

Correction of yellowing caused by oxidation of paper cellulose using sodium borohydride and sodium dithionite

Mostafa khajeh mahmoudi¹, Mehrnaz Azadi Boyaghchi², Mohsen Mohammadi Achachlouei³,
Majid Ghahraman Afshar

1*-Corresponding author, PhD in conservation and restoration of cultural and historical objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan Art University, Isfahan, Iran, Email: m.kh.mahmoudi@gmail.com

2- Associate Professor, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Arts, Isfahan, Iran

3- Assistant Professor, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Arts, Isfahan, Iran

4- Assistant Professor, Chemistry and Process Research Department, Niroo Research Institute (NRI), Tehran, Iran

Received: June 2023

Revised: August 2023

Accepted: August 2023

Abstract:

Background and objectives: Pulp bleaching is a concern of many conservationists. Research has been conducted with the aim of evaluating some traditional bleaching materials used in the preservation of documents and books, such as hydrogen peroxide and sodium borohydride, which shows that these materials do not significantly improve the mechanical properties of historical papers. Also, investigating the effect of reducing agents on oxidized papers has shown the effectiveness of tert-butylamine borane complex. In another study, five dyeing processes with oxidizers (calcium hypochlorite, hydrogen peroxide in two concentrations, light bleaching and potassium permanganate) and two dyeing processes with reducing agents (sodium borohydride and tert-butylamine borane) were compared. Their effect on alfa cellulose (Whatman filter paper) and two different historical papers have been investigated. The results indicate that all the tested dye removal methods have led to a clear increase. Due to the differences of opinion, in this research, the effectiveness of two reducing agent sodium borohydride and sodium dithionite on the appearance and structural characteristics of paper is investigated.

Methodology: In this research, Whatman Filter Paper No. 1 (Whatman Filter Paper No. 1) made in England with a thickness of 180 microns, diameter of 11 cm, basis weight of 87 grams per square meter and ash content of 0.06% was used. . Chemical reagents including potassium persulfate, sodium borohydride and sodium dithionite reagent grade were prepared in a laboratory from Merck, Germany. Three solutions including potassium persulfate (2% by weight/volume), sodium borohydride (1% by weight/volume), sodium dithionite (1% by weight/volume) in distilled water (distilled water, pH; 7), to perform tests on zinc. Paper samples have been used by immersion. Whatman filter paper samples were subjected to oxidation in 2% potassium persulfate in distilled water for 2 days (48 hours) and then the samples were immersed. Next, the identified samples were modified by two solutions of sodium borohydride and sodium dithionite 1% in distilled water for 1 to 5 hours and then purified in distilled water. Also, the samples were subjected to accelerated aging according to ASTM standard number D4714-96 at a temperature of 90±2 centigrade and a relative humidity of 50±2% for 384 hours. Test methods include

potentiostat, colorimetry, tensile strength, pH measurement, scanning electron microscope and infrared examination.

Results: The results show that potassium persulfate is the most neutralizing solution among the three solutions used on the first day, and it also indicates the reducing power of two solutions of sodium dithionite and sodium borohydride, which according to the test results, sodium borohydride is the reducing power compared to sodium dithionite. The sample prepared with pH 3.92, after accelerated aging, was accompanied by an increase of several units of pH after modification with two reducing substances. Examining the data obtained from the tensile strength test shows that in comparison with the tested samples with a tensile index of 1.06, the samples modified with sodium borohydride and sodium dithionite increased the index in all five modified periods. The infrared spectrometry investigation of the samples modified with sodium borohydride and sodium dithione shows that this old material improves the structure of cellulose after aging by changing the C=O bonds to C-O and reducing the area of 1640 cm^{-1} . The reduction of the absorption band in the region of 1640 cm^{-1} has been opened in almost all time cases with this material compared to the modified sample. Based on the data, samples modified with sodium borohydride and sodium dithionite had a significant increase (approximately 25 units) in the L-factor (light-darkness) after aging, indicating that two substances have increased the brightness of the sample by reviving the color compounds. In the microscopic examination of the surface of the fibers, in the samples identified with potassium persulfate, local separation of the fibers is observed. In the samples modified with sodium borohydride and sodium dithionite, fibers with higher consistency and entanglement are observed.

Conclusion: Double bonds and carbon groups in paper samples formed with potassium persulfate have been the main responsible for the yellowness and darkness of the paper. The reducing agents, sodium borohydride and sodium dithionite reduce this aldehyde and ketone to hydrocarbon. With the loss of multiple conjugates, the light absorption of the paper is reduced and this causes the paper to brighten. The double bonds and their regeneration also cause rearrangement of the cellulose chain, which has resulted in increasing the mechanical resistance and strength of the paper samples.

Keywords: Yellowing, Paper oxidation, Whitening, Reducing agents.

اصلاح زرد شدگی ناشی از اکسایش سلولز کاغذ با استفاده از بوروهیدرید سدیم و دی تیونیت سدیم

مصطفی خواجه محمودی^{۱*}، مهرانز آزادی بویاغچی^۲، محسن محمدی آچاچلویی^۳ و مجید قهرمان افشار^۴

* نویسنده مسئول، دکتری حفاظت و مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران،

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

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 پذیرش: شهریور ۱۴۰۲

تاریخ اصلاح نهایی: مرداد ۱۴۰۲

تاریخ دریافت: خرداد ۱۴۰۲

چکیده

سابقه و هدف: سفیدکاری کاغذ دغدغه بسیاری از حفاظت‌گران است. تحقیقاتی با هدف ارزیابی برخی مواد سفیدکننده سنتی مورد استفاده در حفاظت اسناد و کتاب‌ها مانند پراکسید هیدروژن و بوروهیدرید سدیم انجام شده است که نشان می‌دهد این مواد در خصوصیات مکانیکی کاغذهای تاریخی بهبود قابل توجهی ایجاد نمی‌کند. همچنین بررسی تأثیر احیاء کننده‌ها بر کاغذهای اکسید شده، نشان از اثربخشی کمپلکس ترت بوتیل آمین بوران داشته است. در بررسی دیگر، پنج فرایند رنگبری با اکسیدکننده‌ها (هیپوکلریت کلسیم، پراکسید هیدروژن در دو غلظت، سفیدگری نوری (Light Bleaching) و پرمنگنات پتاسیم) و دو فرایند رنگبری با احیاء کننده‌ها (بوروهیدرید سدیم و ترت بوتیل آمین بوران) با یکدیگر مقایسه و تأثیر آنها بر روی سلولز خالص (کاغذ صافی واتمن) و دو کاغذ مختلف تاریخی بررسی شده است. نتایج حکایت از آن دارد که تمام روش‌های رنگبری آزمایش شده منجر به افزایش روشنی شده‌اند. با توجه به اختلاف نظرها، در این پژوهش میزان اثربخشی دو ماده کاهنده بوروهیدرید سدیم و دی تیونیت سدیم بر ویژگی‌های ظاهری و ساختاری کاغذ بررسی می‌گردد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق از کاغذ فیلتر واتمن شماره ۱ (Whatman Filter Paper No. 1) ساخت کشور انگلستان با ضخامت ۱۸۰ میکرون، قطر ۱۱ سانتی‌متر، وزن پایه ۸۷ گرم بر مترمربع (گرم‌ماژ) و درصد خاکستر ۰/۰۶ درصد استفاده شده است. معرف‌های شیمیایی شامل پرسولفات پتاسیم، بوروهیدرید سدیم و دی تیونیت سدیم در بالاترین خلوص در نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه شده است. سه محلول شامل پرسولفات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی)، بوروهیدرید سدیم (۱ درصد وزنی/حجمی) و دی تیونیت سدیم (۱ درصد وزنی/حجمی) در آب مقطر (Distilled water, pH; 7)، برای انجام آزمون‌ها بر روی نمونه‌های کاغذ به شیوه غوطه‌وری استفاده شده است. نمونه‌های کاغذ فیلتر واتمن به مدت ۲ روز (۴۸ ساعت) تحت اکسیداسیون در محلول ۲ درصد پرسولفات پتاسیم در آب مقطر به روش غوطه‌وری قرار گرفتند و بعد نمونه‌ها شسته شدند. در ادامه، نمونه‌های اکسید شده به وسیله دو محلول بوروهیدرید سدیم و دی تیونیت سدیم ۱ درصد در آب مقطر در بازه‌های زمانی ۱ تا ۵ ساعت، اصلاح شده و بعد در آب مقطر شسته شدند. همچنین، نمونه‌ها تحت کهنه‌سازی تسریع یافته بر اساس استاندارد ASTM به شماره D4714-96 در درجه حرارت 90 ± 2 سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی 50 ± 2 درصد به مدت ۳۸۴ ساعت قرار گرفتند. روش‌های آزمون شامل پتانسیواستات، رنگ‌سنجی، مقاومت به کشش، pH سنجی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف‌سنجی مادون قرمز است.

نتایج: نتایج نشان می‌دهد اکسیدکننده‌ترین محلول در بین سه محلول مورد استفاده در روز اول، پرسولفات پتاسیم است و نشان‌دهنده کاهنده بودن دو محلول دی تیونیت سدیم و بوروهیدرید سدیم است که با توجه به نتایج آزمون، بوروهیدرید سدیم قدرت کاهندگی بیشتری را نسبت به دی تیونیت سدیم نشان می‌دهد. نمونه اکسید شده با $pH 3/92$ پس از کهنه‌سازی تسریع یافته، با افزایش چند واحدی pH پس از اصلاح با دو ماده کاهنده همراه بوده است. بررسی داده‌های حاصل از آزمون مقاومت به کشش نشان می‌دهد در قیاس با

نمونه اکسید شده با شاخص کشتش ۱/۰۶، نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم در همه پنج بازه زمانی اصلاح، سبب افزایش شاخص کشتی نمونه‌های کاغذ شده است. بررسی طیف‌سنجی مادون‌قرمز نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد این ماده کاهنده، با احیاء پیوندهای $C=O$ به $C-O$ و کاهش جذب در ناحیه 1640 cm^{-1} سبب بهبود ساختار سلولز پس از کهنه‌سازی تسریع یافته شده است. کاهش باند جذبی در ناحیه 1640 cm^{-1} تقریباً در همه بازه‌های زمانی اصلاح با این ماده نسبت به طیف نمونه اکسید شده دیده می‌شود. بر اساس داده‌ها، نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم افزایش قابل توجهی (تقریباً ۲۵ واحدی) را در فاکتور L (روشنی-تیرگی) پس از کهنه‌سازی داشته‌اند که نشان می‌دهد این دو ماده با احیاء ترکیبات رنگی سبب افزایش روشنی نمونه‌ها شده‌اند. در بررسی میکروسکوپی از سطح الیاف، در نمونه اکسید شده با پرسولفات پتاسیم جدایی موضعی الیاف مشاهده می‌شود. در نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم، الیاف با قوام و درهم‌تنیدگی بیشتری مشاهده می‌گردد.

