مقاله پژوهشی

نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۷ شماره ۱، صفحه ۸۵-۷۳ (۱۴۰۱)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/ijwpr.2021.355459.1691
شناسه دیجیتال (DOR): 20.1001.1.17350913.1400.37.1.7.8

تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات رنگی آثار کاغذی

کبری دادمحمدی*[۱]، محسن محمدی آچاچلویی[۲] و محمدتقی جعفری[۳]

۱*- نویسنده مسئول، دانشجوی دکترای مرمت آثار و اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران،
پست الکترونیک: k.dadmohamadi@yahoo.com

۲- استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۳- دانشیار، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت: مرداد ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: دی ۱۴۰۰

چکیده

این پژوهش با هدف ارزیابی تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات رنگی آثار کاغذی انجام شد. در این پژوهش دو نوع سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی و درصد خشکی ۴٪ با آب و همچنین اتانل تهیه شد. پس از تیماردهی، نمونه‌های آماده شده طبق استاندارد TAPPI T 544 sp-03 تحت پیرسازی حرارتی- رطوبتی قرار گرفتند و آزمون‌های رنگ‌سنجی، سنجش pH، طیف‌سنجی ATR-FTIR و میکروسکوپ SEM قبل و پس از پیرسازی انجام شد. بررسی طیف‌های ATR-FTIR به‌دست آمده از نمونه‌ها، نشان داد که به‌کارگیری تیمار نانوالیاف سلولز باعث تخریب ساختار کاغذ نمی‌شود. پس از کاربرد دو نوع تیمار با نانوالیاف سلولز رنگ نمونه‌ها روشن‌تر شده است، اما پس از پیرسازی تسریعی میزان روشنی نمونه‌ها کاهش یافته است. تیره شدن رنگ نمونه‌ها به دلیل قرارگرفتن آنها در شرایط پیرسازی تسریعی ایجاد شده و تیمار نانوالیاف سلولز عامل تغییر رنگ نبوده است. pH نمونه‌ها پس از کاربرد هر دو نوع تیمار نانوالیاف سلولز افزایش پیدا کرد اما بعد از پیرسازی تسریعی، pH مقداری کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف سلولز، آثار کاغذی تاریخی، تغییر رنگ، رنگ‌سنجی، تیمار.

مقدمه

آثار کاغذی (هرگونه اثر بر پایه کاغذ مانند اوراق کتاب‌ها، نقشه‌ها و متون کاغذی) به‌عنوان مواد آلی و بخش مهمی از این میراث فرهنگی و تاریخی، به دلیل حساسیت و تأثیرپذیری بالای آنها در برابر هر نوع عامل آسیب‌رسان، همواره در معرض تحمیل عوارض فیزیکی ازجمله زرد شدن (تغییر رنگ) هستند، این در حالی است که مواد مورد استفاده برای درمان آنها می‌توانند به‌عنوان یک آسیب ثانویه در افزایش میزان این عوارض، بسیار تأثیرگذار باشند (Ghorbani *et al.*, 2017). از دیدگاه مبانی نظری مرمت، مواد مورد استفاده برای درمان اسناد کاغذی همواره مشروط به خواص مطلوب فیزیکی بوده و در گذر زمان این خواص باید دارای حداکثر دوام و پایداری (ماندگاری) باشند. ازاین‌رو کاربرد مواد مناسب برای درمان این نوع آثار به‌عنوان یک معیار مهم در این رابطه، از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین از دیدگاه خواص فیزیکی، مناسب‌ترین مواد برای درمان اسناد کاغذی همواره باید دارای دو معیار مهم یعنی «خوانایی» (شفافیت) و «دوام در برابر کهنگی» باشند، از سویی، مواد مصرفی برای درمان با ساختار اصلی کاغذها «سازگاری»

داشته باشند (Baglioni & Giorgi, 2006).

