه

مختلف با یکدیگر مقایسه و تأثیر آن‌ها بر روی کاغذ تاریخی بررسی می‌شود.

۳-۱. مواد و روش‌ها

کاغذ مورد استفاده در این تحقیق، کاغذ‌های تمرينی برای خوش‌نویسی هستند که به صورت دست‌ساز ساخته شده‌اند و درنهایت به عنوان کاغذ باطله برای ساخت مقواهی جلد مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اوراق مربوط به مقواهی جلد نسخه خطی عین الکاء مربوط به قرن سیزدهم هجری قمری است. این کتاب در باب عزاداری برای اهل‌بیت پیامبر و به خصوص امام حسین (ع) نگارش شده است. چرم جلد این نسخه از بین رفته است و این اوراق به هم‌چسبیده نقش مقواهی جلد را ایفا می‌کرده‌اند. این کاغذ‌ها از کهنه پارچه ساخته شده‌اند و شامل الیاف کتان و کتف هستند. الیاف رنگی که در فرایند سفیدگری جا مانده‌اند به خوبی در سطح کار قابل رویت هستند (شکل ۱) و (شکل ۲).

۲-۳. آماده‌سازی معرف‌ها و درمان نمونه کاغذ‌ها

معرف‌های شیمیایی بوروهیدرید سدیم (Sodium borohydride) و دی‌تیونیت سدیم (Sodium dithionite)، در بالاترین خلوص در نوع تجزیه‌ای (Analytical Grade) از شرکت مرک آلمان (Merck, Germany) تهیه شده است.

نمونه کاغذ‌های تاریخی در محلول‌های بوروهیدرید سدیم ۱٪ و دی‌تیونیت سدیم ۱٪ در آب مقطّر (Distilled water, pH: 7) در ۵ ساعت بازه زمانی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت برای درمان سفیدگری به شیوه غوطه‌وری قرار گرفتند و سپس برای خروج مواد شیمیایی از ساختار کاغذ شست‌وشو داده شدند. درمان شست‌وشو با آب مقطّر نیز به سبب خروج ضعیفتر محصولات رنگی از ساختار کاغذ در ۲۴ ساعت از درمان مورد سنجش قرار گرفتند تا تعییرات حاصله ثبت گردد. همچنین در ادامه نمونه‌ها تحت شرایط کهنه‌سازی تسریع شده قرار می‌گیرند تا اثر درمان در دراز مدت بر روی کاغذ تاریخی و اجزاء آن بررسی شود.

بوکری و براشا (۲۰۱۷) به بررسی تأثیر احیاکننده‌ها بر کاغذ‌های اکسیدشده پرداختند. نویسنده‌گان ذکر کرده‌اند که اکسیداسیون کاغذ توسط پریدات پتاسیم درواقع موجب تشکیل دو گروه آلدیید در حلقه آن‌هیدروگلوكز سلولز می‌شود. بررسی تأثیر احیاکننده بر کاغذ‌های اکسیدشده نشان از اثربخشی کمپلکس ترت بوتیل آمین بوران نه تنها بر روی کاغذ اکسیدشده مصنوعی، بلکه بر روی چاپ‌های اصلی داشته است. علاوه بر آن، جلوه بصری همه چاپ‌ها بهبود یافته، کنتراست بیشتری به دست آمده، همه رنگ‌ها تشدید شده و پاتین زرد خود را بدون تعییر سایر جنبه‌ها از دست داده‌اند [۸].

هنگر و پتاست (۲۰۰۹) در یک مطالعه پنج اصلاح سفیدگری با اکسیدکننده‌ها (هیپوکلریت کلسیم، پراکسید هیدروژن در دو غلظت، سفیدگری نوری و پرمنگات پتاسیم) و دو اصلاح سفیدگری با احیاکننده‌ها (بوروهیدرید سدیم و ترت بوتیل آمین بوران) را با یکدیگر مقایسه و تأثیر آن‌ها بر روی سلولز خالص (کاغذ صافی واتمن) و دو کاغذ مختلف تاریخی بررسی کرده‌اند. نتایج حاکی از آن است که تمام روش‌های سفیدگری آزمایش شده منجر به افزایش روشی شده‌اند و همه آن‌ها سفیدکننده‌های کارآمدی هستند. سفیدکننده‌های اکسیدکننده تمایل به افزایش میزان عملکرد سلولز اکسید شده دارند. با این حال، بین روش‌های اصلاح تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و تمام اکسیدکننده‌ها در برخی موارد باعث آسیب‌های زیادی به سلولز شده‌اند. هر دو ماده احیاکننده با موقعیت باعث کاهش گروه‌های کربونیل و حفاظت بخشی از سلولز از نظر تثبیت وزن مولکولی شده‌اند [۲].

هدف از این تحقیق معرفی ترکیبی مناسب برای درمان زردشگی کاغذ‌های تاریخی با کمترین میزان آسیب به کاغذ و مرکب آن هست. در این تحقیق، درمان زردشگی کاغذ تاریخی با استفاده از دو روش شست‌وشو با آب مقطّر و استفاده از دو ماده کاهنده بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است تا مشخص گردد کدام ماده تأثیر بهتر و تخریب کمتری بر کاغذ تاریخی و اجزای آن خواهد داشت. پس از درمان، خصوصیات ظاهری و ساختاری نمونه کاغذها با روش‌های آزمون رنگ‌سنجی، طیفسنجی مادون قرمز، سنجش pH و فلورسانس اشعه ایکس تعیین مشخصه می‌شود. درنهایت، نتایج حاصل از سفیدگری‌های



شکل ۱: تصاویر سطحی از کاغذ تاریخی (بزرگنمایی $\times 180$ ، گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری دستی Dino-lite).

Fig. 1: surface images of historical paper (magnification 180 x, taken by Dino-lite hand-held light microscope).



شکل ۲: تصویر میکروسکوپی الیاف اوراق نسخه خطی - بزرگنمایی $\times 200$.

Fig. 2: Microscopic image of manuscript paper fibers - 200x magnification.

۳-۳-۲. آزمون‌های تعیین مشخصه احیاکننده‌ها و نمونه کاغذ

پتانسیل خودگی محلول‌های کاهنده و آب مقطر در ابتدا توسط دستگاه پتانسیوواستات/گالولوانواستات با روش پلاریزاسیون تألف مورد بررسی قرار گرفت. خواص نمونه‌های کاغذ درمان شده، با روش‌های تعیین مشخصه بررسی و تغییرات ساختاری آن‌ها به روش‌های طیف‌سنجدی و تبدیل فوریه مادون‌قرمز، آزمون رنگ‌سنجدی و آزمون سنجش pH ثبت گردید. نمونه‌های درمان شده تحت کهنه‌سازی تسریع شده دما-رطوبت قرار گرفتند و مجدداً تحت آزمون‌های طیف‌سنجدی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، آزمون رنگ‌سنجدی، آزمون سنجش اسیدیته و XRF قرار داده شدند. درنهایت نتایج آزمون‌های تعیین مشخصه قبل از درمان، بعد از درمان و بعد از کهنه‌سازی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند.

۳-۳-۳. روش کار

۱-۳-۳. محیط مصنوعی کهنه‌سازی به صورت تسریع شده

در این تحقیق، کهنه‌سازی تسریع شده نمونه‌های کاغذ تاریخی پس از درمان، با اعمال دما-رطوبت براساس استاندارد ASTM به شماره D4714-96 در درجه حرارت 90 ± 2 سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی $\pm 2 \pm 50\%$ به مدت ۳۸۴ ساعت به انجام رسیده است. به طور تجربی و در قالب معادله آرینوس، در یک مقایسه بین کهنه‌گی طبیعی و مصنوعی (تسیریع شده)، گفته می‌شود که کهنه‌سازی مصنوعی کاغذ در یک محیط مصنوعی با دمای 100°C و به مدت زمان ۷۲ ساعت (سه شبانه‌روز)، معادل با ۱۸-۲۵ سال کهنه‌گی طبیعی در دمای اتاق است [9].

تاریکی) ، فاکتور a (قرمز تا سبز) و فاکتور b (زرد تا آبی) تمام رنگ‌ها می‌توانند تعريف شوند. این فاکتورها (L^*, a^*, b^*) در کنترل رنگ محصولات کاغذی تولید شده نیز کاربرد دارند [10]. در ادامه نیز، اختلاف رنگ توسط فاکتوری به نام ΔE اندازه‌گیری شد. ΔE از رابطه:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^0 - L_1^0)^2 + (a_2^0 - a_1^0)^2 + (b_2^0 - b_1^0)^2}$$

دستگاه 470 Nicolet-nexus ساخت کشور آمریکا انجام شد. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک پذیری 1 cm^{-1} در بازه ۶۰۰ تا ۱۸۰۰ بودند. بررسی نوارهای جنبی در طیف‌های حاصل شده با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 6.1a انجام شد.

