پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۲؛ ۹(۱): ۱۳-۳۰

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: 10.52547/jra.9.1.351

URL: http://jra-tabriziau.ir/

دانشگاه هنر اسلامی تبریز ۱۳۷۸

مقاله پژوهشی

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

مصطفی خواجه‌محمودی*[۱]، مهرناز آزادی بویاغچی[۲]، محسن محمّدی 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: ۱۴۰۱/۰۹/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۳/۲۲

چکیده

کاغذ با هر درجه کیفی، در طول زمان زرد می شود و اکسایش سلولز یکی از مهم‌ترین دلایل شکست زنجیره ا ست. اکسایش سلولز سبب تشکیل گروه‌های جاذب نور و درنتیجه زردشدگی 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 می-تواند 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 دی‌تیونیت سدیم ارزیابی شده ا ست. این دو ماده کاهنده، در صنعت کاغذ سازی، جهت سفیدگری خمیر چوب استفاده می‌شوند. نمونه کاغذ تاریخی با آزمون‌های رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی مادون‌قرمز، سنجش pH و فلور سانس ا شعه ایکس تعیین م شخ صه شده‌اند. با توجه به نتایج تجربی، ا ستفاده از عامل کاهنده منجر به افزایش رو شنی و کاهش زردی، پایداری الیاف و جوهر و همچنین افزایش pH کاغذ (به‌ویژه نمونه تیمار شـده با بوروهیدرید سـدیم) می‌شـود. درنتیجه تیمار با عوامل کاهنده نشان‌دهنده کارایی بیشتر در مقایسه با آب مقطر است.

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

* نویسندهٔ مسئول مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، روبه‌روی خیابان خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، کد پستی: ۸۱۷۳۸۸۷۶۸۱.

پست الکترونیکی: m.kh.maahmoudi@gmail.com

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

۱. مقدمه

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]. زردشدگی کاغذهای تاریخی و روش‌های درمان آن‌ها، دغدغه بسیاری از افراد مرتبط با این آثار است. لذا، سفید کردن یکی از قدیمی‌ترین روش‌های درمان این زردشدگی هست. بااین‌حال، 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، کلرامین T، پرمنگنات 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، زردشدگی 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 متصل‌به‌هم در یک سیستم مزدوج معروف به کروموفور 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 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 لینتر پنبه و کتاب) قبل و بعد از کهنه‌سازی توسط آزمون‌هایی مانند رنگ‌سنجی، 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 شست‌وشو و سفیدگری ترکیبی بر روی پارچه پنبه‌ای مشکی- خاکستری در حضور یک فعال‌کننده سفیدکننده (پرسولفات پتاسیم) و یک تثبیت کننده تجاری استفاده کنند. آن‌ها اذعان 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 فرایند جدید فقط ازنظر صرفه‌جویی در انرژی و زمان موفق باشد [7].

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

بوکری و براشا (۲۰۱۷) به بررسی تأثیر احیاکننده‌ها بر کاغذهای اکسیدشده پرداختند. نویسندگان ذکر کرده‌اند که اکسیداسیون کاغذ توسط پریدات پتاسیم درواقع موجب تشکیل دو گروه آلدئید در حلقه آنهیدروگلوکز 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 به‌دست‌آمده، همه رنگ‌ها تشدید شده و پاتین زرد خود را بدون تغییر سایر جنبه‌ها از دست داده‌اند [8].

هنیگز و پتاست (۲۰۰۹) در یک مطالعه پنج اصلاح سفیدگری با اکسیدکننده‌ها (هیپوکلریت کلسیم، پراکسید هیدروژن در دو غلظت، سفیدگری نوری و پرمنگنات 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 آزمایش‌شده منجر به افزایش روشنی شده‌اند و همه آن‌ها سفیدکننده‌های کارآمدی هستند. سفیدکننده‌های اکسیدکننده تمایل به افزایش میزان عملکرد سلولز اکسید شده دارند. بااین‌حال، بین روش‌های اصلاح تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و تمام اکسیدکننده‌ها در برخی موارد باعث آسیب‌های زیادی به سلولز شده‌اند. هر دو ماده احیاکننده با موفقیت باعث کاهش گروه‌های کربونیل و حفاظت بخشی از سلولز ازنظر تثبیت وزن مولکولی شده‌اند [2].

هدف از این تحقیق معرفی ترکیبی مناسب برای درمان زردشدگی کاغذهای تاریخی با کمترین میزان آسیب به کاغذ و مرکب آن هست. در این تحقیق، درمان زردشدگی کاغذ تاریخی با استفاده از دو روش شست‌وشو با آب مقطر 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 مادون‌قرمز، سنجش pH و فلورسانس اشعه ایکس تعیین مشخصه می‌شود. درنهایت، نتایج حاصل از سفیدگری‌های مختلف با یکدیگر مقایسه و تأثیر آن‌ها بر روی کاغذ تاریخی بررسی می‌شود.

۳. مواد و روش‌ها

۳-۱. مواد

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

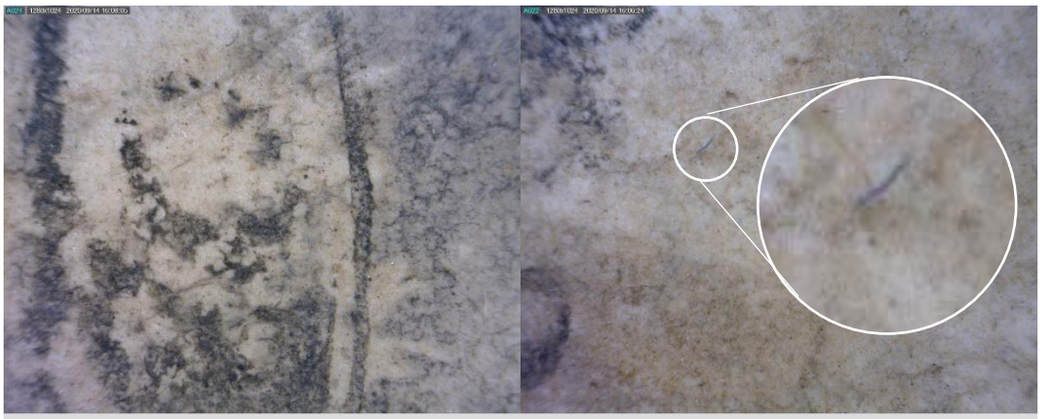
۳-۲. آماده‌سازی معرف‌ها و درمان نمونه کاغذها

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.