نتیجه‌گیری: پیوندهای دوگانه و گروه‌های کربونیل شکل گرفته در نمونه کاغذهای اکسید شده با پرسولفات پتاسیم، مسئول اصلی زردی و تیرگی کاغذ بوده‌اند. عوامل کاهنده بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم سبب کاهش این آلدئید و کتون به هیدروکربن شده، در نتیجه با از بین رفتن پیوندهای چندگانه مزدوج، جذب نور کاغذ کم شده و این مسئله سبب افزایش روشنی کاغذ شده است. کاهش پیوندهای دوگانه و احیاء آنها سبب بازآرایی دوباره زنجیره سلولز شده که به افزایش مقاومت مکانیکی و استحکام نمونه‌های کاغذ منجر شده است.

واژه‌های کلیدی: زردشدگی، اکسیداسیون کاغذ، رنگبری، عوامل کاهنده.

مقدمه

کهنگی کاغذ و حفاظت آن، از مسائل نگران‌کننده برای مسئولان در آرشیوها و مجموعه‌های کتابخانه‌ای می‌باشد. کاغذ ماده‌ای چند جزئی است و به دلیل پیچیدگی ساختاری و طبیعت متنوع آن، تفسیر یافته‌های پژوهشی در شیمی کاغذ بسیار پیچیده است (Cristina Area & Cheradame, 2011). زرد شدگی (yellowing) کاغذهای تاریخی و روش‌های اصلاح آنها، دغدغه بسیاری از افراد مرتبط با این آثار است. از این رو، رنگبری (bleaching) یکی از قدیمی‌ترین روش‌های اصلاح این زرد شدگی می‌باشد. با این حال، کاربرد مواد رنگبر و مبنای این روش در ارتباط با کاغذهای تاریخی همچنان بحث‌برانگیز بوده است (Henniges & Potthast, 2009). تمایل کاغذ به زردی با گذشت زمان، تحت عنوان برگشت روشنی شناخته می‌شود. کاغذها دارای دو نوع ساختار اصلی دارای لیگنین و فاقد لیگنین هستند. در کاغذهای حاوی لیگنین، لیگنین عامل مهمی برای ایجاد رنگ در فرایند زرد شدن کاغذهای تولید شده از خمیر کاغذهای مکانیکی است. در کاغذهای بدون لیگنین، زرد شدگی معمولاً با اکسیداسیون سلولز و مواد همراه آن مانند همی‌سلولز همراه است که منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل می‌شود.

Mosca Conte و همکاران (۲۰۱۲) در مقاله‌ای تحت

عنوان «نقش اکسیداسیون سلولز در زرد شدگی کاغذهای تاریخی» به بررسی نقش اکسیداسیون سلولز در برخی از کاغذهای متعلق به قرن ۱۵ میلادی پرداخته‌اند و پس از بررسی ساختاری نمونه‌های تاریخی اقدام به نمونه‌سازی از روی آنها و کهنه‌سازی نمونه‌ها می‌کنند. در ادامه، هم از نمونه‌های تاریخی و هم از نمونه‌های ساخته شده و پیرسازی شده به صورت مصنوعی، با استفاده از محاسبات نظری روشی به نام initio-AB که بر اساس نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان تفسیر شده است غلظت رنگ‌سازهایی را که باعث تغییر رنگ شده‌اند اندازه‌گیری می‌کنند. آنان معتقدند مجموع رنگ‌سازهای تولید شده ثانویه در زمان پیری اثر، به شدت وابسته به شرایط زیست‌محیطی است که شیء در طول عمر خود در معرض آن قرار داشته است.

رنگ‌برهای 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 (Conjugated system) معروف به

از اثربخشی کمپلکس ترت بوتیل آمین بوران نه تنها بر روی کاغذ اکسید شده به صورت مصنوعی، بلکه بر روی چاپ‌های اصلی داشته است. کیفیت ظاهری همه چاپ‌ها بهبود یافته، درخشندگی رنگ‌ها بیشتر شده و همه رنگ‌ها تشدید شده‌اند و رنگ زرد خود را بدون تغییر سایر جنبه‌ها از دست داده‌اند (Bicchieri, & Brusa, 2017).

در بررسی انجام شده توسط Henniges و Potthast (۲۰۰۹)، پنج فرایند رنگبری با اکسیدکننده‌ها (هیپوکلریت کلسیم، پراکسید هیدروژن در دو غلظت، سفیدگری نوری (Light Bleaching) و پرمنگنات پتاسیم) و دو فرایند رنگبری با احیاء کننده‌ها (بورویدرید سدیم و ترت بوتیل آمین بوران) با یکدیگر مقایسه و تأثیر آنها بر روی سلولز خالص (کاغذ صافی واتمن) و دو کاغذ مختلف تاریخی بررسی شده است. نتایج حکایت از آن دارد که تمام روش‌های رنگبری آزمایش شده منجر به افزایش روشنی شده‌اند و همه آنها سفیدگرهای کارآمدی هستند. رنگ‌برهای اکسیدکننده تمایل به افزایش میزان عملکرد سلولز اکسیده شده دارند. باین‌حال، بین روش‌های اصلاح، تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و تمام اکسیدکننده‌ها در برخی موارد باعث آسیب‌های زیادی به سلولز شده‌اند. همچنین هر دو ماده احیاء کننده با موفقیت باعث کاهش گروه‌های کربونیل و حفاظت بخشی از سلولز از نظر تثبیت وزن مولکولی شده‌اند. با توجه به اختلاف نظرها درباره تأثیر ترکیبات رنگبر بر کاغذ، در این پژوهش میزان اثربخشی دو ماده کاهنده بر ویژگی‌های ظاهری و ساختاری کاغذ بررسی می‌گردد.

در این تحقیق، از دو ماده کاهنده بورویدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم برای رنگبری کاغذ صافی واتمن (Filter Paper Whattman) به شیوه غوطه‌وری در آب مقطر استفاده شد. پس از مرحله رنگبری، خصوصیات ظاهری، شیمیایی و مکانیکی با روش‌های آزمون رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی مادون قرمز، آزمون کشش و آزمون اسیدیته تعیین ویژگی شد. در نهایت، نتایج حاصل از اعمال رنگ‌برهای مختلف با یکدیگر مقایسه و تأثیر هر یک بر روی ساختار و ظاهر کاغذ بررسی گردید.

کروموفور (chromophore) بستگی دارد که شکست سیستم مزدوج، آن را بی‌رنگ می‌کند. این فرایندی است که در رنگ بری اتفاق می‌افتد. رنگ‌برهای شیمیایی ممکن است عوامل اکسیدکننده و یا احیاءکننده باشند (Smith, 2012).

رنگ‌برهای اکسیدکننده تحت واکنش اکسیداسیون (oxidation)، سبب شکست ساختار مواد رنگی آلی و از بین رفتن آنها می‌شوند. اما اکسیداسیون یک واکنش مخرب است که می‌تواند بر ساختار اصلی کاغذ تأثیر بگذارد و باعث تخریب آن شود. رنگ‌برهای کاهنده اما با احیاء محصولات تخریب رنگی و تبدیل پیوندهای دوگانه جاذب نور به پیوندهای یگانه، سبب کاهش جذب نور کاغذ و بهبود خواص ظاهری کاغذ می‌شوند. پژوهشگران با بررسی تأثیر اکسیدکننده‌ها بر ویژگی‌های ظاهری و ساختاری کاغذ، برخی از آنها را بسیار نامطلوب دانسته‌اند. تخریب الیاف و زرد شدگی دوباره از جمله موارد آسیب این ترکیبات ذکر شده است (Khajeh-mahmoudi et al., 2021).

Rushdy و همکاران (۲۰۱۷) تحقیقی را با هدف ارزیابی برخی مواد سفیدکننده سنتی مورد استفاده در حفاظت اسناد و کتاب‌ها مانند پراکسید هیدروژن و بورویدرید سدیم انجام داده‌اند که نشان داده است پراکسید هیدروژن و بورویدرید سدیم در خصوصیات مکانیکی کاغذهای تاریخی بهبود قابل توجهی ایجاد نمی‌کند. همچنین اثر غلظت پراکسید هیدروژن و بورویدرید سدیم، زمان رنگبری و pH در فرایند رنگبری کاغذ بررسی شده است. نتایج کلی نشان می‌دهد که هیچ‌یک برای رنگبری کاغذهای تاریخی مناسب نیستند.

در تحقیق Wasif و Indi (۲۰۱۰)، نتایج حاصل از ارزیابی مؤلفه‌های مختلف کیفیتی مانند سفیدی و استحکام کششی پارچه نخی رنگبری شده با پراکسید هیدروژن در حضور فعال‌کننده رنگبر (پرسولفات پتاسیم) و تثبیت‌کننده تجاری، نتایج بهتری را نسبت به فرایند تمیزکاری و رنگبری ترکیب‌های معمولی نشان نداده و به نظر می‌رسد فرایند جدید فقط از نظر صرفه‌جویی در انرژی و زمان موفق بوده است (Wasif & Indi, 2010).

بررسی تأثیر احیاء کننده‌ها بر کاغذهای اکسید شده، نشان

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از کاغذ فیلتر واتمن شماره ۱ (*Whatman Filter Paper No. 1*) ساخت کشور انگلستان با ضخامت ۱۸۰ میکرون، قطر ۱۱ سانتی‌متر، وزن پایه ۸۷ گرم بر مترمربع (گرم‌ماژ) و درصد خاکستر ۰/۰۶ درصد استفاده شده است. معرف‌های شیمیایی شامل پرسولفات پتاسیم، بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم در بالاترین خلوص در نوع آزمایشگاهی از شرکت مرک آلمان تهیه شده است.