۳-۲-۵. فلورسانس اشعه ایکس (XRF)
برای بررسی تأثیر مواد آزمونگر بر روی مرکب نمونه کاغذ‌های XMF-140 microXRF مدل TAPPI T529 om-99 استاندارد از دستگاه طیفسنج شرکت Unisantis کشور ژاپن استفاده شد. در این بررسی نمونه کاغذ تاریخی شاهد، نمونه کاغذ تاریخی کهنه‌سازی شده بدون درمان، نمونه کاغذ تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم در بازه زمانی ۵ ساعت، نمونه کاغذ تاریخی درمان شده با دی‌تیونیت سدیم در بازه زمانی ۵ ساعت و نمونه کاغذ تاریخی درمان شده با آب مقطر در بازه زمانی ۲۴ ساعت با انرژی 25 KeV تحت آزمون قرار گرفتند.

۴. نتایج و بحث

۱-۴. ارزیابی پتانسیواستات

بررسی پتانسیل خوردگی محلول‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات به روش پلاریزاسیون تألف انجام شد. پتانسیواستات اختلاف پتانسیل بین الکترود مرجع و الکترود کاری را اندازه‌گیری می‌کند (شکل ۳) که الکترود کاری بخشی از ماده مورد بررسی است و الکترود مرجع برای سنجش پتانسیل به کار می‌رود. به طوری که جریانی را از الکترود کمکی عبور می‌دهد و اندازه جریان را به شکل افت ولتاژ IR در یک مقاومت سری (Rm) اندازه‌گیری می‌کند.

۱-۳-۲-۳. آزمون رنگ‌سنجی

برای رنگ‌سنجی، وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعريف رنگ، سیستم International Commission (CIE) است. در رنگ سنجی به روش Illumination CIELAB، به‌وسیله مقادیر فاکتور L (روشنایی) تا

به دست می‌آید. در بررسی رنگ نمونه‌ها در این پژوهش از دستگاه رنگ‌سنج Color Tector Alpha محصول شرکت Salu tron messtechnik آلمانی استفاده شد.

۱-۳-۲-۲. آزمون سنجش pH

سنجش pH نمونه‌ها در این پژوهش با استفاده از pH متر Metrohm ساخت کشور سوئیس و بر اساس استاندارد ۹۹ om-99 TAPPI T529 انجام شد. بر اساس این استاندارد، الکترود دستگاه در هر بار سنجش به مدت ۲ دقیقه بر سطح مرطوب شده نمونه (توسط آب مقطر با pH ۷) قرار گرفت و آزمون در هر نمونه سه بار تکرار شد.

۱-۳-۲-۳. آزمون پتانسیل خوردگی محلول‌های آزمونگر

آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تألف در یک سل سه الکترودی با استفاده از دستگاه تانسیواستات/گالوانواستات (ساخت شرکت SAMA) انجام شد. در این آزمون الکتروولت شامل $5\text{ mol}/\text{L}$ NaCl مولار، الکترود کمکی پلاستین، الکترود مرجع کالولم و الکترود کار مس انتخاب شد.

۱-۳-۲-۴. آزمون طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز

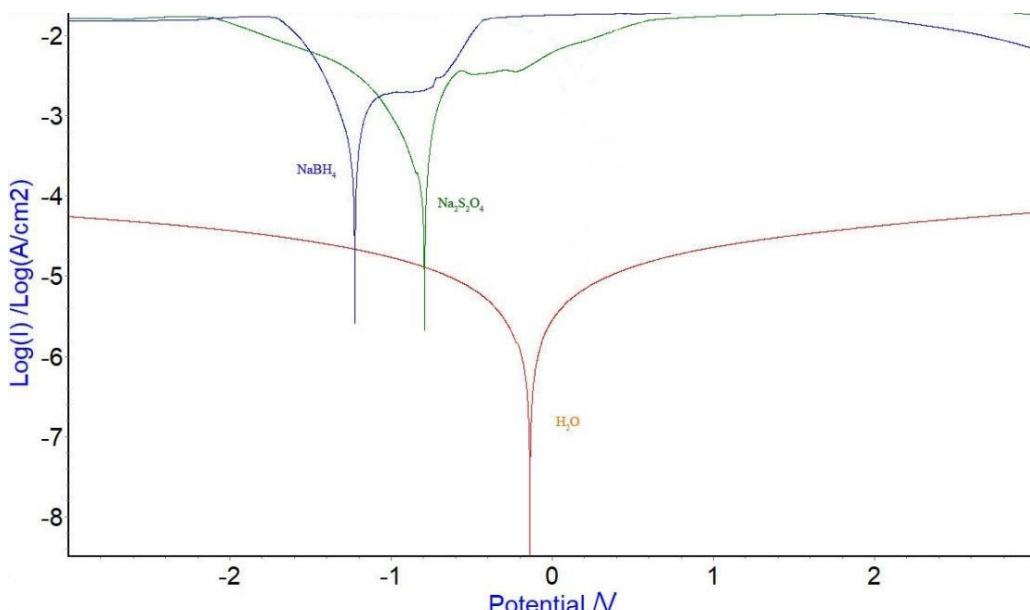
بررسی میزان تخریب و تعییرات ساختاری نمونه‌ها از طریق طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه-انعکاسی کل تضعیف شده Attenuated Total Reflectance - Fourier (ATR) و با استفاده از Transform Infrared Spectroscopy

۲-۴. ارزیابی pH نمونه‌ها

ارزیابی pH نمونه کاغذ تاریخی میانگین pH برابر با $5/44$ را نشان می‌دهد. pH آب مقطر در یک محدوده خنثی قرار دارد. همچنین محلول دی‌تیونیت سدیم دارای pH اسیدی ضعیفی است و محلول کاهنده بوروهیدرید سدیم دارای pH قلیایی است.

بررسی و مقایسه نمونه‌های تاریخی درمان شده نشان می‌دهد، بالاترین pH مربوط به نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم قبل و پس از کهنه‌سازی است که علاوه بر احیاء ترکیبات اسیدی، ذخیره قلیایی مناسبی را نیز در کاغذ بر جای گذاشته است. نمونه‌های درمان شده با دی‌تیونیت سدیم و آب مقطر، pH تقریباً مشابهی را هم قبل از کهنه‌سازی و هم پس از آن با نمونه شاهد دارند (شکل ۴).

(جدول ۱)، میزان پتانسیل خودگی و اسیدیته دو محلول کاهنده مورد استفاده در این پژوهش و آب مقطر را در روز اول نشان می‌دهد. هرچه عدد پتانسیل بزرگتر و به سمت مثبت باشد، احتمال وقوع اکسیداسیون بیشتر و بالعکس، هر چه عدد کوچکتر و به سمت منفی باشد احتمال احیاء بیشتر است. پتانسیل تحت تأثیر غلظت، دما و pH قرار دارد. بهطور خاص، اسیدیته ممکن است اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار دهد، زیرا ممکن است بر واکنش‌های شیمیایی اکسیداسیون تأثیر بگذارد [11]. شکل ۳ با کمک جدول ۱ نشان می‌دهد اکسیدکننده‌ترین محلول در بین سه محلول مورد استفاده در روز اول، آب مقطر است. همچنین نشان دهنده کاهنده بودن دو محلول دی‌تیونیت سدیم و بوروهیدرید سدیم است که با توجه به نتایج آزمون، بوروهیدرید سدیم قدرت کاهنده‌گی بیشتری را نسبت به دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد.