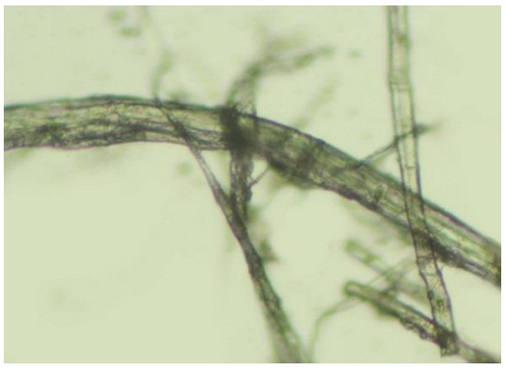
نمونه کاغذهای تاریخی در محلول‌های بوروهیدرید سدیم ۱٪ و دی‌تیونیت سدیم ۱٪ در آب مقطر (Distilled water, pH; 7)، در ۵ بازه زمانی ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت برای درمان سفیدگری به شیوه غوطه‌وری قرار گرفتند و سپس برای خروج مواد شیمیایی از ساختار کاغذ شست‌وشو داده شدند. درمان شست‌وشو با آب مقطر نیز به سبب خروج ضعیف‌تر محصولات رنگی از ساختار کاغذ در ۶ بازه زمانی ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۲۴ ساعت انجام شد. نمونه‌ها قبل و بعد از درمان مورد سنجش قرار گرفتند تا تغییرات 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.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



شکل ۱: تصاویر سطحی از کاغذ تاریخی (بزرگنمایی x ۱۸۰، 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 200x.
Fig. 2: Microscopic image of manuscript paper fibers - 200x magnification.

۳-۳. روش کار

۳-۳-۱. محیط مصنوعی کهنه‌سازی به‌صورت 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 ۲±۹۰ سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی ۲± ۵۰٪ به مدت ۳۸۴ ساعت به انجام رسیده است. به‌طور تجربی و در قالب معادله آرینوس، در یک مقایسه بین کهنگی طبیعی و مصنوعی (تسریع شده)، گفته می‌شود که کهنه‌سازی مصنوعی کاغذ در یک محیط مصنوعی با دمای C° ۱۰۰ و به مدت‌زمان ۷۲ ساعت (سه شبانه‌روز)، معادل با ۲۵-۱۸ سال کهنگی طبیعی در دمای اتاق است [9].

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

پتانسیل خوردگی محلول‌های کاهنده و آب مقطر در ابتدا توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات با روش پلاریزاسیون تافل مورد بررسی قرار گرفت. خواص نمونه های کاغذ درمان شده، با روش‌های تعیین مشخصه بررسی و تغییرات ساختاری آن‌ها به روش‌های طیف-سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، آزمون رنگ‌سنجی و آزمون سنجش pH ثبت گردید. نمونه‌های درمان شده تحت کهنه‌سازی تسریع شده دما-رطوبت قرار گرفتند و مجدداً تحت آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، آزمون رنگ‌سنجی، 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.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

۱-۲-۳-۳. آزمون رنگ‌سنجی

برای رنگ‌سنجی، وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعریف رنگ، سیستم CIE (International Commission Illumination) است. در رنگ سنجی به روش CIELAB، به‌وسیله مقادیر فاکتور L (روشنایی تا تاریکی) ، فاکتور a (قرمز تا سبز) و فاکتور b (زرد تا آبی) تمام رنگ‌ها می‌توانند تعریف 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 رابطهٔ:

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

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

۲-۲-۳-۳. آزمون سنجش pH

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

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

آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون تافل در یک سل سه الکترودی با استفاده از دستگاه تانسیواستات/گالوانواستات (ساخت شرکت SAMA) انجام شد. در این آزمون الکترولیت شامل NaCl ۰/۵ مولار، الکترود کمکی پلاتین، الکترود مرجع کالومل و الکترود کار مس انتخاب شد.

۴-۲-۳-۳. آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز

بررسی میزان تخریب و تغییرات ساختاری نمونه‌ها از طریق طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه–انعکاسی کل تضعیف شده (Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy) و با استفاده از دستگاه Nicolet- nexus 470 ساخت کشور آمریکا انجام شد. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری $4\ cm^{-1}$ در بازه ۶۰۰ تا ۱۸۰۰ بودند. بررسی نوارهای جذبی در طیف‌های حاصل شده با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 6.1a انجام شد.

۵-۲-۳-۳. فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

برای بررسی تأثیر مواد آزمونگر بر روی مرکب نمونه کاغذهای تاریخی از دستگاه طیف‌سنج microXRF مدل XMF-140 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 ۲۵ KeV تحت آزمون قرار گرفتند.

٤. نتایج و بحث

۱-٤. ارزیابی پتانسیواستات

بررسی پتانسیل خوردگی محلول‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات به روش پلاریزاسیون تافل 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. به‌طوری‌که جریانی را از الکترود کمکی عبور می‌دهد و اندازه جریان را به شکل افت ولتاژ iR در یک مقاومت سری (Rm) اندازه‌گیری می‌کند.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

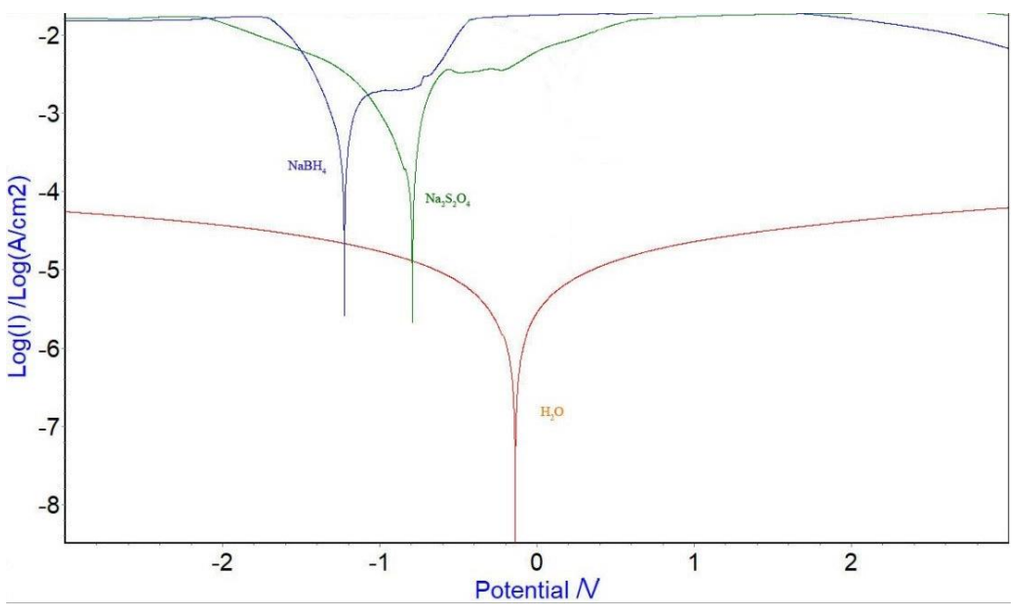
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

(جدول ۱)، میزان پتانسیل خوردگی 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 نشان‌دهنده کاهنده بودن دو محلول دی‌تیونیت سدیم و بوروهیدرید سدیم است که با توجه به نتایج آزمون، بوروهیدرید سدیم قدرت کاهندگی بیشتری را نسبت به دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد.