روش‌ها

آماده‌سازی معرف‌ها و نمونه کاغذها

سه محلول شامل پرسولفات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی)، بوروهیدرید سدیم (۱ درصد وزنی/حجمی) و دی‌تیونیت سدیم (۱ درصد وزنی/حجمی) در آب مقطر

برای انجام آزمون‌ها بر روی نمونه‌های کاغذ به شیوه غوطه‌وری استفاده شده است (Potthast & Henniges, 2009).

نمونه‌های کاغذ فیلتر واتمن به مدت ۲ روز (۴۸ ساعت) تحت اکسیداسیون در محلول ۲ درصد پرسولفات پتاسیم در آب مقطر به روش غوطه‌وری قرار گرفتند و بعد نمونه‌ها شسته شدند. در ادامه، نمونه‌های اکسید شده به وسیله دو محلول بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم ۱ درصد در آب مقطر در بازه‌های زمانی ۱ تا ۵ ساعت، اصلاح شده و بعد در آب مقطر شسته شدند (Bicchieri, & Brusa, 2017). همچنین نمونه‌ها تحت کهنه‌سازی تسریع یافته بر اساس استاندارد *ASTM D4714-96* در درجه حرارت 90 ± 2 سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی 50 ± 2 درصد به مدت ۳۸۴ ساعت قرار گرفتند. به منظور سهولت در خواندن و کوتاه‌نویسی، نام و کد اختصاری نمونه‌های تحت آزمون و توضیحات مربوط به آنها در جدول راهنمای زیر آورده شده است.

جدول ۱- راهنمای علائم اختصاری استفاده شده برای نمونه‌ها

Table 1. Guide to abbreviations used for samples

considerations	Abbreviation code	Samples
Filter paper without modification	BP	Blank
Oxidized with potassium persulfate	KSP	Oxidized with $K_2S_2O_8$
Modified with sodium borohydride	SB	Modified with $NaBH_4$
Modified with sodium dithionite	SDT	Modified with $Na_2S_2O_4$

کشش بر اساس استاندارد ملی *ISIRI* به شماره ۲-۸۲۷۳، آزمون سنجش اسیدیته بر اساس استاندارد *TAPPI T529 om-99* و بررسی میکروسکوپی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل *EM3900M* ساخت شرکت *KYKY* از کشور چین ثبت گردید. در نهایت نتایج آزمون‌های تعیین ویژگی قبل و پس از اکسید شدن، قبل از اصلاح ساختاری، بعد از اصلاح ساختاری و بعد از کهنه‌سازی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند.

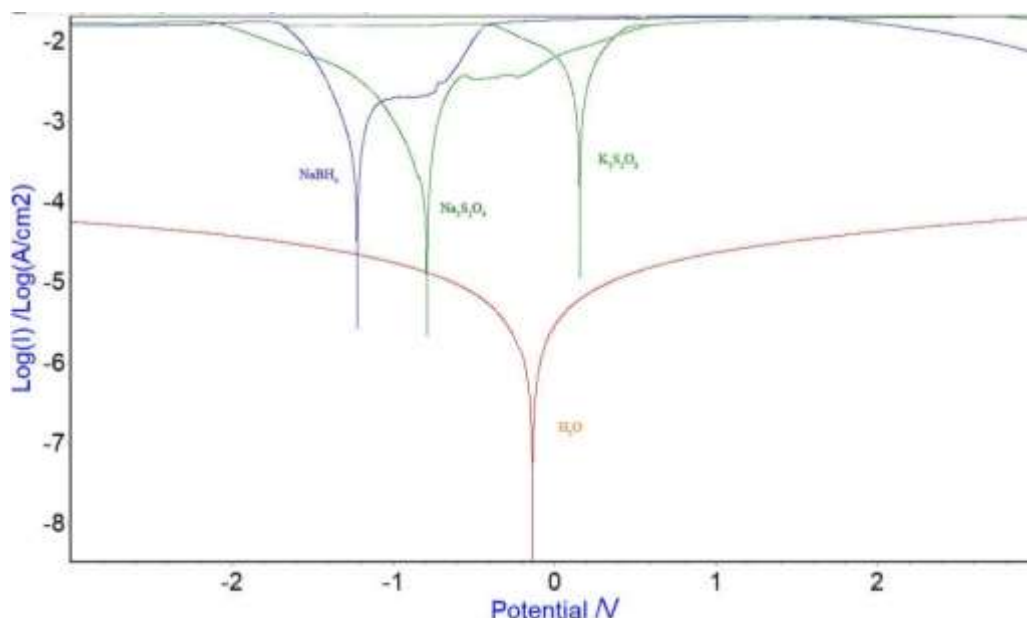
آزمون‌های تعیین ویژگی محلول‌ها و نمونه‌های کاغذ ظرفیت خوردگی محلول‌های اکسیدکننده و احیاء کننده ابتدا توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات با روش پلاریزاسیون تافل (*Tafel polarization*) بررسی شد. آنگاه خواص نمونه‌های کاغذ اکسید شده و اصلاح شده، با روش‌های تعیین ویژگی بررسی و تغییرات ساختاری آنها به روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون‌قرمز، آزمون رنگ‌سنجی بر اساس سیستم *CIE* (*International Commission Illumination*) آزمون

نتایج

پتانسیواستات

شکل ۱ و جدول ۲، میزان ظرفیت خوردگی و اسیدیته سه محلول پرسولفات پتاسیم ۲ درصد با pH اسیدی (۳/۲)، بوروهیدرید سدیم ۱ درصد با pH قلیایی (۹/۸) و دی تیونیت سدیم ۱ درصد با pH اسیدی (۵/۹) مورد استفاده در این پژوهش و آب مقطر را در روز اول نشان می‌دهد. الکترولیت مورد استفاده برای این آزمون، NaCl ۰/۵ مولار است. هرچه ظرفیت بیشتر باشد، احتمال وقوع اکسیداسیون بیشتر است. ظرفیت به شدت به جابه‌جایی الکترون‌ها و حضور آنیون‌ها در ترکیب ماده تحت آزمون بستگی دارد. ظرفیت 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 (Burgess, 1982). نتایج نشان می‌دهد اکسیدکننده‌ترین محلول در بین سه محلول مورد استفاده در روز اول، پرسولفات پتاسیم است که آن به دلیل آزاد شدن آنیون پرسولفات است. همچنین نشان‌دهنده کاهنده بودن دو محلول دی تیونیت سدیم به دلیل آزاد شدن آنیون دی تیونیت و بوروهیدرید سدیم به دلیل آزاد شدن آنیون بوروهیدرید است، با توجه به نتایج آزمون، بوروهیدرید سدیم قدرت کاهندگی بیشتری را نسبت به دی-تیونیت سدیم نشان می‌دهد.



شکل ۱- اختلاف ظرفیت محلول‌های تحت آزمون/برحسب میلی‌ولت

Figure 1. Corrosion potential of solutions under test/in millivolts

جدول ۲- ظرفیت خوردگی و pH محلول‌های تحت آزمون

Table 2. Corrosion potential and pH of solutions under test

material	sodium borohydride	sodium dithionite	Deionized water	potassium persulfate
E_{corr}	22.-1	79.-0	139.-0	075.0
pH	8.9	9.5	0.7	2.3

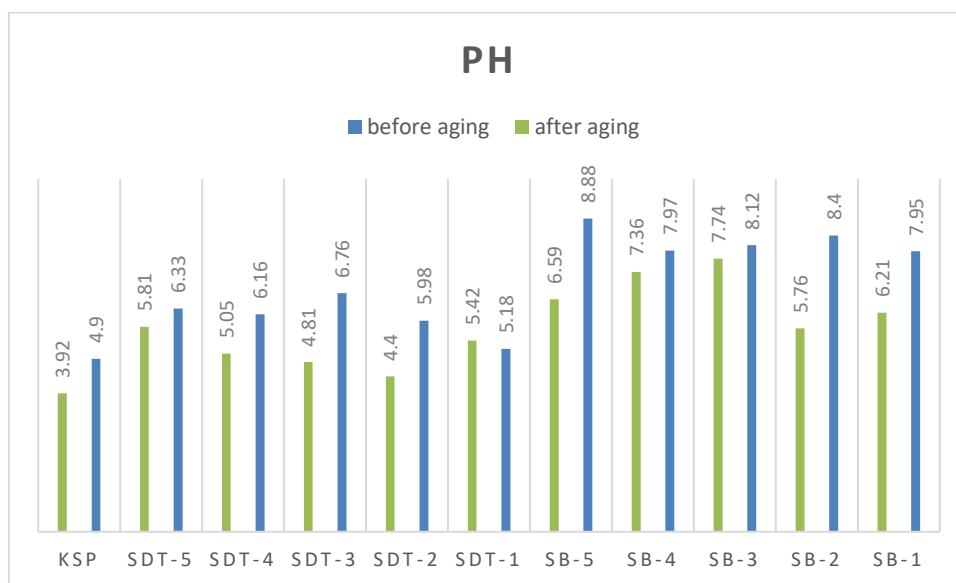
دی تیونیت سدیم دارای pH اسیدی ضعیفی (۵/۹) است و محلول کاهنده بوروهیدرید سدیم دارای pH قلیایی (۹/۸) است.