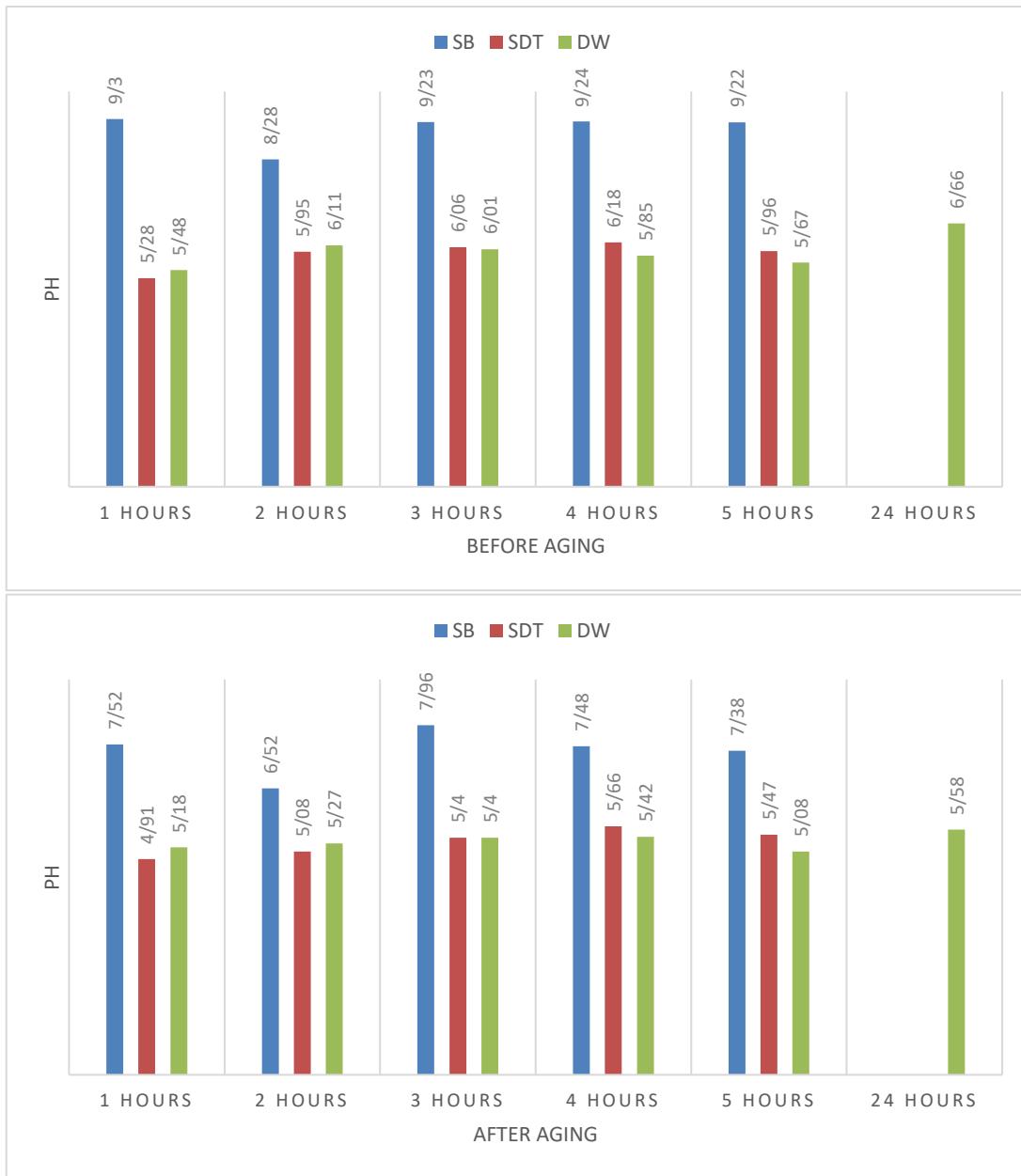
شکل ۳: اختلاف پتانسیل محلول‌های اصلاح کننده.

Fig. 3: Corrosion potential of solutions under test.

جدول ۱: پتانسیل خودگی و pH محلول‌های اسیدکننده.

Table 2: Corrosion potential and pH of solutions under test.

Material	بوروهیدرید سدیم Sodium borohydride	دی‌تیونیت سدیم Sodium dithionite	آب مقطر Distilled water
Ecorr	-1/22	-0/79	-0/139
pH	9/8	5/9	7/0



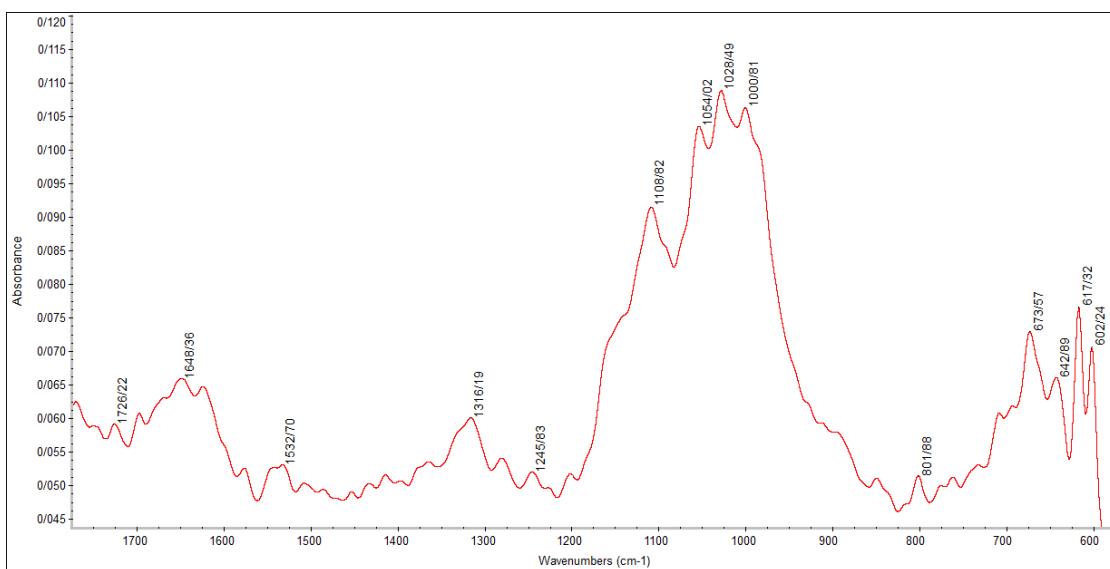
شکل ۴: pH نمونه‌ها، قبل از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های آبی) و پس از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های سبز).

Fig. 4: pH of samples before accelerated aging (blue bars) and after accelerated aging (green bars).

مربوط به ترکیبات مولکولی، حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی خاص را ارائه می‌دهد و حتی می‌تواند بینش عمیق‌تری نسبت به ساختار الیاف داشته باشد. FTIR با واحد ATR اجازه تضعیف این تابش فروندی را می‌دهد و امکان طیف‌های IR را بدون جذب آب پس‌زمینه فراهم می‌کند [13]. در (شکل ۵)، طیف FTIR به کاغذ تاریخی قبل از درمان دیده می‌شود.

۳-۴. ارزیابی طیف‌های FTIR-ATR نمونه‌ها

طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) یکی از رایج‌ترین روش‌های استفاده شده برای شناسایی گروه‌های عاملی مختلف تشکیل دهنده یک ترکیب است. FTIR یک تکنیک سریع و غیر مخرب برای تعیین کیفی و کمی اجزای زیست توده در منطقه میانی است [12]. طیفسنجی FTIR اطلاعات



نمونه کاغذ تاریخی. شکل ۵: طیف FTIR-ATR.
Fig. 6: FTIR-ATR spectrum of historical paper sample.

به طور کلی، جذب در ناحیه $1500\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ با مربوط به جذب گروه کربونیل دانسته شده است که با توجه به عامل تخریب و همچنین مدت زمان تأثیر عوامل تخریب ناحیه دقیق آن تغییر می کند [20]. وجود این نوار درنتیجه تشکیل گروههای کربونیل گواه فرایند تخریب اکسیدی در نمونه کاغذ تاریخی است.

اگرچه آهار ژلاتین به وسیله پیوندهای آمید I و آمید II نزدیک ناحیه $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ مرتبط با ارتعاش کششی C=O و ارتعاشهای کششی N و خمی N-H از گروههای پیتیدی می تواند جذب داشته باشد [21]. همچنین آهار کلوفان با یک طیف دوتایی در محدوده $1606\text{--}1612\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C=C در ساختارهای مزدوج و نیز طیف نزدیک 1710 cm^{-1} مربوط به ارتعاش COOH اسید آیتیک [22] می تواند در طیف کاغذ تاریخی همپوشانی داشته باشد؛ اما از آنجاکه تفکیک این مسئله که جذب مربوط به سلولز است و یا آهارهای احتمالی، تقریباً غیرممکن است، به طور کل ناحیه $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ناحیه پیوندهای دوگانه در نظر گرفته می شود. به طور معمول باند 1106 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن در حلقه گلیکوزیدی است. این نوار جذبی در نمونه تاریخی به همان شکل دیده نمی شود، بلکه جذبی قوی در $1100\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی و خمی پیوندهای C-O و CH₂-OH است [14].