۲-٤. ارزیابی pH نمونه‌ها

ارزیابی pH نمونه کاغذ تاریخی میانگین pH برابر با ۵/۴۴ 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).

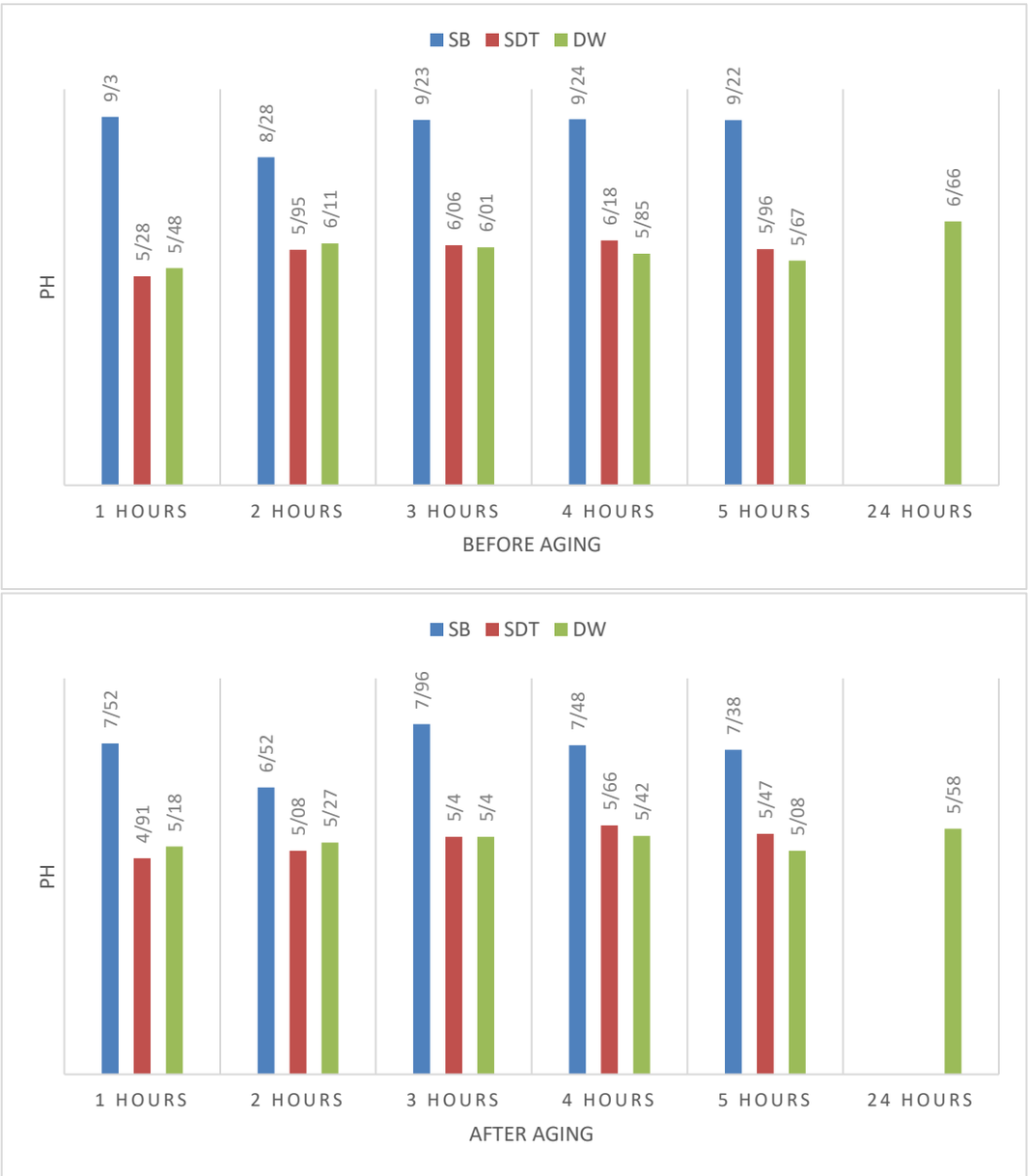


شکل ۳: اختلاف پتانسیل محلول‌های اصلاح کننده.
Fig. 3: Corrosion potential of solutions under test.

جدول ۱: پتانسیل خوردگی و pH محلول‌های اکسیدکننده.
Table 2: Corrosion potential and pH of solutions under test.

Material	بوروهیدرید سدیم Sodium borohydride	دی‌تیونیت سدیم Sodium dithionite	آب مقطر Distilled water
Ecorr	-۱/۲۲	-۰/۷۹	-۰/۱۳۹
pH	۹/۸	۵/۹	۷/۰

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



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

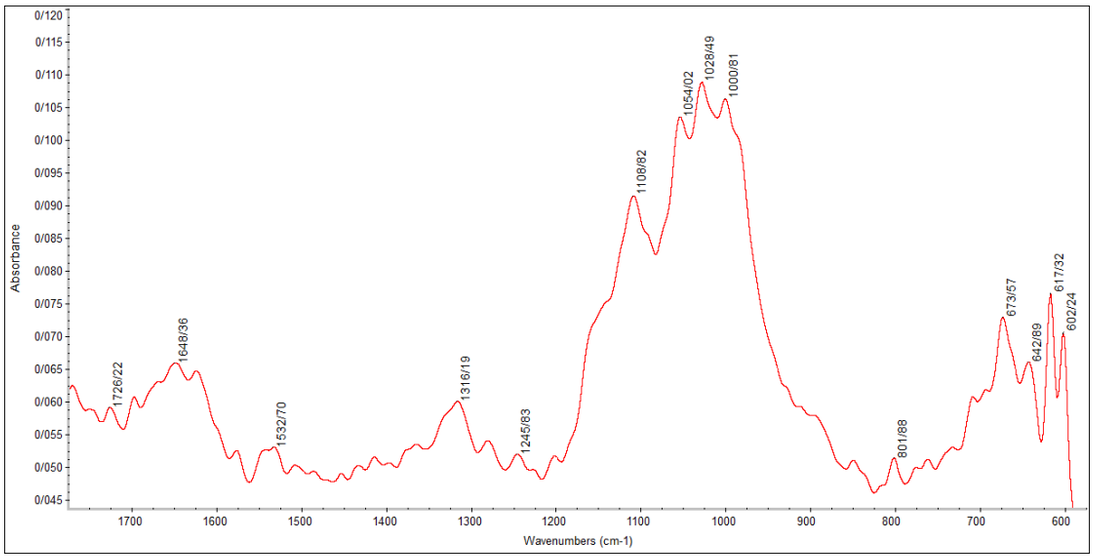
Fig. 4: pH of samples before accelerated aging (blue bars) and after acceler ated aging (green bars).