کاربرد روش‌های مبتنی بر آهاردهی دوباره با استفاده از برخی پلیمرهای معمول، یکی از شناخته‌شده‌ترین روش های درمان اسناد کاغذی محسوب می‌شوند (Bansa & Ishii, 1997). در این میان، استفاده از پلیمرهای اترسلولزی در نزد مرمتگران کاغذ بسیار معمول است (Ardelean *et al*., 2009). این نوع مواد پلیمری، مبنی بر کیفیت و ماهیت شیمیایی آنها، همواره متحمل تغییرات ساختاری ناشی از شرایط پیری (کهنگی) هستند (Feller & Wilt, 1993). ازاین‌رو متعاقباً منجر به تغییرات رنگی آنها به‌عنوان پوشش (آهار دوباره) و بعضاً موجب تحمیل آسیب‌های فیزیکی و شیمیایی بیشتر بر ساختار اصلی کاغذ می‌شوند. بنابراین، در حوزه حفاظت و مرمت آثار و نیز برای درمان زیباشناختی تغییرات رنگی اسناد کاغذی، معمولاً اقدام به سفیدشویی کاغذ می‌شود (Carter, 1996) که این موضوع، اگرچه یک روش درمان زیباشناختی محسوب می‌شود اما متقابلاً نیز حامل بر ایجاد آسیب‌های ثانویه شیمیایی و فیزیکی به‌صورت جانبی خواهد بود. ازاین‌رو پیشگیری و کاستن از سرعت تغییرات رنگی این مواد یا پوشش‌های درمانی، بسیار دارای اهمیت است.

از سوی دیگر، از دهه اخیر تا به امروز، کاربرد و ارزیابی فناوری نانو مواد بیشترین حجم توجه را در بین پژوهشگران و حفاظت‌گران علمی در زمینه استحکام بخشی و جلوگیری از فرسایش آثار کاغذی تاریخی داشته است (Ghorbani *et al*., 2017). البته خواص مطلوب نانوالیاف سلولز در پژوهش‌های سایر علوم ازجمله صنایع کاغذسازی و پلیمر مورد ارزیابی قرارگرفته است (Hadilam *et al*., 2012; Aliniyay Lakani & Afra, 2011). استفاده از نانو الیاف سلولز در کنار رفع نگرانی‌های زیست‌محیطی، به‌عنوان تقویت‌کننده در رزین‌ها مزایای قابل توجه زیادی نسبت به دیگر مواد دارد که از این قبیل مزایا می‌توان به زیست تجزیه‌پذیر بودن، در دسترس بودن، انعطاف‌پذیری بالا، خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار قابل توجه، شفافیت زیاد، خلوص شیمیایی و سازگاری زیستی، پایداری شیمیایی و دوام خواص، مصرف انرژی پایین و سطح نسبتاً فعال برای ایجاد پیوندزنی گروه‌های ویژه اشاره کرد (Xu *et al*., 2013; Lopez-Suevos *et al*., 2010). البته تا به امروز، پژوهش‌های اندکی در رابطه با کاربرد نانوالیاف سلولز برای درمان آثار کاغذی تاریخی انجام‌شده است. ازجمله بهره‌گیری از دو نوع نانوالیاف سلولزیNFC (نانو سلولز فیبریل شده) وBCN/BC (نانو سلولز باکتریایی) در ترکیب با ماتریس پلیمری کلوسل (نوعG)، با وجود کاهش خواص مکانیکی اولیه نمونه‌های کاغذ (قبل از پیرسازی)، موجب بهبود شرایط ماندگاری (دوام) خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش‌ها (پس از پیرسازی) در قالب نانوکامپوزیت بر روی آثار کاغذی شده است (Ghorbani *et al*., 2017). فیلم تهیه شده با استفاده از نانوالیاف سلولز و کلوسل جی ۵ درصد در اتانل می‌تواند راه‌حل خوبی برای مرمت پارگی‌ها در فیلم‌های عکاسی و اسلایدهای نمایش باشد. این ماده همچنین می‌تواند برای درمان مشکلات ساختاری مانند سستی‌ها، آسیب‌ها یا لایه‌لایه شدگی، در طیف وسیعی از آثار گرافیک، عکاسی و آثار سینمایی و اسناد قدیمی یا معاصر استفاده شود (Dreyfuss-Deseigne, 2017). مقایسه عملکرد پنج چسب و چهار کاغذ تیشوی نازک ژاپنی که معمولاً در حفاظت کاغذ استفاده می‌شوند با فیلم سلولز میکروفیبریله شده، نشان‌دهنده برتری فیلم سلولز میکروفیبریله شده در مقایسه با روش‌های مرمت سنتی برای درمان بوده است. این فیلم پایداری بسیار خوبی در برابر پیر-سازی نوری و دما – رطوبت نشان داده است. البته شفافیت فیلم پس از پیرسازی تغییر نکرده است. فیلم‌ها در مقایسه با کاغذ نسبت به کاربرد مستقیم آب حساسیت بیشتری دارند و منقبض می‌شوند اما آنها با دمای بالا و تغییرات رطوبت کاملاً صاف باقی می‌مانند. فیلم پس از اعمال بر روی کاغذ به آسانی برداشته می‌شود، بدون اینکه باقی‌مانده‌ای برجای بگذارد. فیلم سلولز میکروفیبریله شده در ترکیب با کلوسل جی ۵ درصد در اتانل بهترین ویژگی‌ها را برای مرمت پارگی‌ها در اسلایدهای نمایش نشان داده است (Dreyfuss-Deseigne, 2017). بررسی درمان کاغذهای