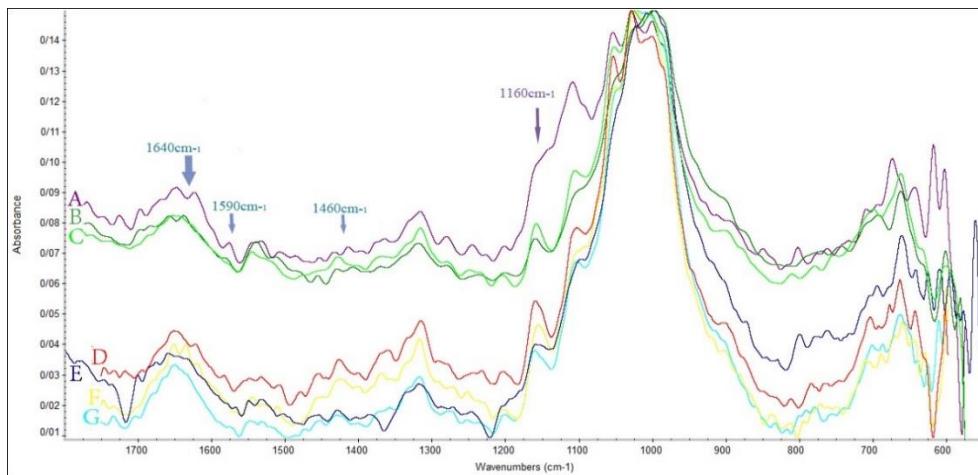
باندهای معمول اختصاص داده شده به سلولز در ناحیه $1630\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده است. پیکهای واقع در باندهای جذبی $1428\text{--}1334\text{ cm}^{-1}$ و 1026 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات کششی و خمی پیوندهای CH_2 و C-O در سلولز است. باند جذبی محدوده $1430\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ با مقدار ساختار کریستالی سلولز همراه است [14]. باند جذبی در 897 cm^{-1} مربوط به پیوندهای اتری و ادھهای گلوکز در سلولز است. باند جذبی 1315 cm^{-1} ناشی از ارتعاش خمی CH_2 و مربوط به میزان سلولز بلوری [15] و باند یافته شده در 1331 cm^{-1} را می توان ناشی از ارتعاش خمی OH درون صفحه در سلولز آمورف [16] دانست. باند جذبی در 1160 cm^{-1} مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی سلولز است [17] که در نمونه تاریخی شاهد جذب بسیار ناچیز داشته است.

وجود نوار جذبی در محدوده 1640 cm^{-1} در نمونه شاهد تاریخی نشان از گروههای کربونیل دارد (شکل ۵). هرچند ارتعاش خمی C=O ناشی از رطوبت جذب شده در نمونه، در این نوار جذبی تأثیر دارد [18] و لیکن این نوار جذبی بیشتر تحت تأثیر ایجاد گروههای کربونیل در کاغذ است [19] و نشان از تخریب سلولز و تشکیل گروه کربونیل C=O در گروههای آلدئیدی و کتونی دارد.

با سطح پیک 1316 cm^{-1} در نمونه‌های درمان شده با مواد کاهنده مشهود است که در نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم، با شدت بیشتری همراه است (شکل ۷). در ناحیه 1160 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی C-O-C در اتصال گلیکوزیدی β (۱ - ۴) در زنجیره سلولزی است افزایش مشاهده می‌شود که گواه افزایش اتصالات گلیکوزیدی در زنجیره است که در همه نمونه‌های درمان شده مشاهده می‌شود و در نمونه‌های درمان شده با مواد کاهنده با شدت بیشتری همراه است. همچنین کاهش کمی در گروههای کربونیل (cm^{-1}) 1640^1 در مقایسه با سطح پیک 1316 cm^{-1} در برخی نمونه‌ها (D,F) مشاهده می‌شود. باند 1316 cm^{-1} ناشی از ارتعاش خمی CH_2 و مربوط به میزان سلولز بلوری است [25]. در محدوده درمان شده نشان از احیاء ترکیبات کربونیل و کربوکسیل به گروههای هیدروکسیل دارد (شکل ۷ و شکل ۸). در محدوده 1590 cm^{-1} کاهش گروههای کربوکسیل در نمونه‌های درمان شده مشهود است که در نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم با کاهش بیشتری همراه است.

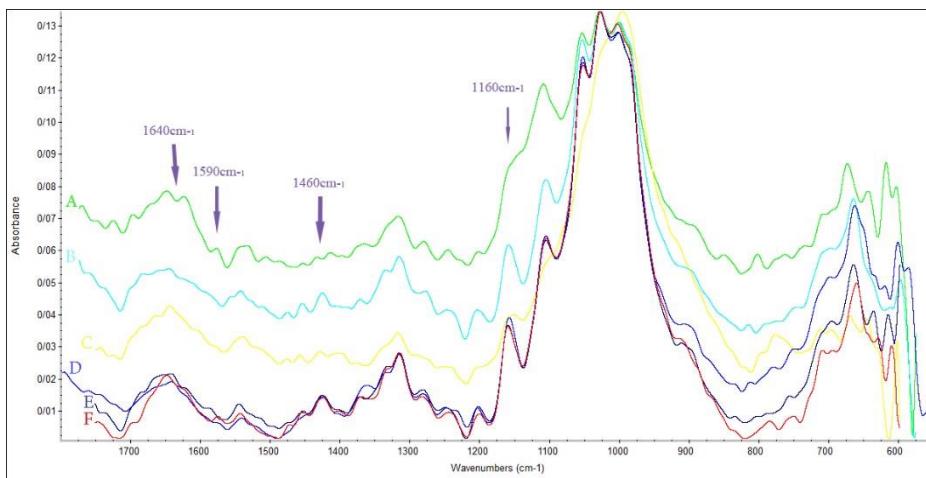
۱۱۰۸ وجود دارد. بعلاوه جذب ضعیفی نیز در محدوده 1250 cm^{-1} در نمونه تاریخی دیده می‌شود. این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده به وجود آمدن لاکتون‌ها باشد. درواقع در فرایند اکسیداسیون سلولز می‌تواند یک فرایند استری شدن بین‌مولکولی بین گروه COOH و یک گروه OH رخ دهد که در نتیجه آن یک استر حلقوی تشکیل می‌شود که لاکتون نامیده می‌شود. لاکتون‌ها را می‌توان با نوارهای جذبی مربوط به اتصال C-C(=O)-O شناسایی کرد که در 1108 cm^{-1} و 1250^1 مشاهده می‌شوند [23]. وجود لاکتون‌ها نیز می‌تواند نشان‌دهنده تأثیر فرایند اکسیداسیون در سلولز باشد. درواقع به نظر می‌رسد، چون لاکتون‌ها حاوی پیوند C-O-C هستند، در نتیجه جذب مربوط به پیوندهای اتری در طیف‌ها افت پیدا نکرده است. لاکتون‌ها، استرهای حلقوی اسیدهای آلی هستند. این ترکیب، محصول تراکم یک گروه الکل و یک گروه اسید کربوکسیلیک در یک مولکول اسید هیدروکسی کربنیک است. همچنین باند جذبی در 1590 cm^{-1} منسوب به کربوکسیلات‌ها در کاغذهای تاریخی است [24].

در نمونه درمان شده با آب مقطر (شکل ۶) تغییرات کمتری نسبت به دو ماده کاهنده مشاهده می‌شود. کاهش در گروههای کربونیل (1640 cm^{-1}) در مقایسه



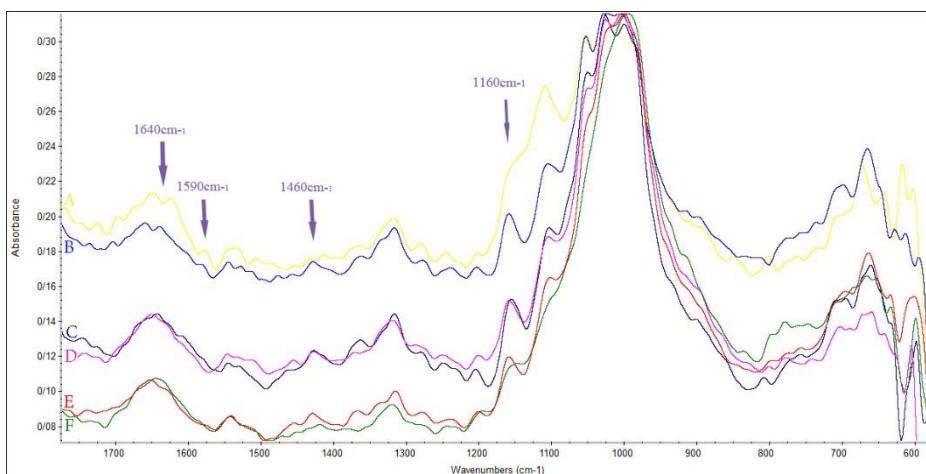
شکل ۶ طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد (A)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۱ ساعت (G)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۲ ساعت (F)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۳ ساعت (D)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۴ ساعت (E)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۵ ساعت (C)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۲۴ ساعت (B).

Fig. 6: FTIR-ATR spectrum of blank paper sample (A) - sample treated with distilled water, 1 hours (G)- sample treated with distilled water, 2 hours (F)-sample treated with distilled water, 3 hours (D)-sample treated with distilled water, 4 hours (E)- sample treated with distilled water, 5 hours (C)-sample treated with distilled water, 24 hours (B).



شکل ۷: طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد (A)- نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم، ۱ ساعت (D)- نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم، ۲ ساعت (E)- نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم، ۳ ساعت (F)- نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم، ۴ ساعت (C)- نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم، ۵ ساعت (B).

Fig. 7: FTIR-ATR spectrum of blank paper sample (A) - treated sample with sodium borohydride, 1 hour (D)- sample treated with sodium borohydride, 2 hours (E)-sample treated with sodium borohydride, 3 hours (F)-sample treated with sodium borohydride, 4 hours (C)- sample treated with sodium borohydride, 5 hours (B).