۳-٤. ارزیابی طیف‌های FTIR-ATR نمونه‌ها

طیف‌سنجی مادون‌قرمز 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 IR میانی است [12]. طیف‌سنجی FTIR اطلاعات 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 فرودی را می‌دهد و امکان طیف‌های IR را بدون جذب آب پس‌زمینه فراهم می‌کند [13]. در (شکل ۵)، طیف مربوط به کاغذ تاریخی قبل از درمان دیده می‌شود.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



نمونه کاغذ تاریخی.FTIR-ATRشکل ۵: طیف

Fig. 6: FTIR-ATR spectrum of historical paper sample.

باندهای معمول اختصاص داده شده به سلولز در ناحیه $۱۶۳۰cm^{-1}$ – ۹۰۰ قابل مشاهده است. پیک‌های واقع در باندهای جذبی ۱۴۲۸، ۱۳۶۷، ۱۳۳۴، ۱۰۲۶ و cm^{-1} ۸۹۶ متعلق به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای CH_2 و –CH، -OH و C-O در سلولز است. باند جذبی محدوده cm^{-1} ۱۴۳۰ – ۱۴۲۰ با مقدار ساختار کریستالی سلولز همراه است [14]. باند جذبی در cm^{-1} ۸۹۷ مربوط به پیوندهای اتری واحدهای گلوکز در سلولز است. باند جذبی cm^{-1} ۱۳۱۵ ناشی از ارتعاش خمشی CH_2 و مربوط به میزان سلولز بلوری [15] و باند یافت شده در cm^{-1} ۱۳۳۱ را می‌توان ناشی از ارتعاش خمشی OH درون صفحه در سلولز آمورف [16] دانست. باند جذبی در $۱۱۶۰cm^{-1}$ مربوط به پیوندهای گلیکوزیدی سلولز است [17] که در نمونه تاریخی شاهد جذب بسیار ناچیز داشته است.

وجود نوار جذبی در محدوده cm^{-1} ۱۶۴۰ در نمونه شاهد تاریخی نشان از گروه‌های کربونیل دارد (شکل ۵). هرچند ارتعاش خمشی گروه OH ناشی از رطوبت جذب شده در نمونه، در این نوار جذبی تأثیر دارد [18] ولیکن 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.

به‌طورکلی، جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۵۰۰ تا cm^{-1} ۱۹۰۰ مربوط به جذب گروه کربونیل دانسته شده است که با توجه به عامل تخریب و همچنین مدت‌زمان تأثیر عوامل تخریب ناحیه دقیق آن تغییر می‌کند [20]. وجود این نوار درنتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل گواه فرایند تخریب اکسیدی در نمونه کاغذ تاریخی است.

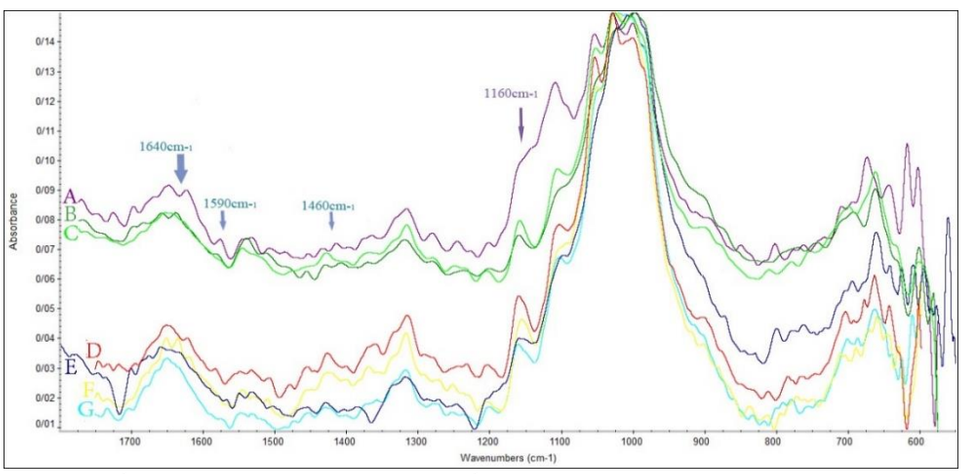
اگرچه آهار ژلاتین به‌وسیله پیوندهای آمید I و آمید II نزدیک ناحیه ۱۶۵۰ وcm^{-1} ۱۵۵۰ مرتبط با ارتعاش کششی C=O و ارتعاش‌های کششی C-N و خمشی N-H از گروه‌های پپتیدی می‌تواند جذب داشته باشد [21]. همچنین آهار کلوفان با یک طیف دوتایی در محدوده cm^{-1} ۱۶۰۶ –۱۶۱۲مربوط به ارتعاش کششی C=C در ساختارهای مزدوج و نیز طیف نزدیک cm^{-1} ۱۷۱۰ مربوط به ارتعاش COOH اسید آبیتیک [22] می‌تواند در طیف کاغذ تاریخی همپوشانی داشته باشد؛ اما ازآنجاکه تفکیک این مسئله که جذب مربوط به سلولز است و یا آهارهای احتمالی، تقریباً غیرممکن است، به‌طور کل ناحیه ۱۶۰۰ تا cm^{-1} ۱۷۰۰ ناحیه پیوندهای دوگانه در نظر گرفته می‌شود. به‌طور معمول باندcm^{-1} ۱۱۰۶ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن در حلقه گلیکوزیدی است. این نوار جذبی در نمونه تاریخی به همان شکل دیده نمی‌شود، بلکه جذبی قوی درcm^{-1}

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

۱۱۰۸ وجود دارد. بعلاوه جذب ضعیفی نیز در محدوده cm^{-1} ۱۲۵۰ در نمونه تاریخی دیده می‌شود. این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده به‌وجود 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 cm^{-1} ۱۱۰۸ و cm^{-1} ۱۲۵۰ 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 cm^{-1} ۱۵۹۰ 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 (cm^{-1} ۱۶۴۰) در مقایسه با سطح پیک cm^{-1} ۱۳۱۶ 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 cm^{-1} ۱۱۶۰ 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} ۱۶۴۰) در مقایسه با سطح پیک cm^{-1} ۱۳۱۶ در برخی نمونه‌ها (D,F) مشاهده می‌شود. باند cm^{-1} ۱۳۱۶ ناشی از ارتعاش خمشی CH_2 و مربوط به میزان سلولز بلوری است [25]. در محدوده cm^{-1} ۱۴۶۰ افزایش OH در نمونه‌های درمان شده نشان از احیاء ترکیبات کربونیل و کربوکسیل به گروه‌های هیدروکسیل دارد (شکل ۷ و شکل ۸). در محدوده cm^{-1} ۱۵۹۰ 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.