جدول ۲ نشان می‌دهد pH محلول اکسیدکننده پرسولفات پتاسیم در یک محدوده اسیدی (۳/۲) قرار دارد. همچنین محلول

pH نمونه‌ها

بررسی pH نمونه‌ها قبل و پس از کهنه‌سازی تسریع یافته نشان می‌دهد دو ماده کاهنده دی‌تیونیت سدیم و بوروهیدرید سدیم تأثیر مثبتی بر بهبود شرایط اسیدی نمونه اکسید شده با پرسولفات پتاسیم داشته‌اند. نمونه اکسید شده با pH ۳/۹۲ پس از کهنه‌سازی تسریع یافته، با افزایش چند واحدی pH پس از اصلاح با دو ماده کاهنده همراه بوده است. بالاترین

pH ثبت شده پس از اصلاح با دی‌تیونیت سدیم مربوط به نمونه اصلاح شده در بازه زمانی ۲ ساعت با pH برابر با ۵/۸۱ و بالاترین pH ثبت شده پس از اصلاح با بوروهیدرید سدیم مربوط به نمونه اصلاح شده در بازه زمانی ۳ ساعت با pH برابر با ۷/۷۴ بوده است. داده‌ها نشان می‌دهد pH نمونه‌های کاغذ به شدت تحت تأثیر pH محلول‌های آزمون‌گر بوده است.



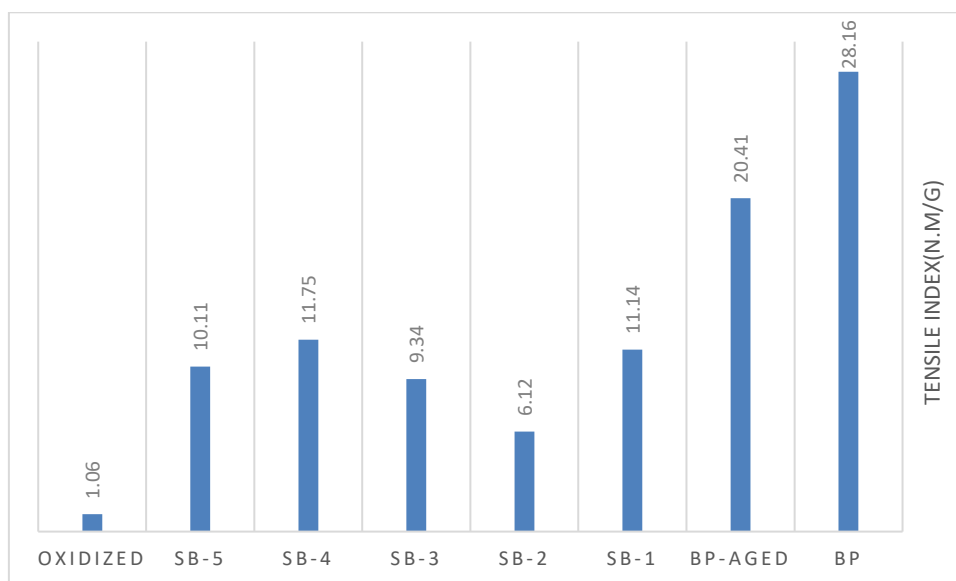
شکل ۲- pH نمونه‌ها، قبل از کهنه‌سازی تسریع یافته (میل‌های آبی) و پس از کهنه‌سازی تسریع یافته (میل‌های سبز)

Figure 2. pH of samples before accelerated aging (blue bars) and after accelerated aging (green bars)

مقاومت کششی

شکل ۳ نشان‌دهنده میزان تغییرات مقاومت مکانیکی در نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم پس از کهنه‌سازی تسریع یافته است. بررسی داده‌های حاصل از آزمون مقاومت به کشش نشان می‌دهد در قیاس با نمونه اکسید شده با شاخص

کشش ۱/۰۶ که نشان می‌دهد کاغذ کاملاً شبکه فیبری خود را از دست داده، نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم در همه پنج بازه زمانی اصلاح، سبب افزایش شاخص کششی نمونه‌های کاغذ شده است. بالاترین شاخص کشش مربوط به بازه زمانی ۴ ساعت با شاخص کشش ۱۱/۷۵ می‌باشد.

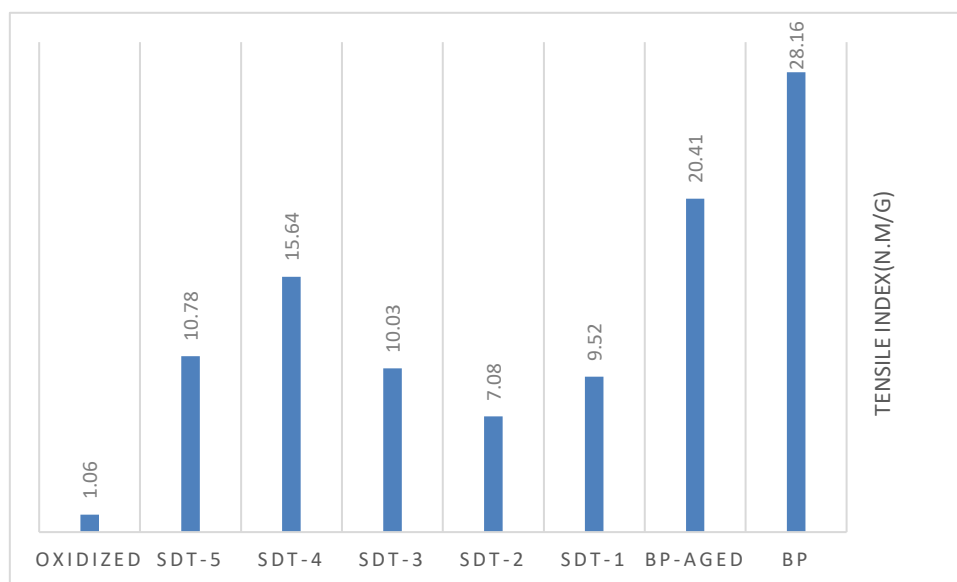


شکل ۳- آزمون کشش نمونه شاهد، نمونه اکسید شده و نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم

Figure 3. Tensile test of control sample, oxidized sample and modified with sodium borohydride samples

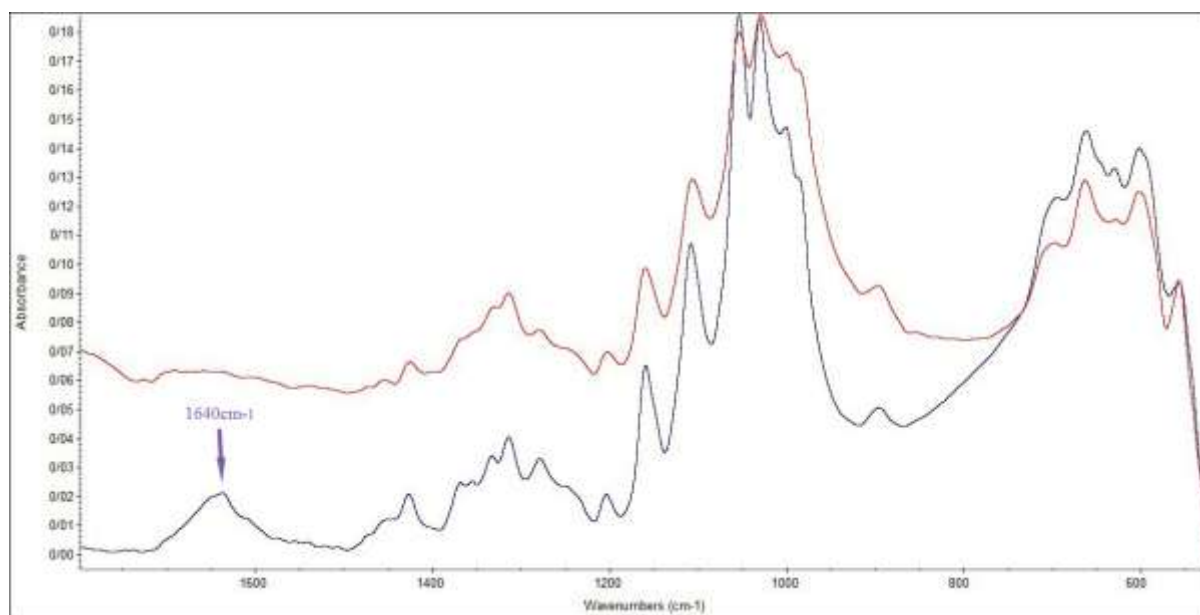
پرسولفات پتاسیم در همه بازه‌های زمانی نشان می‌دهد و بالاترین میزان شاخص کشش مربوط به بازه زمانی ۴ ساعت با شاخص کشش ۱۵/۶۴ است (شکل ۴).

داده‌های حاصل از آزمون مقاومت به کشش نمونه‌های اصلاح شده با دی‌تیونیت سدیم نیز افزایش قابل توجه شاخص مقاومت به کشش را نسبت به نمونه اکسید شده با



شکل ۴- آزمون کشش نمونه‌های شاهد، اکسید شده و اصلاح شده با دی‌تیونیت سدیم

Figure 4. Tensile test of control sample, oxidized sample and modified with sodium ditionite samples



شکل ۵ طیف‌های مادون‌قرمز مربوط به نمونه کاغذ شاهد و نمونه اکسید شده با پرسولفات پتاسیم را نشان می‌دهد.

شکل ۵- طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد (قرمز) و نمونه کاغذ اکسید شده با پرسولفات پتاسیم (آبی)

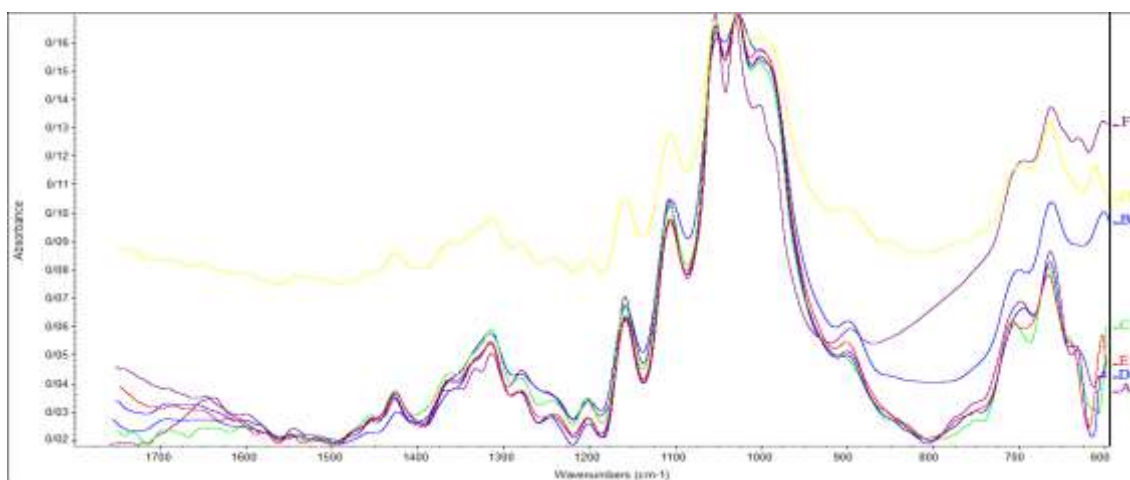
Figure 5. FTIR-ATR spectrum of control paper sample (red) and paper sample oxidized with potassium persulfate (blue)

تأثیر ایجاد گروه‌های کربونیل در کاغذ است که دیده می‌شود (Calvini *et al.*, 2006) و نشان از تخریب سلولز و تشکیل گروه کربونیل $C=O$ در گروه‌های آلدهیدی و کتونی دارد.