شکل ۸: طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد (A)- نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم، ۱ ساعت (B)- نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم، ۲ ساعت (E)- نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم، ۳ ساعت (F)- نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم، ۴ ساعت (D)- نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم، ۵ ساعت (C).

Fig. 8: FTIR-ATR spectrum of blank paper sample (A) - sample treated with sodium dithionite, 1 hour (B)-Sample treated with sodium dithionite, 2 hours (E)-sample treated with sodium dithionite, 3 hours (F)-sample treated with sodium dithionite, 4 hours (D) -sample treated with sodium dithionite, 5 hours (C).

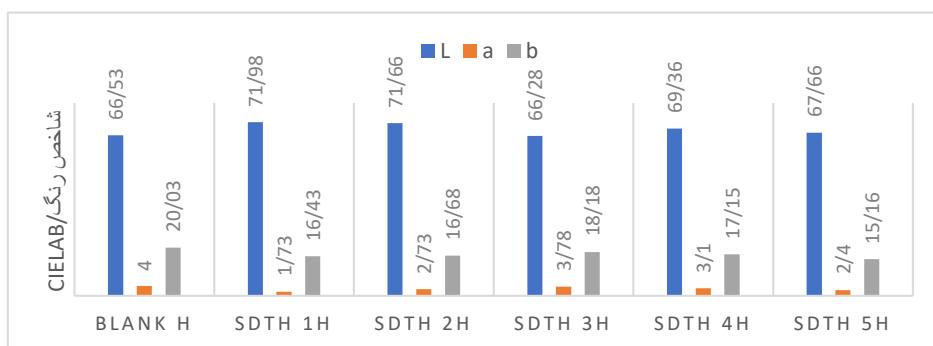
جذب 1460 cm^{-1} , افزایش جذب در 1160 cm^{-1} و کاهش در جذب 1250 cm^{-1} نشان از تأثیر مثبت این روش‌های درمان بر کاغذ تاریخی دارد که در نمونه‌های درمان شده با مواد کاهنده، تأثیر بیشتری نسبت به نمونه‌های شسته شده با آب مقطر دیده می‌شود.

به‌طورکلی در همه نمونه‌های درمان شده با سه روش شستشو با آب مقطر، احیا با بوروهیدرید سدیم ۱ درصد در آب مقطر و دی‌تیونیت سدیم ۱ درصد در آب مقطر، کاهش در جذب پیوندهای دوگانه ($1700-1600\text{ cm}^{-1}$) مشاهده می‌شود. همچنین کاهش در جذب 1590 cm^{-1} , افزایش در

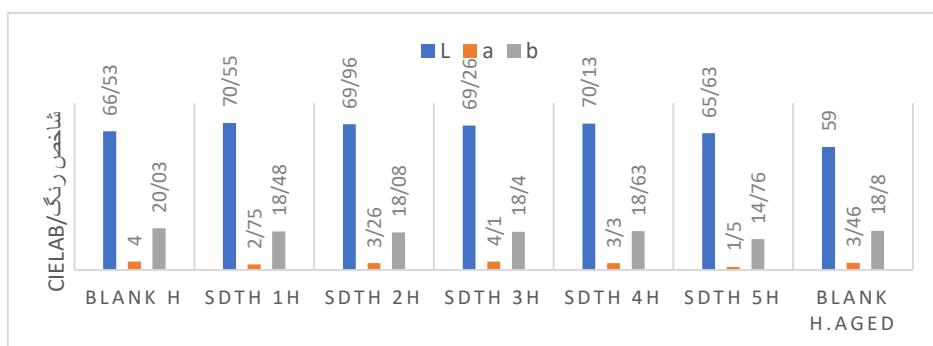
تسريع شده، نمونه شاهد تیره‌تر گشته، اما نمونه‌های درمان شده دارای ثبات بوده‌اند. این نشان می‌دهد دی‌تیونیت سدیم با احیاء ترکیبات رنگی سبب افزایش روشنی و کاهش زردی و تیرگی نمونه‌های تاریخی شده است که این بهبود رنگی با ثبات همراه بوده است (شکل ۹).

۴-۴. ارزیابی رنگ‌سنجی نمونه‌ها

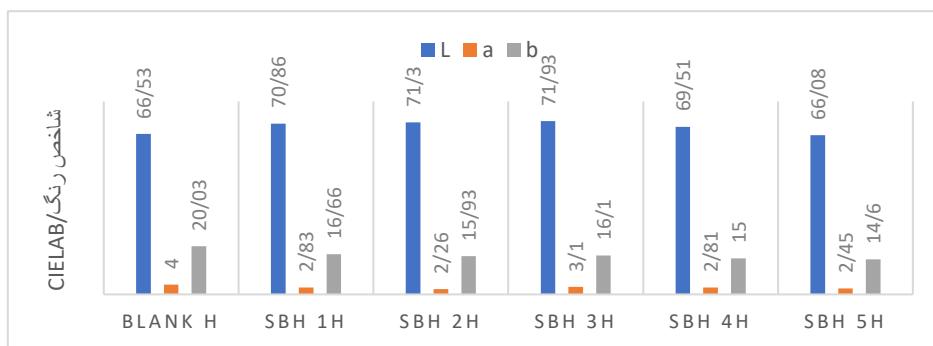
بررسی رنگ‌سنجی نمونه‌های درمان شده با دی‌تیونیت سدیم نشان از افزایش روشنی (مؤلفه^{*} L^*) نمونه‌ها در اکثر بازه‌های زمانی نسبت به نمونه تاریخی شاهد دارد. همچنین کاهش مؤلفه زردی (b) و قرمزی (a) در همه نمونه‌ها مشهود است (شکل ۹). پس از کهنه‌سازی



شکل ۹: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با دی‌تیونیت سدیم قبل از کهنه‌سازی.
Fig. 9: Color parameters of historical samples treated with sodium dithionite before aging.



شکل ۱۰: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با دی‌تیونیت سدیم پس از کهنه‌سازی.
Fig. 10: Color parameters of historical samples treated with sodium dithionite after aging.



شکل ۱۱: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم قبل از کهنه‌سازی.
Fig. 11: Color parameters of historical samples treated with sodium borohydride before aging.

ارزیابی تغییرات کلی رنگ نمونه‌های درمان شده با دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد، این نمونه‌ها تغییرات رنگ کلی کمی را نسبت به نمونه شاهد (ΔE برابر با $7/64$) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی 4 ساعت با ΔE برابر با $1/68$ و بالاترین ΔE در مدت زمان درمان 3 ساعت برابر با 3 بوده است (شکل ۱۵).

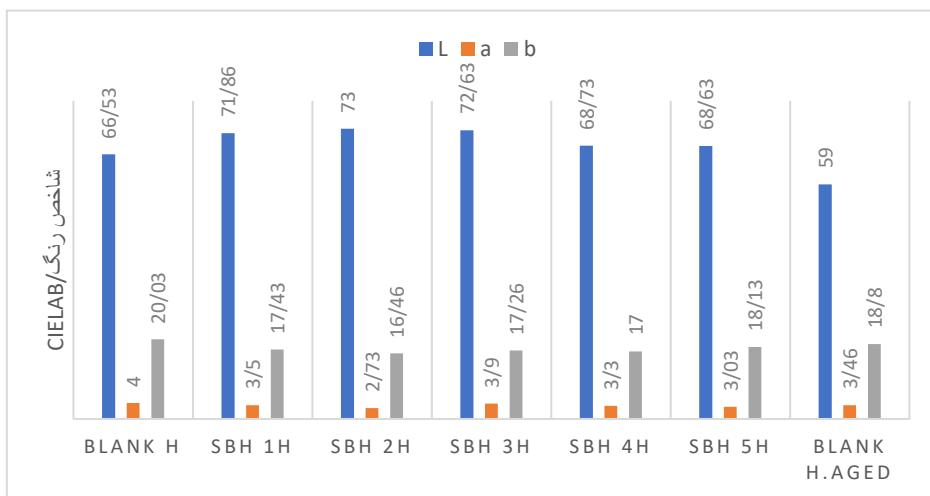
بررسی تغییرات کلی رنگ نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم نشان می‌دهد، این نمونه‌ها تغییرات کمی را نسبت به نمونه شاهد (ΔE برابر با $7/64$) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی 3 ساعت با ΔE برابر با $1/57$ و بالاترین میزان تغییرات در مجموع سه فاکتور در مدت زمان درمان 5 ساعت با ΔE برابر با $4/39$ بوده است (شکل ۱۶). بررسی تغییرات کلی رنگ نمونه‌های درمان شده با آب مقطر نیز نشان می‌دهد این نمونه‌ها تغییرات کمتری را نسبت به نمونه شاهد (ΔE برابر با $7/64$) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی 1 ساعت با ΔE برابر با $4/0$ بوده است که با توجه به تأثیر کم این درمان بر رنگ کاغذ، پذیرفتی است (شکل ۱۷).