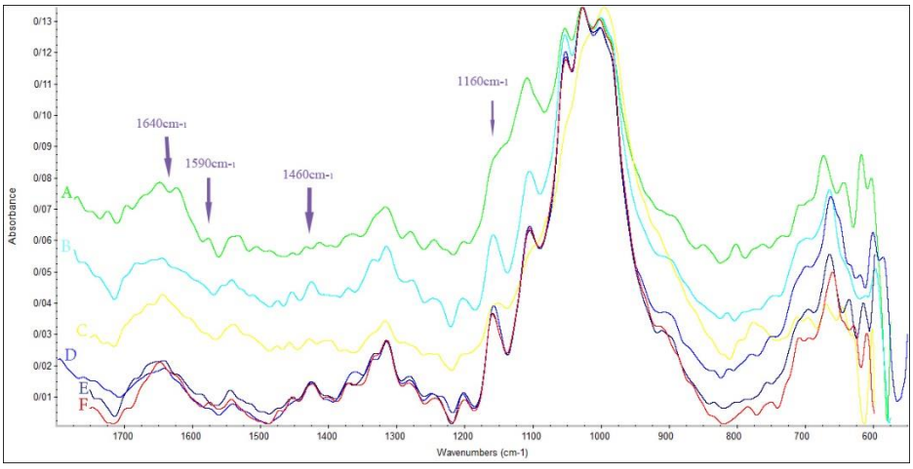


شکل ۶: طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد (A)- نمونه درمان شده با آب مقطر، ۱ ساعت (G)– نمونه درمان شده با آب مقطر، ۲ ساعت (F)– نمونه درمان شده با آب مقطر، ۳ ساعت (D)– نمونه درمان شده با آب مقطر، ۴ ساعت (E)– نمونه درمان شده با آب مقطر، ۵ ساعت (C)–نمونه درمان شده با آب مقطر، ۲۴ ساعت (B).

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).

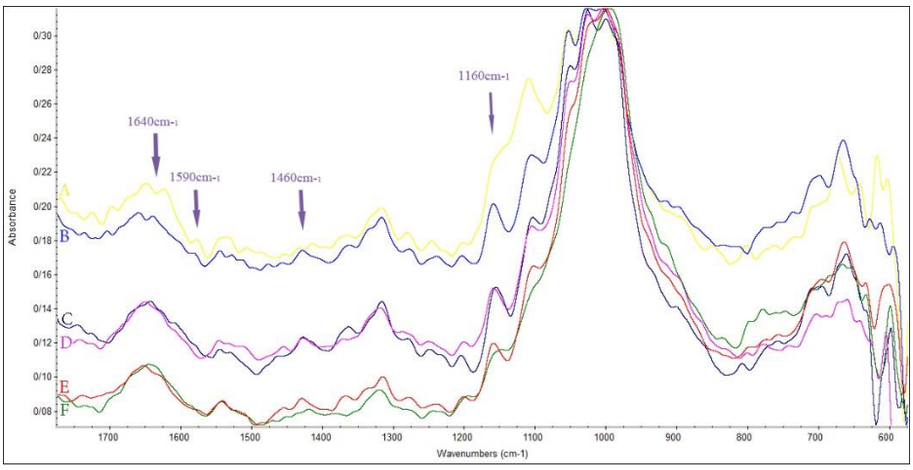
[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



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).

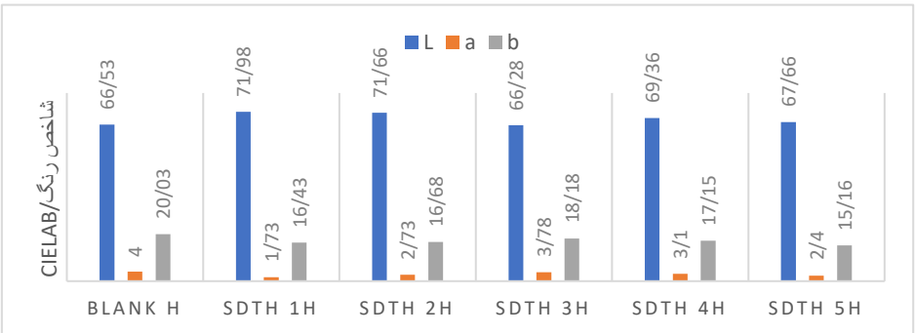
Fig. 8: FTIR-ATR spectrum of blank paper sample (A) - sample treated with sodium dithionite, 1 hour (B)-Sample treated with sodium dithionite, 2 hours (E)-sample treated with sodium dithionite, 3 hours (F)-sample treated with sodium dithionite, 4 hours (D) -sample treated with sodium dithionite, 5 hours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

به‌طورکلی در همه نمونه‌های درمان شده با سه روش شست‌وشو با آب مقطر، احیا با بوروهیدرید سدیم ۱ درصد در آب مقطر و دی‌تیونیت سدیم ۱درصد در آب مقطر، کاهش در جذب پیوندهای دوگانه (۱۶۰۰–۱۷۰۰) مشاهده می‌شود. همچنین کاهش در جذب $۱۵۹۰cm^{-1}$، افزایش در جذب $۱۴۶۰ cm^{-1}$، افزایش جذب در $۱۱۶۰ cm^{-1}$و کاهش در جذب $۱۲۵۰cm^{-1}$ 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.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

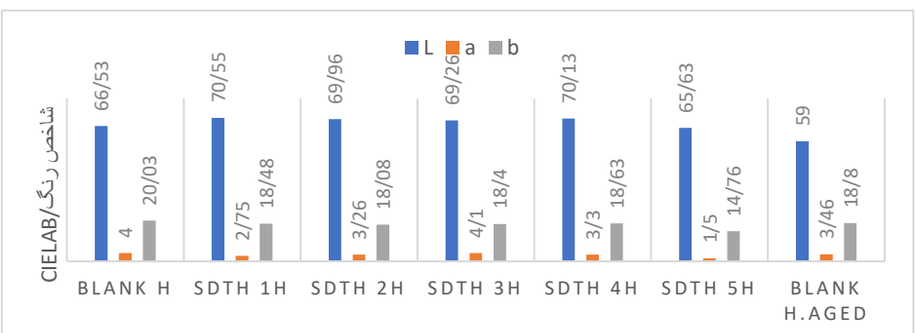
٤-٤. ارزیابی رنگ‌سنجی نمونه‌ها

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 تسریع شده، نمونه شاهد تیره‌تر گشته، اما نمونه‌های درمان شده دارای ثبات بوده‌اند. این نشان می‌دهد دی-تیونیت 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 (شکل۱۰).