بررسی طیف‌سنجی مادون‌قرمز نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم نشان می‌دهد این ماده کاهنده، با احیاء پیوندهای $C=O$ به $C-O$ و کاهش جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۶۴۰ سبب بهبود ساختار سلولز پس از کهنه‌سازی تسریع یافته شده است. پیوندهای $C=O$ با جذب طول موج‌های مرئی و فرابنفش سبب زردی و تیرگی کاغذ در طول زمان می‌شوند. بیشترین کاهش باند جذبی cm^{-1} ۱۶۴۰ مربوط به نمونه اصلاح شده با این ماده در مدت زمان ۵ ساعت (C) و پس از آن به ترتیب نمونه‌های اصلاح شده در مدت زمان‌های ۴ ساعت (G)، ۳ ساعت (D)، ۲ ساعت (E) و ۱ ساعت (F) است (شکل ۶).

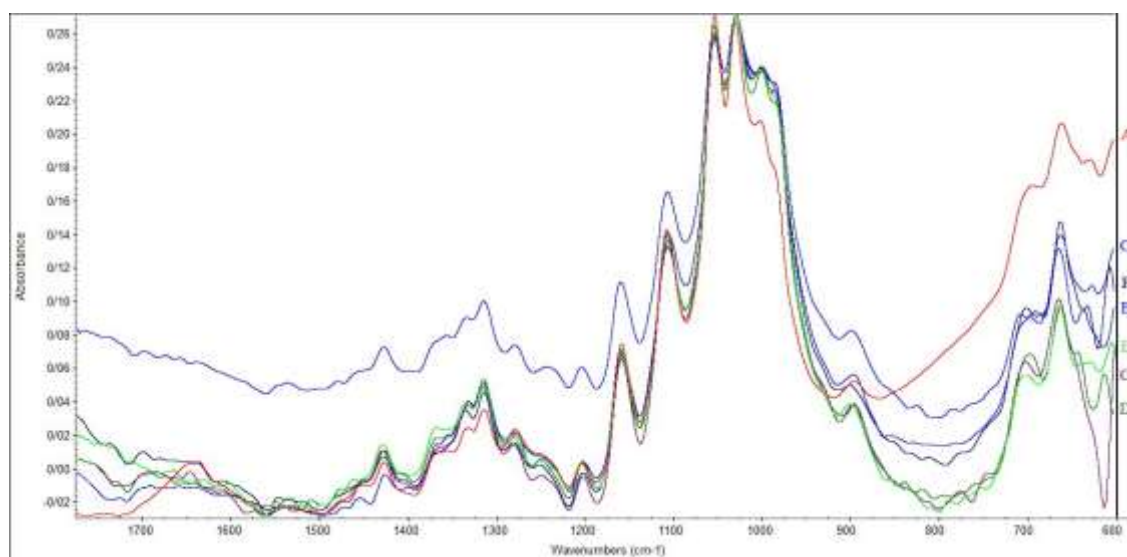
طیف‌سنجی FTIR-ATR نمونه‌ها

باند‌های معمولی اختصاص داده شده به سلولز در ناحیه cm^{-1} ۱۶۳۰ - ۹۰۰ قابل مشاهده است. پیک‌های واقع در باند‌های جذب در cm^{-1} 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 (Chang *et al.*, 2012; Fackler *et al.*, 2011). باند جذبی در محدوده cm^{-1} ۱۴۲۰ - ۱۴۳۰ با مقدار ساختار کریستالی سلولز همراه است (Poletto *et al.*, 2014). باند جذبی در cm^{-1} ۸۹۷ مربوط به پیوندهای اتری واحدهای گلوکز در سلولز است. نکته قابل توجه، رشد نوار جذبی در محدوده ۱۶۴۰ در نمونه‌ها پس از اعمال ترکیب اکسید کننده پرسولفات پتاسیم است (شکل ۵). هرچند ارتعاش خمشی گروه OH ناشی از رطوبت جذب شده در نمونه در این نوار جذبی تأثیر دارد (Polovka *et al.*, 2006) اما این نوار جذبی بیشتر تحت



شکل ۶- طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ اکسید شده با پرتاسیم (A) - نمونه کاغذ شاهد (B) - نمونه اصلاح شده با سدیم بوروهیدرید ۵ ساعت پس از کهنه‌سازی (C) - نمونه اصلاح شده با سدیم بوروهیدرید ۳ ساعت پس از کهنه‌سازی (D) - نمونه اصلاح شده با سدیم بوروهیدرید ۲ ساعت پس از کهنه‌سازی (E) - نمونه اصلاح شده با سدیم بوروهیدرید ۱ ساعت پس از کهنه‌سازی (F) - نمونه اصلاح شده با سدیم بوروهیدرید ۴ ساعت پس از کهنه‌سازی (G)

Figure 6. FTIR-ATR spectrum of paper sample oxidized with potassium persulfate (A) - control paper sample (B) - sample modified with sodium borohydride 5 hours after aging (C) - sample modified with sodium borohydride 3 hour after aging (D) - sample modified with sodium borohydride 2 hours after aging (E) - sample modified with sodium borohydride 1 hour after aging (F) - sample modified with sodium borohydride 4 hours after aging (G)



شکل ۷- طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ اکسید شده با پرتاسیم (A) - نمونه کاغذ شاهد (B) - نمونه اصلاح شده با سدیم دی‌تیونیت ۱ ساعت پس از کهنه‌سازی (C) - نمونه اصلاح شده با سدیم دی‌تیونیت ۲ ساعت پس از کهنه‌سازی (D) - نمونه اصلاح شده با سدیم دی‌تیونیت ۳ ساعت پس از کهنه‌سازی (E) - نمونه اصلاح شده با سدیم دی‌تیونیت ۵ ساعت پس از کهنه‌سازی (F) - نمونه اصلاح شده با سدیم دی‌تیونیت ۴ ساعت پس از کهنه‌سازی (G)

Figure 7. FTIR-ATR spectrum of paper sample oxidized with potassium persulfate (A) - control paper sample (B) - sample modified with sodium dithionite 1 hour after aging (C) - sample modified with sodium dithionite 2 hours after aging (D) - sample modified with sodium dithionite 3 hours after aging (E) - sample modified with sodium dithionite 5 hours after aging (F) - sample modified with sodium dithionite -Thionite 4 hours after aging (G).



شکل ۸- مؤلفه‌های رنگی CIE L* a* b* نمونه‌های اکسید شده و اصلاح شده
 Figure 8. CIE L* a* b* color parameters of oxidized and modified samples

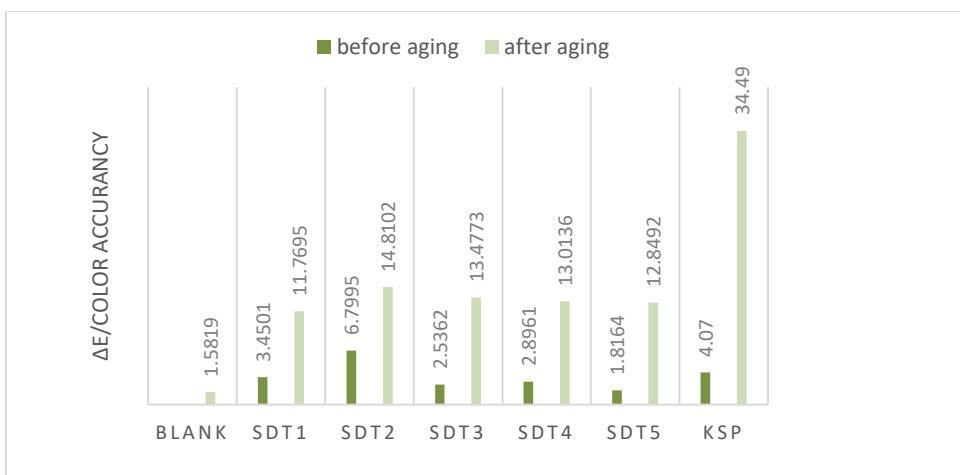
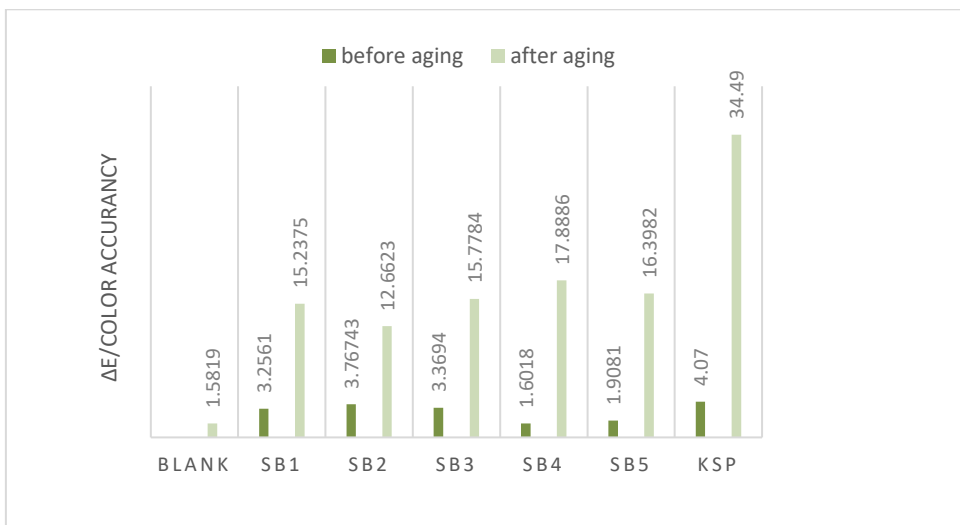
قرمزی) و افزایش نامحسوس فاکتور b (زرد تا آبی) نسبت به نمونه اکسید شده دیده می‌شود. تنها در بازه زمانی ۲ ساعت، کاهش در فاکتور b دیده می‌شود. از آنجاکه برای بررسی تغییرات رنگی نمونه در سیستم Lab، هر سه فاکتور محاسبه می‌شود، بررسی کلی نشان از افزایش روشنی و کاهش زردی و تیرگی قابل توجه در نمونه‌ها دارد.