تغییر رنگ نمونه‌های کاغذ، نتیجه اکسایش واحدهای ایندروگلوکزی مولکول‌های سلولزی و منتسب به حضور کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از حضور سه گروه الکلی Mehr R'RC=O و COOH در (به ترتیب آلدید، کتون و اسید کربوکسیلیک) در اتم‌های کربن C_2 و C_3 و بعضًا C_5 و C_6 از واحدهای ایندروگلوکزی پلیمر سلولز است [۲۶-۲۷]. در مجموع، حضور کروموفورهای رنگی در ساختار سلولزی کاغذها، نتیجه واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل اولیه (بدون باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و یا ثانویه (همراه با باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و شکست پیوندهای C-C در برابر تأثیرات اکسایشی است (شکل ۱۸).

نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم در همه بازه‌های زمانی با افزایش مؤلفه L^* (روشنی) و کاهش مؤلفه‌های b^* (زردی) و a^* (قرمزی) همراه بوده است (شکل ۱۱)؛ اما بررسی مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده پس از کهنه‌سازی نشان می‌دهد نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم در بازه زمانی 1 و 2 و 3 ساعت با افزایش مؤلفه L^* همراه بوده‌اند که باعث افزایش روشنی نمونه‌ها گشته و نمونه درمان شده در بازه زمانی 2 ساعت با 14 واحد افزایش روشنی نسبت به نمونه شاهد کهنه‌سازی شده، همراه بوده است (شکل ۱۲). ارزیابی رنگی نمونه کاغذهای تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم قبل و پس از کهنه‌سازی نشان از افزایش روشنی (مؤلفه L^*) نمونه‌ها در همه بازه‌های زمانی نسبت به نمونه شاهد دارد. این نشان می‌دهد بوروهیدرید سدیم با احیاء ترکیبات رنگی سبب افزایش روشنی و کاهش زردی و تیرگی نمونه‌های تاریخی شده است که این بهبود رنگی با ثبات همراه بوده است. افزایش روشنی پس از کهنه‌سازی در برخی بازه‌های زمانی نشان از پایداری تأثیر این ماده در طول زمان دارد.

اما همان‌طور که انتظار می‌رفت، در نمونه‌های درمان شده با آب مقطر، تغییرات محسوسی مشاهده نشد. تنها مؤلفه زردی (b) در همه نمونه‌ها کاهش داشته است (شکل ۱۳). پس از کهنه‌سازی، کاهش روشنی (مؤلفه L) نمونه‌های درمان شده با آب مقطر در بازه‌های زمانی 5 و 24 ساعت نیز دیده می‌شود. در بازه‌های زمانی 1 تا 4 ساعت، ثبات در مؤلفه‌های L ، a و b ثبت شده است (شکل ۱۴).

نمودارها قبل و پس کهنه‌سازی نشان می‌دهد درمان با آب مقطر تأثیر کمتری نسبت به دو ماده کاهنده بر رنگ نمونه‌های تاریخی داشته است. آهار موجود در کاغذ می‌تواند عامل پیشگیری کننده از خروج محصولات تخریب رنگی از ساختار کاغذ تحت فرایند شست و شو باشد و همچنین برخی محصولات تخریب رنگی که پیوند مستحکمی با ساختار کاغذ دارند، به وسیله شست و شو از کاغذ جدا نمی‌شوند.



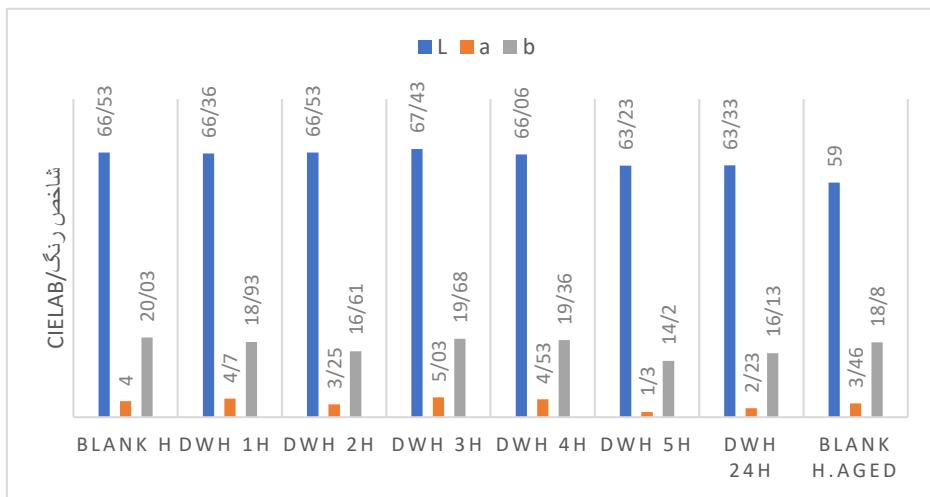
شکل ۱۲: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم پس از کهنه‌سازی.

Fig. 12: Color parameters of historical samples treated with sodium borohydride after aging.



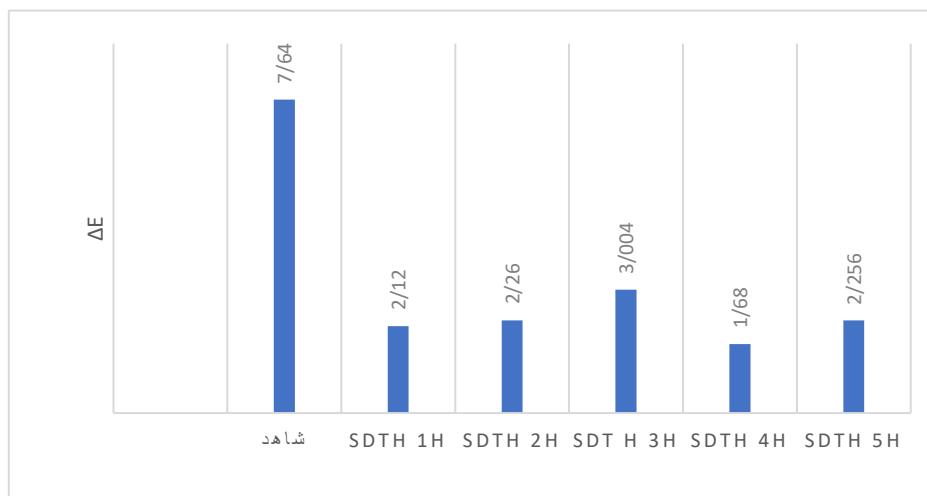
شکل ۱۳: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با آب مقطمر قبل از کهنه‌سازی.

Fig. 13: Color parameters of historical samples treated with distilled water before aging.



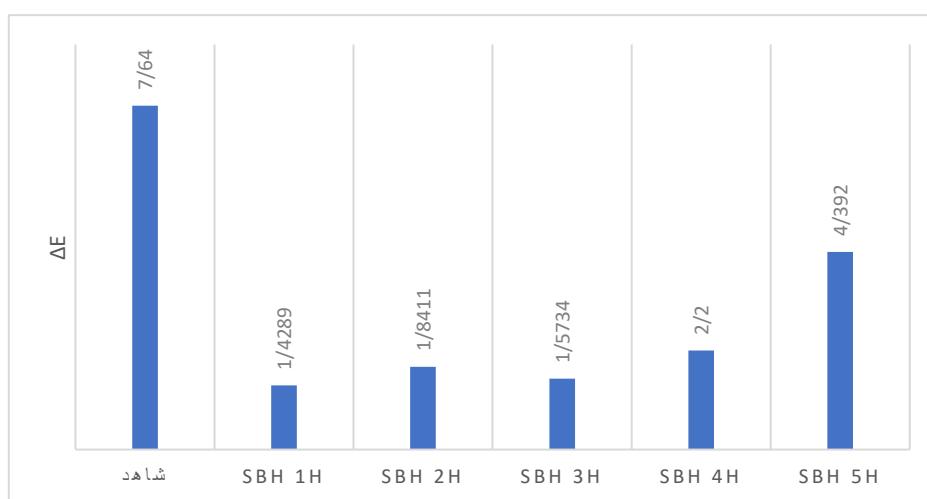
شکل ۱۴: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با آب مقطمر پس از کهنه‌سازی.

Fig. 14: Color parameters of historical samples treated with distilled water after aging.