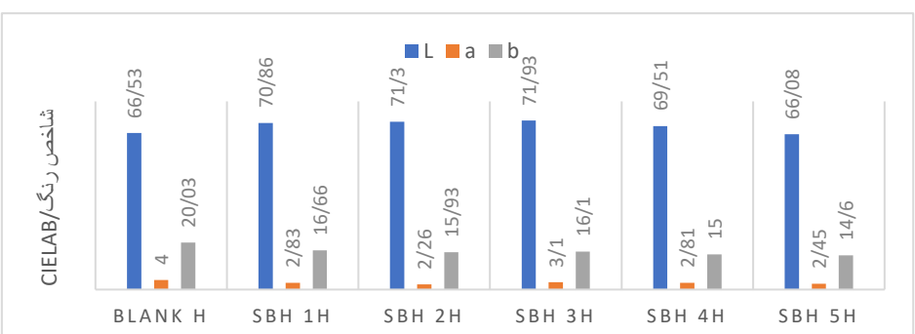
شکل ۹: مولفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با دی‌تیونیت سدیم قبل از کهنه‌سازی.

Fig. 9: Color parameters of historical samples treated with sodium dithionite before aging.



شکل ۱۰: مولفه‌های 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.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

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 ۱ و ۲ و۳ ساعت با افزایش مؤلفه L^* همراه بوده‌اند که باعث افزایش روشنی نمونه‌ها گشته و نمونه درمان شده در بازه زمانی ۲ ساعت با ۱۴ 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 (مؤلفهL^*) 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 ۵ و ۲۴ ساعت نیز دیده می‌شود. در بازه‌های زمانی ۱ تا ۴ ساعت، ثبات در مؤلفه‌های L، a و b ثبت شده است (شکل ۱۴).

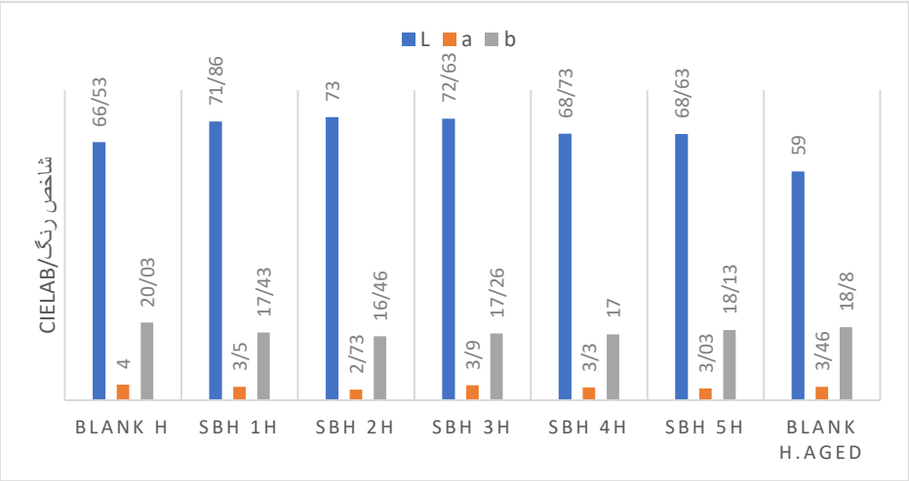
نمودارها قبل و پس کهنه‌سازی نشان می‌دهد درمان با آب مقطر تأثیر کمتری نسبت به دو ماده کاهنده بر رنگ نمونه‌های تاریخی داشته است. آهار موجود در کاغذ می‌تواند عامل پیشگیری کننده از خروج محصولات تخریب رنگی از ساختار کاغذ تحت فرایند شست‌وشو باشد و همچنین برخی محصولات تخریب رنگی که پیوند مستحکمی با ساختار کاغذ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

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 ۷/۶۴) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی ۴ ساعت با ΔE برابر با ۱/۶۸ و بالاترین ΔE در مدت‌زمان درمان ۳ ساعت برابر با ۳ 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 ۷/۶۴) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی ۳ ساعت با ΔE برابر با ۱/۵۷ و بالاترین میزان تغییرات در مجموع سه فاکتور در مدت‌زمان درمان ۵ ساعت با ΔE برابر با ۴/۳۹ 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 ۷/۶۴) داشته‌اند و پایین‌ترین میزان تغییرات رنگی مربوط به نمونه درمان شده در بازه زمانی ۱ ساعت با ΔE برابر با ۰/۴ بوده است که با توجه به تأثیر کم این درمان بر رنگ کاغذ، پذیرفتنی است (شکل ۱۷).

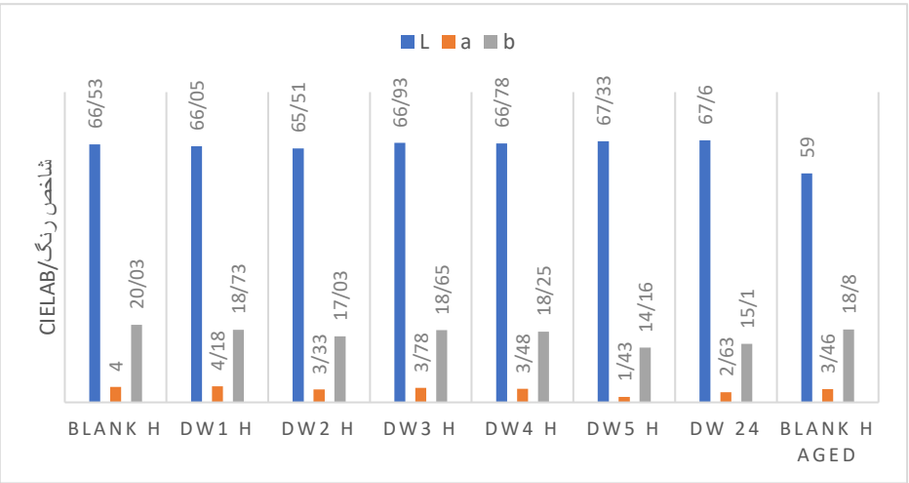
تغییر رنگ نمونه‌های کاغذ، نتیجه اکسایش واحدهای انیدروگلوکزی مولکول‌های سلولزی و منتسب به حضور کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از حضور سه گروه الکلی مهم$RCHO$ و $R'RC=O$ و$COOHR$ (به ترتیب آلدئید، کتون و اسیدکربوکسیلیک) در اتم‌های کربن C_2 و C_3 و بعضاً C_5 و C_6 از واحدهای انیدروگلوکزی پلیمر سلولز است [26-27]. 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 حلقه های پیرانوزی) و شکست پیوندهای C-C در برابر تأثیرات اکسایشی است (شکل۱۸).