نمونه‌های اصلاح شده با دی‌تیونیت سدیم نیز همانند نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم افزایش قابل توجهی را در فاکتور L (روشنی-تیرگی) پس از کهنه‌سازی تسریع یافته داشته‌اند که نشان از افزایش روشنی آنها دارد. در تمامی بازه‌های زمانی (به جز نمونه اصلاح شده در بازه زمانی ۲ ساعت) افزایش تقریباً ۲۵ واحدی در فاکتور L کاهش ۳ تا ۴ واحدی در فاکتور a که سبب کاهش قرمزی نمونه شده و کاهش تقریباً ۳ واحدی فاکتور b (زرد تا آبی) (به جز نمونه بازه زمانی ۲ ساعت) نسبت به نمونه اکسید شده دیده می‌شود که نشان می‌دهد دی‌تیونیت سدیم نیز با احیاء ترکیبات رنگی سبب افزایش روشنی نمونه‌ها شده است.

بررسی طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه کاغذهای اصلاح شده با دی‌تیونیت سدیم نشان می‌دهد این ماده کاهنده نیز، با احیاء پیوندهای $C=O$ به $C-O$ و کاهش جذب در ناحیه 1640 cm^{-1} سبب احیاء ترکیبات اکسیدی و بهبود ساختار سلولز پس از کهنه‌سازی شده است. کاهش باند جذبی در ناحیه 1640 cm^{-1} تقریباً در همه بازه‌های زمانی اصلاح با این ماده نسبت به طیف نمونه اکسید شده دیده می‌شود و بیشترین کاهش باند جذبی 1640 cm^{-1} مربوط به نمونه‌های اصلاح شده با این ماده در مدت زمان‌های ۲ و ۳ ساعت (C, D) است (شکل ۷).

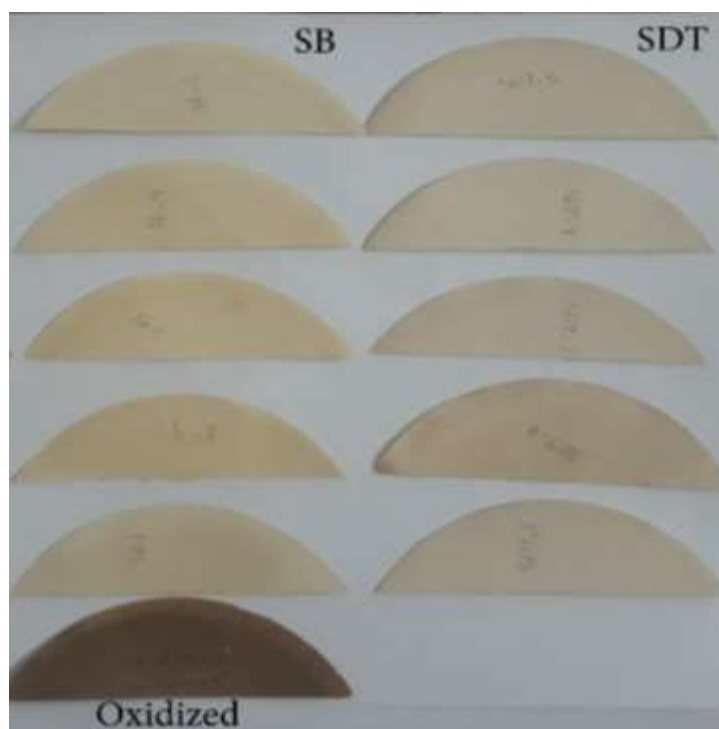
رنگ‌سنجی

در این مرحله، داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی CIElab نمونه‌های اکسید شده و احیاء شده پس از کهنه‌سازی تسریع یافته مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرد. بر اساس داده‌ها، نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم افزایش قابل توجهی را در فاکتور L (روشنی-تیرگی) پس از کهنه‌سازی داشته‌اند که نشان از افزایش روشنی آنها دارد. در تمامی بازه‌های زمانی افزایش تقریباً ۲۵ واحدی در فاکتور L ، کاهش ۳ تا ۴ واحدی در فاکتور a (کاهش



شکل ۹- اختلاف رنگ نمونه‌های کاغذ قبل از کهنه‌سازی (قبل و پس از اصلاح در مدت زمان ۴۸ ساعت) و پس از کهنه‌سازی تسریع یافته (درجه حرارت 90 ± 2 سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی 50 ± 2 درصد به مدت ۳۸۴ ساعت)

Figure 9. Color difference of paper samples before aging (before and after modification in 48 hours) and after accelerated aging (temperature 90 ± 2 centigrade and relative humidity 50 ± 2) for 384 hours

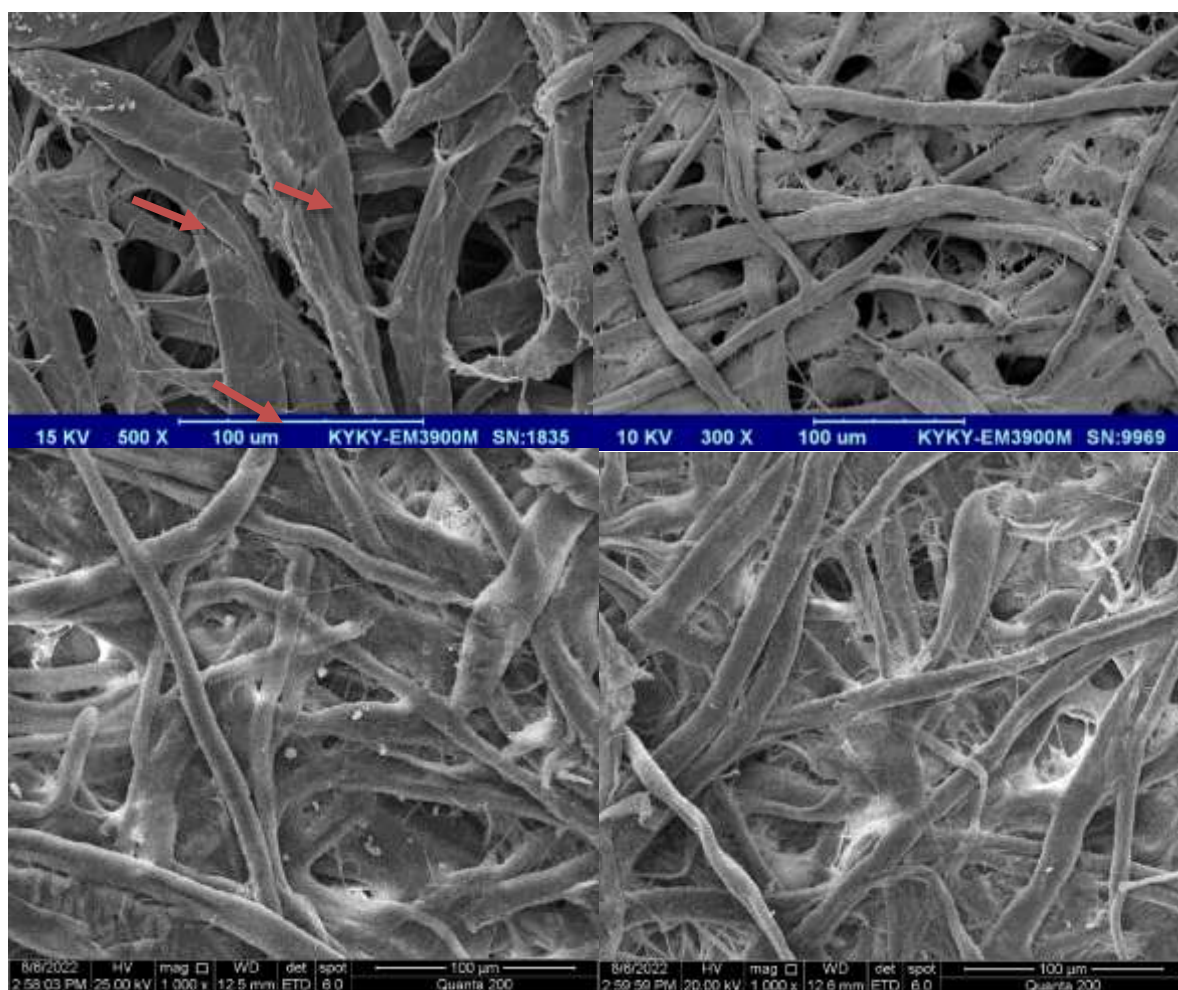


شکل ۱۰- نمونه‌های اکسید شده و اصلاح شده پس از کهنه‌سازی تسریع یافته دما-رطوبت
Figure 10. Oxidized and modified samples after accelerated temperature-humidity aging

بررسی اختلاف رنگ نمونه‌های تحت بررسی با استفاده از رابطه $\Delta E = \sqrt{L_2^0 - L_1^0)^2 + (a_2^0 - a_1^0)^2 + (b_2^0 - b_1^0)^2}$ نشان می‌دهد، کمترین تغییرات رنگی پس از کهنه‌سازی مربوط به نمونه‌های اصلاح شده با مواد کاهنده و دی‌تیونیت سدیم ۱ ساعت با ΔE برابر با ۱۱/۷۶ و بوروهیدرید سدیم ۲ ساعت اصلاح با ΔE برابر با ۱۲/۶۶ بوده است. این در حالی است که نمونه اکسید شده پس از کهنه‌سازی ΔE برابر با ۳۴/۴۹ داشته است.