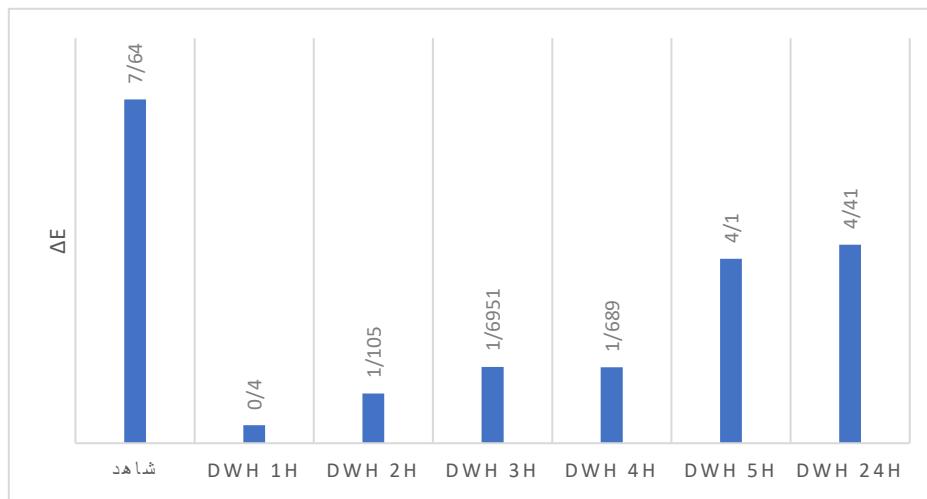
شکل ۱۵: اختلاف رنگ کلی نمونه‌های تاریخی درمان شده با دیتیونیت سدیم پس از کهنه‌سازی.

Fig. 15: Overall color difference of historical samples treated with sodium dithionite after aging.



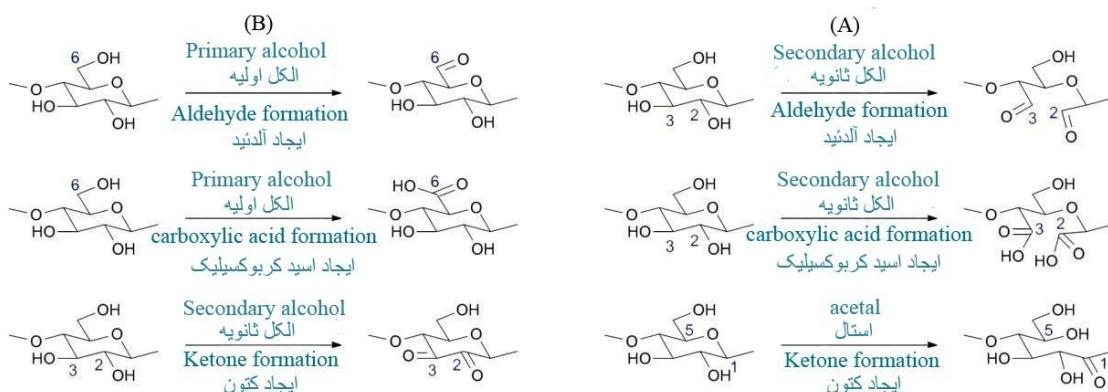
شکل ۱۶: اختلاف رنگ کلی نمونه‌های تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم پس از کهنه‌سازی.

Fig. 16: Overall color difference of historical samples treated with sodium borohydride after aging.



شکل ۱۷: اختلاف رنگ کلی نمونه‌های تاریخی درمان شده با آب مقطّر پس از کهنه‌سازی.

Fig. 17: Overall color difference of historical samples treated with distilled water after aging.



شکل ۱۸: شماتیک کلی از تشکیل ترکیبات رنگ‌ساز در سه گروه الکلی آلدهید، کربوکسیل و کتون از دو طریق: (الف) باز شدن یا (ب) بدون باز شدن حلقه‌های پیرانوزی در یک واحد آندروگلوکزی ناشی از اکسایش [28].

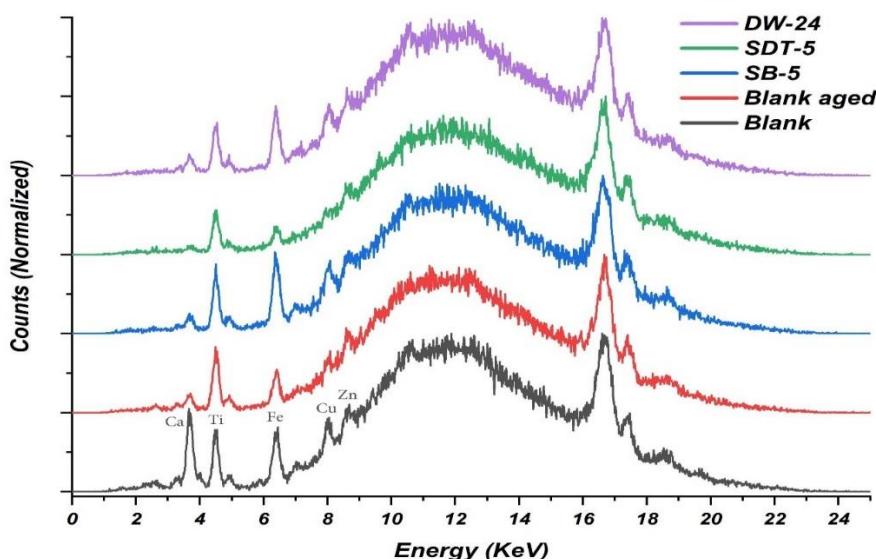
Fig. 18: Overview of the formation of color compounds in three alcoholic groups, aldehyde, carboxyl and ketone in two ways: (a) opening or (b) without opening of pyranose rings in an anhydroglucose unit caused by oxidation [28].

آنها افزایش پیدا کرده و جذب نور آنها به طول موج‌های بلندتر جایجا می‌شود و شامل گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمینو (NR₂) هستند [30].

۵-۴. فلورسانس اشعه ایکس (XRF)
 بررسی طیف XRF نمونه مركب کاغذ تاریخی شاهد و نمونه‌های درمان شده با دو ماده کاهنده و همچنین آب مقطر نشان می‌دهد، در همه نمونه‌ها عنصر کلسیم به یک میزان از ساختار خارج شده است که در نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم شدت این خروج بیشتر از سایر نمونه‌های است. کلسیم می‌تواند به عنوان پرکننده در ساختار کاغذ شناسایی شود. عنصر آهن فقط در نمونه کنه‌سازی شده بدون درمان و نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم کاهش قابل توجهی داشته است و در نمونه‌های درمان شده با بوروهیدرید سدیم و آب مقطر بدون تغییر باقی‌مانده است. حضور عنصر آهن در نمونه شاهد تاریخی می‌تواند دلیلی بر آهنه مازوی بودن مرکب این نسخه باشد. همچنین عناصر روی و مس از عناصر گزارش شده در ترکیب مركب آهنه مازوی [31] تنها در نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم کاهش قابل توجهی داشته است؛ بنابراین دی‌تیونیت سدیم بیش از دو ماده دیگر سبب اضمحلال مركب کاغذ تاریخی شده است (شکل ۱۹).

در این شکل، ساختار سلولزی دیده می‌شود که دارای گروه‌های عاملی OH هست که پیک IR استرچینگ آن در محدوده ۳۵۰۰ یک پیک پهن دارد و پیک خمی آن در ناحیه ۱۳۲۰ است. در اثر حضور عامل اکسیدکننده گروه عاملی OH به پیوند دوگانه C=O تبدیل می‌شود که پیک طیف IR آن در ناحیه ۱۶۴۰ مربوط به ارتعاش کشنی آن هست. بر اساس شکل‌های ارائه شده در تمام ساختارها در اثر عامل اکسیدکننده، ساختار سلولزی می‌شکند و گروه عاملی هیدروکسید COH به گروه عاملی کربونیل CO تبدیل می‌گردد. در فرایند احیا، واکنش بر عکس اتفاق می‌افتد و گروه‌های هیدروکسیل از گروه‌های کربونیل و کربوکسیل تشکیل می‌شود.

کروموفور بخشی از یک مولکول است که مسئول رنگ آن است. کروموفورها تقریباً همیشه در یکی از این دو شکل افزایش پیدا می‌کنند: پیوند دوگانه مزدوج و کمپلکس‌های فلزی [29]. تئوری کروموفور و آگروکروم که اولین بار بیش از ۱۰۰ سال پیش پیشنهاد شده است، هنوز برخی شایستگی‌هایش را به عنوان یک روش ساده برای توضیح منشأ رنگ در مولکول‌های رنگی حفظ کرده است، اگرچه که فقدان شدید توجیه‌های نظری را هم دارد. مهم‌ترین کروموفورها همان‌طور که در این روش تعریف شده است، گروه‌های آزو (-N=N-)، کربونیل (C=O)، متین (-CH=) و نیترو (Na₂) هستند. آگروکروم‌هایی که عموماً با آنها مواجهه می‌شویم، گروه‌هایی هستند که شدت رنگ



شکل ۱۹: طیف XRF نمونه مرکب کاغذ تاریخی درمان شده با محلول‌های آزمونگر دی‌تیونیت سدیم (SDT)، بوروهیدرید سدیم (SB) و آب مقطّر (DW)

Fig. 19: XRF spectrum of ink sample of historical paper treated with sodium dithionite (SDT), sodium borohydride (SB) and distilled water (DW) solutions.