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



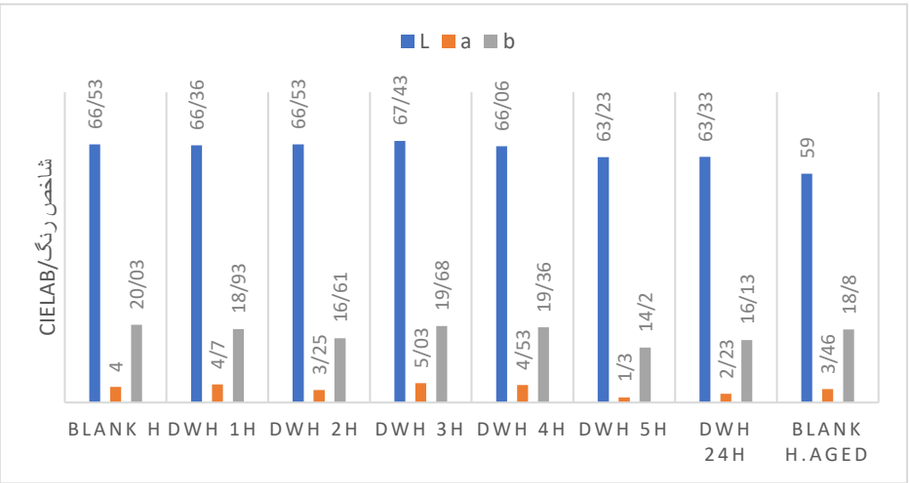
شکل ۱۲: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با بوروهیدرید سدیم پس از کهنه‌سازی.

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



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

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

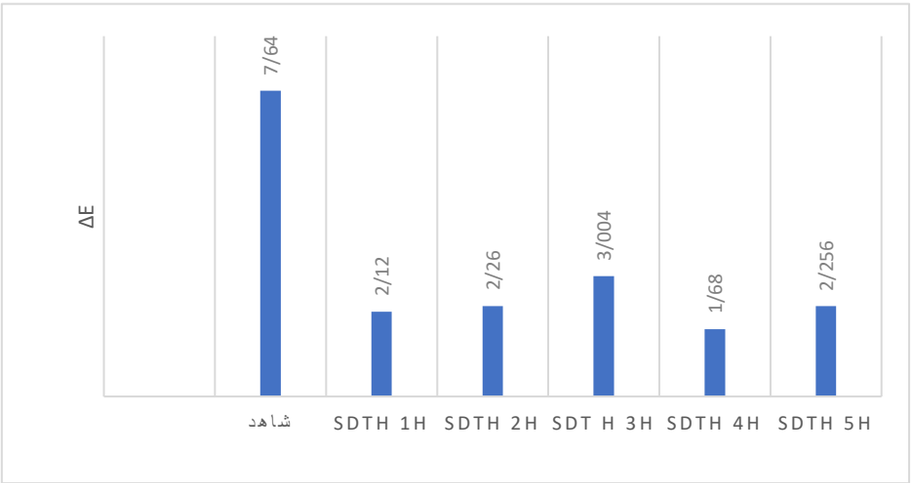


شکل ۱۴: مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های تاریخی درمان شده با آب مقطر پس از کهنه‌سازی.

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

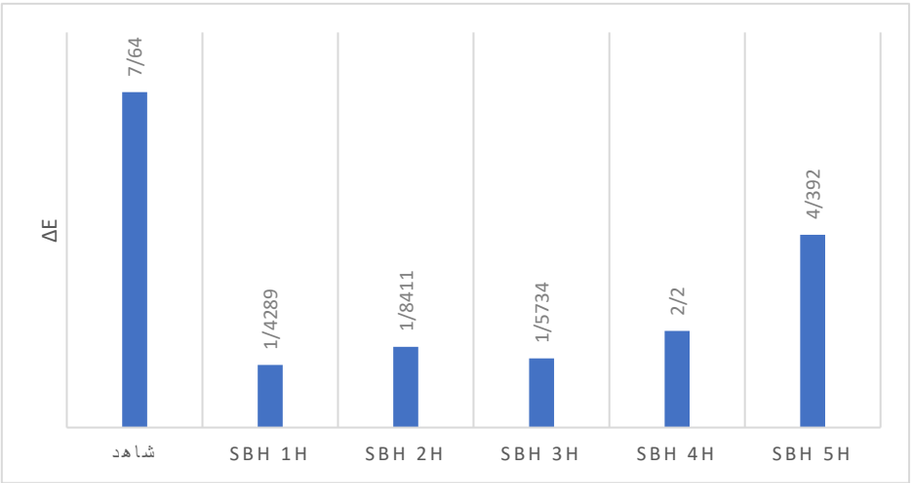
[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



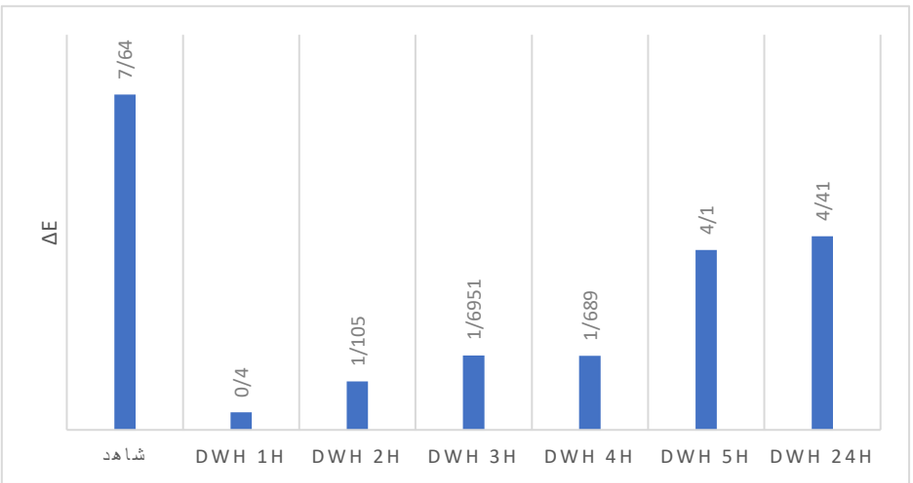
شکل ۱۵: اختلاف رنگ کلی نمونه‌های تاریخی درمان شده با دی‌تیونیت سدیم پس از کهنه‌سازی.

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.

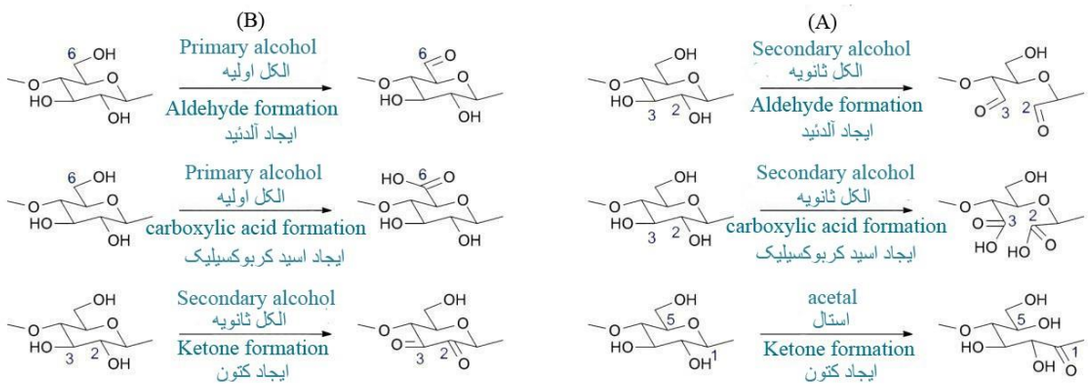


شکل ۱۷: اختلاف رنگ کلی نمونه‌های تاریخی درمان شده با آب مقطر پس از کهنه‌سازی.