اکسید شده با پرسولفات پتاسیم با جدایش موضعی الیاف مشاهده می‌شود. در نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم، الیاف با قوام و درهم تنیدگی بیشتری مشاهده می‌گردد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها برای مشاهده الیاف نمونه کاغذهای شاهد، اکسید شده و رنگبری شده، پس از کهنه‌سازی تسریع یافته، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. در این بررسی، الیاف در نمونه



شکل ۱۱- بررسی میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها و الیاف؛ نمونه شاهد (سمت راست بالا)، نمونه اکسید شده با پیریدات پتاسیم (سمت چپ بالا)،

نمونه اصلاح شده با دی‌تیونیت سدیم ۵ ساعت (سمت راست پایین)، نمونه اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم ۵ ساعت (سمت چپ پایین)

Figure 11. Microscopic examination of the surface of samples and fibers; control sample (top right), sample oxidized with potassium peridate (top left), sample modified with sodium dithionite for 5 hours (bottom right), sample modified with sodium borohydride for 5 hours (bottom left)

بحث

مقاومت کششی نمونه‌ها نشان می‌دهد، نمونه کاغذهای اکسید شده با پرسولفات پتاسیم با شاخص کشش $1/06 \text{ N.m/g}$ ، به شدت سست و ضعیف شده‌اند، در حدی که قادر به تشکیل شبکه فیبری نیستند. این موضوع به دلیل شکست‌های مکرر زنجیره، تحت فرایند اکسیداسیون بوده است. اما پس از اصلاح با دو ماده کاهنده مقاومت مکانیکی آنها افزایش یافته است. بهترین شاخص کشش برای نمونه کاغذ اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم در بازه زمانی ۴ ساعت با شاخص $11/75$ و بهترین شاخص کشش برای نمونه کاغذ اصلاح شده با

نتایج حاصل از پتانسیواستات نشان داد که محلول پرسولفات پتاسیم دارای خاصیت اکسیدکنندگی و دو ماده بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم دارای خاصیت کاهندگی هستند که بوروهیدرید سدیم خاصیت کاهندگی بیشتری را داراست. همچنین pH قلیایی بالای این محلول (۹/۸) سبب ایجاد ذخیره قلیایی مناسب در نمونه‌های کاغذ قبل و پس از کهنه‌سازی شده است. ذخیره قلیایی، مقاومت کاغذ را در برابر اسیدی شدن افزایش می‌دهد. ارزیابی

دی تیونیت سدیم در بازه زمانی ۴ ساعت با شاخص ۱۵/۶۴ ثبت شده است. این نشان می‌دهد که مواد کاهنده با احیاء و بازآرایش زنجیره سلولزی سبب افزایش مقاومت زنجیره و افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ شده‌اند (Burgess, 1980). در طیف سنجی مادون قرمز، به‌طور کلی، جذب در ناحیه ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ مربوط به جذب گروه کربونیل دانسته شده است که با توجه به عامل تخریب و مدت زمان تأثیر عوامل تخریب، ناحیه دقیق آن تغییر می‌کند (Łojewski et al., 2010). رشد این نوار در نتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل گواه فرایند اکسید شدن سلولز است. به‌طور کلی، اکسیداسیون سلولز می‌تواند در گروه‌های هیدروکسیل روی کربن‌های ۲، ۳ و ۶ در حلقه گلوکوپیرانوزی شروع شود که این فرایند تشکیل گروه‌های مختلف کربونیل و گروه‌های کتون در کربن‌های ۲ و ۳ را به همراه دارد که این کتون‌ها نیز دی‌کتون‌های مزدوج را ایجاد می‌کنند. بعلاوه، ممکن است گروه‌های آلدیدی تشکیل شوند که این گروه پس از اکسایش، ایجاد کربوکسیلیک اسید در کربن ۶ را به همراه دارد (Hajji et al., 2016). فرایندهای هیدرولیز و اکسیداسیون می‌توانند به صورت همزمان رخ دهند. تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک فرایند هیدرولیز را تسریع می‌کند و تأثیر هیدرولیز بر سلولز می‌تواند با شکست زنجیر پلیمری، گروه‌های جدیدی را برای اکسیداسیون در دسترس قرار دهد (Łojewski et al., 2010). افزایش شدت باندهای ۱۴۲۶ و ۱۳۷۰ ناشی از ارتعاش خمشی $C-H$ (Ciolacu et al., 2010) نیز این مسئله را تأیید می‌کند. زیرا این نوارهای جذبی تحت تأثیر اکسیداسیون یا هیدرولیز افزایش پیدا می‌کنند (Hajji et al., 2016). افزایش شدت جذب در باند ۱۴۲۶ ناشی از سلولز در بخش بلورین دانسته شده است (Calvini et al., 2006). بعلاوه، جذب بیشتر در باند ۱۳۱۳ نیز دیده می‌شود. این نوار جذبی نیز شاخصی برای سلولز در بخش بلورین محسوب می‌شود (Colom & Carrillo, 2002) و افزایش آن گویای بیشتر شدن درصد بلورینگی در کل نمونه‌هاست. این موضوع بدان معنی است که تمرکز تخریب در بخش آمورف باعث شده است که سلولز آمورف با سرعت بیشتری نسبت به بخش بلورین دچار تخریب شود و نسبت بخش بلورین افزایش پیدا کند.

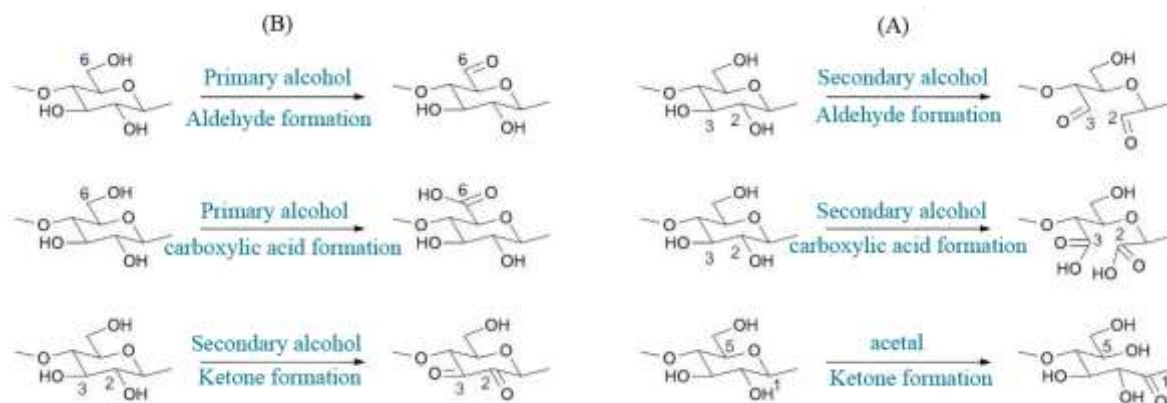
باند جذبی در ۱۱۰۶ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن در حلقه گلیکوزیدی است. این نوار جذبی در نمونه اکسید شده به همان شکل دیده نمی‌شود بلکه جذبی قوی در ۱۱۱۱ وجود دارد. بعلاوه، جذب ضعیفی نیز در محدوده ۱۲۵۰ در نمونه‌های اکسید شده دیده می‌شود. این مسئله می‌تواند نشان‌دهنده بوجود آمدن لاکتون‌ها در نمونه‌های اکسید شده باشد. در واقع در فرایند اکسیداسیون سلولز می‌تواند یک فرایند استری شدن بین مولکولی 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 ۱۱۱۱ و ۱۲۵۰ مشاهده می‌شوند (Silverstein et al., 2005). وجود لاکتون‌ها نیز نشان‌دهنده تأثیر فرایند اکسیداسیون در سلولز است. در واقع به نظر می‌رسد، چون لاکتون‌ها حاوی پیوند $C-O-C$ هستند، در نتیجه جذب مربوط به پیوندهای اتری در طیف‌ها افت پیدا نکرده است. در همه نمونه‌های اصلاح شده با مواد کاهنده، کاهش باند جذبی در ۱۶۴۰ مربوط به پیوندهای دوگانه می‌باشد که مسئول زردشدگی در ساختار کاغذ هستند و تحت فرایند اکسیداسیون با پتاسیم پرسولفات دیده می‌شود و نشان دهنده اصلاح ساختار سلولز و بازآرایش زنجیره است. این کاهش در نمونه‌های اصلاح شده با بوروهیدرید سدیم با افزایش مدت زمان متناسب است. بررسی رنگ‌سنجی نمونه‌ها با استفاده از روش $CIELAB$ ، به‌وسیله مقادیر فاکتور L (روشنایی تا تاریکی)، فاکتور a (قرمز تا سبز) و فاکتور b (زرد تا آبی)، نشان داد که نمونه اکسید شده با پرسولفات پتاسیم پس از کهنه‌سازی به شدت تیره شده است. به‌طوری‌که محلول‌های کاهنده به شکل قابل توجهی سبب افزایش روشنی نمونه‌ها بر اساس سنجش پارامترهای رنگی شده‌اند.