بالاترین میزان افزایش روشنی و کاهش زردی و همچنین ثبات رنگی را در نمونه‌های درمان شده با دو ماده کاهنده بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد. طیف حاصل از XRF مرکب نمونه‌های تاریخی درمان شده، گویای ثبات مرکب تاریخی در نمونه درمان شده با بوروهیدرید سدیم است، درحالی‌که دی‌تیونیت سدیم سبب تخریب آن شده است. همچنین طیفسنجی مادون قرمز نمونه‌ها نشان از احیای زنجیره سلولز توسط درمان با مواد کاهنده دارد. به طور کلی، استفاده از احیاکننده‌ها در آب شستشو می‌تواند به انحلال ترکیبات رنگی که اتصالات مستحکمی با ساختار کاغذ دارند و به راحتی توسط شستشو خارج نمی‌شوند کمک کرده و همچنین در یک واکنش معکوس، گروههای آلدئید و کتون را به کربونیل‌های کتون و آلدئید بهبود می‌یابد. کاغذ با حذف کربونیل‌های کتون و آلدئید توسط مواد کاهنده باعث کاهش شدت تمایل به زرد شدن کاغذ می‌شود. حذف گروههای کربونیل همچنین باعث تثبیت زنجیره سلولز می‌شود، زیرا گروههای کربونیل نقطه‌ای را برای حمله قلیاها ایجاد می‌کنند که می‌تواند منجر به شکست زنجیره سلولز شود.

۵. نتیجه‌گیری

رنگ ترکیبات آلی ناشی از وجود تعداد زیادی پیوندهای چندگانه متصل به هم در یک سیستم مزدوج معروف به کروموفور است. سفیدگری فرایندی است که با شکست این سیستم مزدوج، ترکیبات آلی را بی‌رنگ می‌کند. دی-کتون‌های مزدوج شکل گرفته در کاغذ، یک سیستم کمتر مزدوج شده است و به همین دلیل طول موج‌های با انرژی بیشتر و نزدیک بنفش را جذب می‌کنند و در نتیجه سبب می‌شوند کاغذ زرد به نظر برسد. عوامل کاهنده سبب کاهش آلدئید و کتون به هیدروکربن می‌شوند و در نتیجه با از بین رفتن پیوندهای چندگانه مزدوج، سبب کاهش زرددشگی کاغذ می‌شوند. بررسی داده‌های حاصل از آزمایش‌های این پژوهش نشان می‌دهد، هر دو ماده کاهنده در مقایسه با شستشو با آب خالص، تأثیر مثبتی بر زرددشگی کاغذ تاریخی داشته‌اند که از این میان، بوروهیدرید سدیم نسبت به دی‌تیونیت سدیم عملکرد بهتری را داشته است. این ماده با ایجاد ذخیره قلبی مناسب در کاغذ تاریخی، سبب کاهش اسیدیته آن به یک pH تقریباً خنثی شده است. داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی در نمونه‌های تاریخی،

مشاوره‌ی نویسنده سوم در دانشگاه هنر اصفهان و رشته مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی انجام شده است. همچنین از همکاری و مساعدت جناب آقای دکتر علیرضا کوچکزبانی، عضو هیئت علمی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

سپاسگزاری

پژوهش حاضر برگرفته از رساله دکتری نویسنده اول با عنوان «درمان آسیب زردشگی ناشی از اکسایش سلولز کاغذهای تاریخی با استفاده از شستشو و عوامل کاهنده» هست که تحت راهنمایی نویسنده‌گان دوم و چهارم و

References

- [1] [Cristina Area M, Cheradame H. Paper aging and degradation; recent findings and research methods. *Bio Resources*. 2011; 6:5307-5337.]
- [2] Henniges U, Potthast A. Bleaching Revisited: Impact of Oxidative and Reductive Bleaching Treatments on Cellulose and Paper. *Restaurator*. 2009;294 – 320.
- [3] Burgess HD, van der Reyden D, Keyes K. Bleaching; (PCC) Paper Conservation Catalogue. Washington, DC: American Institute of Conservation; 1989; Chapter 19.
- [4] Lienardy A, Van Damme P. Paper washing. *Paper Conservator*. 1990;14: 23-29.
- [5] Smith AW. Bleaching in paper conservation. *Restaurator*. 2012;33 (3/4):223-248.
- [6] Rushdy AM, Wahba WN, Youssef AM, Kamel S. Influence of Bleaching Materials on Mechanical and Morphological Properties for Paper Conservation. *Egypt. Chem.* 2017;5(60): 893 – 903.
- [7] Wasif AI, Indi YM. Combined scouring-bleaching of cotton using potassium persulphate. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. 2010;35:353-357
- [8] Bicchieri M, Brusa P. The bleaching of paper by reduction with Borane Tert-Butylamine complex. Article in *Restaurator*. 2017; Accessed: <https://www.researchgate.net/publication/249945185>
- [9] Fellers C, Iversen T, Lindström T, Nilsson T, Rigidahl M. Ageing/ Degradation of paper: A literature survey. Stockholm. 1989.
- [10] Holik H. Handbook of paper and board, John Wiley & Sons. 2006;32.
- [11] Burgess Helen D. Relationships between Color Production in Cellulose and the Chemical Changes Brought About by Bleaching. Lecture presented at AIC Book and Paper Specialty Group Annual Meeting. Restoration of Documents, Academy of Sciences. 1982; 57-67.
- [12] Xu F, Yu J, Tesso T, Dowell F, Wang D. Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques: A Mini-Review. *Applied Energy*. 2013;104:801-809.
- [13] Ahmad Z, Iis S, Halim Z, Sarifuddin N. Effect of Fiber Length Variations on Properties of Coir Fiber Reinforced Cement-Albumen Composite (CFRCC). *IIUM Engineering Journal*. 2011;12:63-76.
- [14] Hospodarova V, Singovszka E, Stevulova N. Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2018;9:303-310.
- [15] Garside P, Wyeth P. Identification of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy-thread and single fiber analysis by attenuated total reflectance. *Studies in conservation*. 2003;48:269-275.
- [16] Castro K, Princi E, Proietti N, Manso M, Capitani D, Vicini S, Madariaga J. M. & De Carvalho M. L. Assessment of the weathering effects on cellulose based materials through a multianalytical approach. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. Beam*

- Interactions with Materials and Atoms. 2011;269:1401-1410.
- [17] Fackler K, Stevanic JS, Ters T, Hinterstoisser B, Schwanninger M, Salmén L. FT-IR Imaging Spectroscopy to Localize and Characterize Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Sprude Woodcell. Holzforschung. 2011;65:9:411-420.
- [18] Polovka M, Polovková J, Vizárová K, Kirschnerová S, Bieliková L, Vrška M. The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. Vibrational Spectroscopy. 2006;41:112-117.
- [19] Calvini P, Gorassini A, Luciano G, Franceschi E. FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: evidence for a cluster mechanism of oxidation. Vibrational Spectroscopy. 2006;40:177-183.
- [20] Łojewski T, Zięba K, Knapik A, Bagniuk J, Lubańska A, Łojewska J. Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results. Applied Physics A. 2010;100:809-821.
- [21] Rouchon v, Pellizzi E, Janssense K. FTIR techniques applied to the detection of gelatin in paper artifacts: from macroscopic to microscopic approach. Applied Physics A. 2010;100:663-669.
- [22] Calvini P, Gorassini A. FTIR-Deconvolution spectra of paper documents. Restaurator. 2002; 23:48-66
- [23] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. Spectrometric identification of organic compounds. College of Environmental Science & Forestry. State University of New York. JOHN WILEY & SONS, INC. 2005. [In Persian]
- [24] Gorassini A, Calvini P, Baldin A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Analysis of Historic Paper Documents as a Preliminary Step for Chemometrical Analysis. Ventotene Island, Italy, Europe. Multivariate Analysis and Chemometry Applied to Environment and Cultural Heritage 2nd ed. 2008;1-4 June.
- [25] Delmotte L, Ganne-Chédeville C, Leban JM, Pizzi A, Pichelin F. CP-MAS ¹³C NMR and FT-IR investigation of the degradation reactions of polymer constituents in wood welding. Polymer degradation and stability. 2008;93:406-412.
- [26] Carter H. The Chemistry of paper preservation: part 2, the yellowing of paper and conservation bleaching. J. Chem. Educ. 1996;11:1068-1073.
- [27] Durovic M, zelinger J. Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. Restaurator. 1993;14:78–101.
- [28] Margutti S, Conio G, Calvini P, Pedemonte E. Hydrolytic and oxidative degradation of paper. Restaurator; 2 (2001), 67–83.
- [29] Banik G, Brukle I. Paper and water. Burlington .Elsevier Ltd. 2011.
- [30] Christie RM. Colour Chemistry. RSC Paperbacks. Royal Social of Chemistry. UK. Cambridge CB40WF. 2001.
- [31] Karapanagiotis I., Palavatsios K. Identification of Colouring Materials and Inks in Manuscripts Using XRF Spectroscopy. Papyri - Scientific Journal. 2014;3.