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

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



شکل ۱۸: شمایی 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 انیدروگلوکزی 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].

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 خمشی 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 کششی آن هست. بر اساس شکل‌های ارائه‌شده 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 برعکس اتفاق می‌افتد و گروه‌های هیدروکسیل از گروه‌های کربونیل و کربوکسیل تشکیل می‌شود.

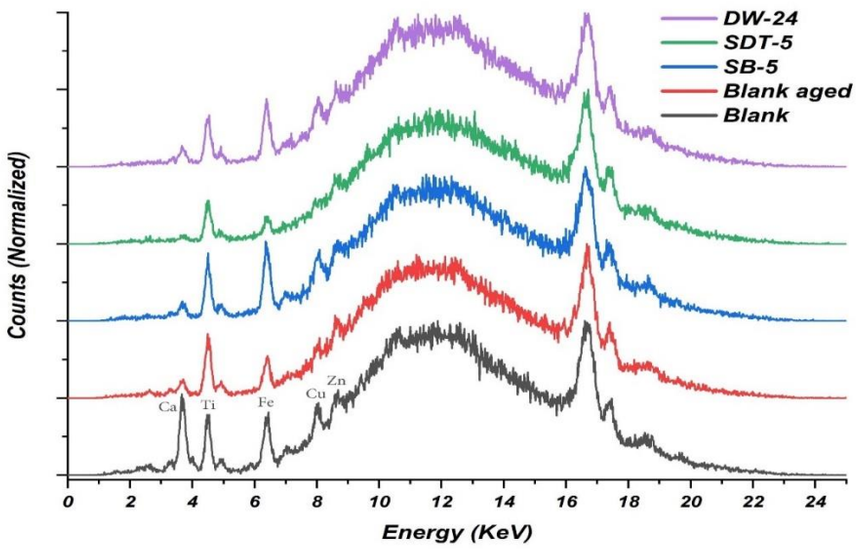
کروموفور بخشی از یک مولکول است که مسئول رنگ آن است. کروموفورها تقریباً همیشه در یکی از این دو شکل افزایش پیدا می‌کنند: پیوند دوگانه مزدوج و کمپلکس‌های فلزی [29]. تئوری کروموفور و آگزوکروم که اولین بار بیش از ۱۰۰ سال پیش پیشنهاد شده است، هنوز برخی شایستگی‌هایش را به‌عنوان یک روش ساده برای توضیح منشأ رنگ 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. آگزوکروم‌هایی که عموماً با آن‌ها مواجهه می‌شویم، گروه‌هایی هستند که شدت رنگ آن‌ها افزایش پیدا کرده و جذب نور آن‌ها به طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود و شامل گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمینو (NR2) هستند [30].

۵-٤. فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

بررسی طیف XRF نمونه مرکب 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 نمونه‌هاست. کلسیم می‌تواند به‌عنوان پرکننده در ساختار کاغذ شناسایی شود. عنصر آهن فقط در نمونه کهنه‌سازی 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 آهنی مازویی بودن مرکب این نسخه باشد. همچنین عناصر روی و مس از عناصر گزارش شده در ترکیب مرکب آهنی مازویی [31] تنها در نمونه درمان شده با دی‌تیونیت سدیم کاهش قابل توجهی داشته است؛ بنابراین دی‌تیونیت سدیم بیش از دو ماده دیگر سبب اضمحلال مرکب کاغذ تاریخی شده است (شکل ۱۹).

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]



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

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

۵. نتیجه‌گیری

رنگ ترکیبات آلی ناشی از وجود تعداد زیادی پیوندهای چندگانه متصل‌به‌هم 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 زردشدگی کاغذ می‌شوند. بررسی داده‌های حاصل از آزمایش‌های این پژوهش نشان می‌دهد، هر دو ماده کاهنده در مقایسه با شست‌وشو با آب خالص، تأثیر مثبتی بر زردشدگی کاغذ تاریخی داشته‌اند که از این میان، بوروهیدرید سدیم نسبت به دی‌تیونیت سدیم عملکرد بهتری را داشته است. این ماده با ایجاد ذخیره قلیایی مناسب در کاغذ تاریخی، سبب کاهش اسیدیته آن به یک pH تقریباً خنثی شده است. داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی در نمونه‌های تاریخی، 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 مادون‌قرمز نمونه‌ها نشان از احیای زنجیره سلولز توسط درمان با مواد کاهنده دارد. به‌طورکلی، استفاده از احیاکننده‌ها در آب شست‌وشو می‌تواند به انحلال ترکیبات رنگی که اتصالات مستحکمی با ساختار کاغذ دارند و به‌راحتی توسط شست‌وشو خارج نمی‌شوند کمک کرده و همچنین در یک واکنش معکوس، گروه‌های آلدئید و کتون را به کربوهیدرات‌ها کاهش دهد. عملکرد کاغذ با حذف کربونیل‌های کتون و آلدئید بهبود می‌یابد. کاهش گروه‌های کتونی و آلدئیدی توسط مواد کاهنده باعث کاهش شدت تمایل به زرد شدگی 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.

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]
[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

سپاسگزاری

پژوهش حاضر برگرفته از رساله دکتری نویسنده اول با عنوان «درمان آسیب زردشدگی ناشی از اکسایش سلولز کاغذهای تاریخی با استفاده از شست‌وشو و عوامل کاهنده» هست که تحت راهنمایی نویسندگان دوم و چهارم و 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 کوچکزایی، عضو هیئت علمی دانشگاه هنر اسلامی تبریز، در انجام این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

References

[1] [Cristina Area M, Cheradame H. Paper aging and degradation; recent findings and research methods. Bio Resources. 2011; 6:5307-5337.

[2] Hennniges 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] [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, Rigdahl 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

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]

[سیلور اشتاین رابرت ام، وبستر اف، کیمل د. شناسایی ترکیبات آلی به روش طیف سنجی. مترجم: صادقی میرمحمد، سعیدی محمدرضا. انتشارات: نوپردازان ۱۳۸۸].

[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.

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;659:411-420.

[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]

[Downloaded from jra-tabriziau.ir on 2025-12-08]

[DOI: 10.52547/jra.9.1.351]