تغییر رنگ نمونه‌های کاغذ، نتیجه اکسایش واحدهای انیدروگلوکوزی مولکول‌های سلولزی و متناسب به حضور کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از حضور سه گروه الکلی مهم $RCHO$ و $R'RC=O$ و $COOHR$ (به ترتیب آلدید،

دی تیونیت سدیم در بازه زمانی ۴ ساعت با شاخص ۱۵/۶۴ ثبت شده است. این نشان می‌دهد که مواد کاهنده با احیاء و بازآرایش زنجیره سلولزی سبب افزایش مقاومت زنجیره و افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ شده‌اند (Burgess, 1980). در طیف سنجی مادون قرمز، به‌طور کلی، جذب در ناحیه ۱۵۰۰ تا ۱۹۰۰ مربوط به جذب گروه کربونیل دانسته شده است که با توجه به عامل تخریب و مدت زمان تأثیر عوامل تخریب، ناحیه دقیق آن تغییر می‌کند (Łojewski et al., 2010). رشد این نوار در نتیجه تشکیل گروه‌های کربونیل گواه فرایند اکسید شدن سلولز است. به‌طور کلی، اکسیداسیون سلولز می‌تواند در گروه‌های هیدروکسیل روی کربن‌های ۲، ۳ و ۶ در حلقه گلوکوپیرانوزی شروع شود که این فرایند تشکیل گروه‌های مختلف کربونیل و گروه‌های کتون در کربن‌های ۲ و ۳ را به همراه دارد که این کتون‌ها نیز دی‌کتون‌های مزدوج را ایجاد می‌کنند. بعلاوه، ممکن است گروه‌های آلدیدی تشکیل شوند که این گروه پس از اکسایش، ایجاد کربوکسیلیک اسید در کربن ۶ را به همراه دارد (Hajji et al., 2016). فرایندهای هیدرولیز و اکسیداسیون می‌توانند به صورت همزمان رخ دهند. تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک فرایند هیدرولیز را تسریع می‌کند و تأثیر هیدرولیز بر سلولز می‌تواند با شکست زنجیر پلیمری، گروه‌های جدیدی را برای اکسیداسیون در دسترس قرار دهد (Łojewski et al., 2010). افزایش شدت باندهای ۱۴۲۶ و ۱۳۷۰ ناشی از ارتعاش خمشی $C-H$ (Ciolacu et al., 2010) نیز این مسئله را تأیید می‌کند. زیرا این نوارهای جذبی تحت تأثیر اکسیداسیون یا هیدرولیز افزایش پیدا می‌کنند (Hajji et al., 2016). افزایش شدت جذب در باند ۱۴۲۶ ناشی از سلولز در بخش بلورین دانسته شده است (Calvini et al., 2006). بعلاوه، جذب بیشتر در باند ۱۳۱۳ نیز دیده می‌شود. این نوار جذبی نیز شاخصی برای سلولز در بخش بلورین محسوب می‌شود (Colom & Carrillo, 2002) و افزایش آن گویای بیشتر شدن درصد بلورینگی در کل نمونه‌هاست. این موضوع بدان معنی است که تمرکز تخریب در بخش آمورف باعث شده است که سلولز آمورف با سرعت بیشتری نسبت به بخش بلورین دچار تخریب شود و نسبت بخش بلورین افزایش پیدا کند.

کاغذها، نتیجه واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل اولیه (بدون باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) یا ثانویه (همراه با باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و شکست پیوندهای C-C در برابر تأثیرات اکسایشی است (شکل ۱۲).

کتون و اسید کربوکسیلیک) در اتم‌های کربن C_2 و C_3 و بعضاً C_5 و C_6 از واحدهای انیدروگلوکوزی پلیمر سلولز است (Carter, 1996; Durovic & zelinger, 1993). در مجموع، حضور کروموفورهای رنگی در ساختار سلولزی



شکل ۱۲- 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 انیدروگلوکوزی ناشی از اکسایش (Margutti et al., 2001)

Figure 12. 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 (Margutti et al., 2001)

نتیجه سبب می‌شوند کاغذ زرد به نظر برسد. البته، هرچه کاغذ بیشتر تخریب می‌شود، پیوندهای دوگانه بیشتری شکل گرفته و کاغذ تیره‌تر می‌گردد.

پیوندهای دوگانه و گروه‌های کربونیل شکل گرفته در نمونه کاغذهای اکسید شده با پرسولفات پتاسیم، مسئول اصلی زردی و تیرگی کاغذ بوده‌اند، عوامل کاهنده بوروهیدرید سدیم و دی‌تیونیت سدیم سبب کاهش این آلدهید و کتون به هیدروکربن شده، در نتیجه با از بین رفتن پیوندهای چندگانه مزدوج، جذب نور کاغذ کم شده و این مسئله سبب افزایش روشنی کاغذ شده است. کاهش پیوندهای دوگانه و احیاء آنها سبب بازآرایی دوباره زنجیره سلولز شده که به افزایش مقاومت مکانیکی و استحکام نمونه‌های کاغذ منجر شده است.

در این شکل، ساختار سلولزی دیده می‌شود که دارای گروه‌های عاملی OH می‌باشد 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 می‌باشد. بر اساس شکل‌های ارائه شده در اثر عامل اکسیدکننده، ساختار سلولزی می‌شکند و گروه عاملی هیدروکسید COH به گروه عاملی کربونیل CO تبدیل می‌شود. مواد کاهنده این واکنش را معکوس کرده و موجب آرایش دوباره زنجیره می‌گردد.

آلدهیدها و دی‌کتون‌های مزدوج شکل گرفته در کاغذ، سیستمی کمتر مزدوج شده هستند و به همین دلیل طول موج های با انرژی بیشتر و نزدیک بنفش را جذب می‌کنند، در

سپاسگزاری

این مقاله از رساله دانشجویی مقطع دکتری استخراج شده است. نویسندگان مقاله از همکاری و همراهی دانشگاه زابل برای انجام برخی آزمون‌ها تشکر و قدردانی می‌نمایند.

منابع مورد استفاده

- in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *European Polymer Journal*. 38, 2225-2230.
- Cristina Area, M. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation; recent findings and research methods. *Bio Resources*. 6, 5307-5337.
- Durovic, M. and Zelinger, J., 1993. Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator*. 14, 78-101.
- Fackler, K., Stevanic, J.S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. and Salmén, L., 2011. FT-IR Imaging Spectroscopy to Localize and Characterize Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Woodcell. *Holzforschung*. 659, 411-420.
- Fellers, C., Iversen, T., Lindström, T., Nilsson, T. and Rigdahl, M., 1989. Ageing/ Degradation of paper: A literature survey. Report No.1E.tockholm.
- Hajji, L., Boukir, A., Assouik, J., Pessanha, J., Figueirinhas, S.L. and Carvalho, M.L., 2016. Artificial aging paper to assess long-term effects of conservative treatment. Monitoring by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Microchemical Journal*. 124. 646-656.
- Henniges, U. and Potthast, A., 2009. Bleaching Revisited: Impact of Oxidative and Reductive Bleaching Treatments on Cellulose and Paper. *Restaurator*. 294 – 320.
- Holik, H., 2006. Handbook of paper and board. John Wiley & Sons. 32p.
- Khajeh-mahmoudi, M., Azadi Boyaghchi, M., Mohammadi Achachluei, M. and Ghahraman Afshar, M., 2021. Evaluation of the effect of oxidizing bleaches on the visual and structural properties of paper. *J. Color. Sci. Tech.*, JCST-2103-1138.
- Łojewski, T., Zięba, K., Knapik, A., Bagniak, J., Lubańska, A. and Łojewska, J., 2010. Evaluating paper degradation progress: Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results. *Applied Physics*. 100, 809-821.
- Margutti, S., Conio, G. and Calvini, P., 2001. Pedemonte, E., Hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*. 2, 67-83.
- Mosca conte, A., Pulci, O., Knapik, A., Bagniak, J., Del Sole, R., Łojewska, J. and Missori, M., 2012. Role of Cellulose Oxidation in the Yellowing of Ancient Paper. *APS Journals, Phys. Rev. Lett.*, 108(16):285-294.
- Poletto, M., Ornaghi, H.L. and Zattera, A.J., 2014. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials*. 7, 6105-6119.
- Polovka, M., Polovková, J. Vizárová, K., Kirschnerová, S., Bieliková, L. and Vrška, M., 2006. The Effect of Fiber Length Variations on Properties of Coir Fiber Reinforced Cement-Albumen Composite (CFRCC). *IIUM Engineering Journal*. 12, 63-76.
- Banik, G. and Brukle, I., 2011. Paper and water. Elsevier Ltd. Burlington.
- Bicchieri, M. and Brusa, P., 2017. The bleaching of paper by reduction with Borane Tert-Butylamine complex, Article in Restaurator, <https://www.researchgate.net/publication/249945185>, accessed online Jan.
- Burgess, H.D., 1980. Preprints of the 1980 International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts; Institute of Paper Conservation: Cambridge; pp 447-452.
- Burgess, H.D., 1982. 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. 57-67.
- Calvini, P., Gorassini, A., Luciano, G. and Franceschi, E., 2006. FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: evidence for a cluster mechanism of oxidation. *Vibrational Spectroscopy*. 40. 177-183.
- Carter, H., 1996. The Chemistry of paper preservation: part 2, the yellowing of paper and conservation bleaching. *J. Chem. Educ.* 11, 1068-1073.
- Chang, J.Y., Chen, W.C., Huang, T.K., Wang, J.C., Fu, P. S., Chen, J. H. and Hung, C.C., 2012. Evaluating the accuracy of tooth color measurement by combining the Munsell color system and dental colorimeter. *Kaohsiung Journal of Medical sciences*. 28, 490-494.
- Christie, R.M., 2001. Colour Chemistry. RSC Paperbacks. Royal Social of Chemistry. Cambridge CB40WF, UK.
- Ciolacu, D., Kovac, J. and Kokol, V., 2010. The effect of the cellulose-binding domain from Clostridium cellulovorans on the supramolecular structure of cellulose fibers. *Carbohydrate research*. 345, 621-630.
- Colom, X. and Carrillo, F., 2002. Crystallinity changes

- of New York.
- Smith, A.W., 2012. Bleaching in paper conservation. *Restaurator*. 3/4, 223-248.
- Wasif, A.I. and Indi, Y.M., 2010. Combined scouring-bleaching of cotton using potassium persulphate. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. Vol. 35, pp. 353-357
- Xu, F. and Yu, J., Tesso, T., Dowell, F., and Wang, D., 2013. Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques: A Mini-Review. *Applied Energy*. 104 801-809.
- application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. *Vibrational Spectroscopy*. 41. 112-117.
- Rushdy, A.M., Wahba, W.N., Youssef, A.M. and Kamel, S., 2017. Influence of Bleaching Materials on Mechanical and Morphological Properties for Paper Conservation. *Egypt. J. Chem.* Vol. 60, No. 5, 893 – 903.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X. and Kiemle, D.J., 2005. Spectrometric identification of organic compounds. JOHN WILEY & SONS, INC. College of Environmental Science & Forestry. State University