تاریخی با استفاده از دو نوع مختلف از نانو سلولز، سلولز باکتریایی و نانو سلولز فیبریله شده مکانیکی بر پایه خمیر چوب با توجه به کارایی آنها در تثبیت کردن کاغذهای شکننده نشان داده است که درمان آسیب مکانیکی و تقویت قسمت-های ضعیف شده کاغذ توسط کاربرد سوسپانسیون نانوالیاف سلولز بدون ماده چسبنده اضافی می‌تواند انجام شود. نتایج درمان به نوع نانو سلولز، مواد کاغذ، فرایند و تکنیک‌های کاربرد بستگی دارد (Volke *et al.*, 2017). ارزیابی رفتار بازدارندگی از تغییرات رنگی دو نوع نانوالیاف سلولز باکتریایی (BCN) و سلولز رشته‌ای (NFC) به‌صورت کامپوزیت در پلیمر کلوسل‌جی (هیدروکسی پروپیل سلولز) به دلیل پوشش‌دهی روی کاغذهای صافی، نشان داده است که وجود این نانوالیاف پس از پیرسازی موجب بازدارندگی از تغییرات کلـی رنگ (ΔE) شده است، به‌طوری‌که نانو سلولز باکتریایی، بیشترین بازدارندگی را داشته است. همچنین افـزایش غلظـت کلوسـل جـی پـس از پیرسازی موجب تشدید تغییرات رنگی شده است (Ghorbani *et al.*, 2019).

این پژوهش، با هدف ارزیابی قابلیت تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات رنگی کاغذهای تاریخی انجام شده است. در این راستا، این پژوهش به دنبال ارائه درمانی مناسب با قابلیت بهبود ویژگی‌های ظاهری، واکنش در محیط تخریب و در طی پیر-سازی تسریعی بر روی آثار کاغذی تاریخی می‌باشد. با توجه به ویژگی‌های نانوالیاف سلولز و ازآنجاکه تأثیر این ماده در حوزه حفاظت و مرمت آثار کاغذی تاریخی به‌صورت دقیق و ویژه بررسی نشده است، بنابراین پس از رعایت میزان کاربرد غلظت این نانو مواد در این پژوهش، سعی شده است به ارزیابی قابلیت نانوالیاف سلولز در جهت کاهش تغییرات رنگی کاغذهای تاریخی پرداخته شود. به این منظور، با بهره‌گیری از نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی، دو نوع سوسپانسیون در آب و اتانل تهیه شد و برای تیمار نمونه‌های کاغذ مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد

در این پژوهش برای تیمار نمونه‌های کاغذ از نانوالیاف سلولز تولید شده به روش مکانیکی محصول شرکت نانو نوین پلیمر ایران با متوسط قطری ۳۵ نانومتر از الیاف باگاس استفاده شد. با توجه به اینکه آزمایش مستقیم تیمارها بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آنها آسیب برساند، معمولاً آزمون‌ها ابتدا بر روی کاغذهای ویژه از جنس سلولز (کاغذ صافی) انجام شد و پس از کسب نتایج، برای کاغذهای قدیمی مورد استفاده قرار گرفت. به همین دلیل، در این تحقیق از کاغذ صافی Munktell #393 برابر Watman#42 به دلیل pH خنثی و درصد بالای سلولز آن به‌عنوان استاندارد آزمایشگاهی استفاده شد (Sequeira *et al.*, 2006; Konuklar & Sacak, 2011; Cocca *et al.*, 2011). در این مرحله ۲ نوع سوسپانسیون نانوالیاف سلولز با غلظت ۱ درصد وزنی در آب و در اتانل آماده شد و برای تیمار نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌ها به مدت زمان ۲ دقیقه در تیمارهای آماده شده برای تیماردهی غوطه‌ور شدند. پس از آن، آزمون‌های مورد نظر قبل و پس از پیرسازی بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای سهولت کار و کمترین خطای احتمالی، نمونه‌های مورد بررسی طبق جدول ۱ کدگذاری شدند.

روش‌ها

پیرسازی تسریعی نمونه‌ها برای بررسی تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها طی فرایند کهنه شدن مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات مورد بررسی شامل تغییرات رنگی، تغییرات pH، طیف‌سنجی FTIR-ATR و میکروسکوپی SEM نمونه ها بود. در این آزمون نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد به روش پیرسازی حرارتی- رطوبتی طبق استاندارد TAPPI T 544 sp-03 در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد به مدت ۱۴۴ و ۳۸۴ ساعت تحت پیرسازی قرار گرفتند تا تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها پس از انجـــام این آزمون‌ها با نمونه‌های قبل از پیرسازی مورد مقایسه قرار گیرد. این آزمون با استفاده از دستگاه آون Memmert با قابلیت بیشینه دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و تعیین زمان ۱۲ ساعت، ۶۰۰ وات و ۲۲۰ ولت انجام شد. با توجه به اینکه آزمایش مستقیم تیمارهای استحکام بخشی بر روی کاغذهای تاریخی ممکن است به آنها آسیب برساند.

جدول ۱- نمونه‌های ساخته‌شده و کد اختصاری آنها

Table 1. Made samples and their abbreviated code

شرح تیمار Description of treatment	کد نمونه Sample code
کاغذ بدون تیمار Untreated paper	P
کاغذ بدون تیمار با ۱۴۴ ساعت پیرسازی Untreated paper with 144 hours of aging	P-144
کاغذ بدون تیمار با ۳۸۴ ساعت پیرسازی Untreated paper with 384 hours of aging	P-384
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب Paper treated with cellulose nanofiber suspension and water	PTNW
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب با ۱۴۴ ساعت پیرسازی Paper treated with cellulose nanofiber suspension and water with 144 hours aging	PTNW-144
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب با ۳۸۴ ساعت پیرسازی Paper treated with cellulose nanofiber suspension and water with 384 hours aging	PTNW-384
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل Paper treated with cellulose nanofiber suspension and ethanol	PTNE
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل با ۱۴۴ ساعت پیرسازی Paper treated with cellulose nanofiber suspension and ethanol with 144 hours aging	PTNE-144
کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل با ۳۸۴ ساعت پیرسازی Paper treated with cellulose nanofiber suspension and ethanol with 384 hours aging	PTNE-384

آزمون‌ها ابتدا بر روی کاغذهای پیرسازی شده انجام شد و پس از کسب نتایج، برای کاغذهای تاریخی مورد استفاده قرار گرفت. به همین دلیل در این تحقیق برای نزدیک کردن شرایط نمونه کاغذهای استفاده شده به کاغذهای تاریخی، ابتدا نمونه-های کاغذ طبق استاندارد ذکر شده، تحت پیرسازی حرارتی- رطوبتی قرار گرفتند و پس از آن برای انجام آزمون‌های مورد نظر، مورد استفاده قرار گرفتند. برای بررسی تغییرات بصری نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی، با استفاده از دستگاه رنگ‌سنج دستی color tecto alpha محصول شرکت Salutron messtechnik، رنگ‌سنجی نمونه‌ها انجام شد. وسیع‌ترین سیستم پذیرفته شده تعریف رنگ، سیستم CIE است. در رنگ-سنجی به روش CIELAB به‌وسیله مقادیر L (روشنی تا تاریکی)، a (قرمز تا سبز) و b (زرد تا آبی) تمام رنگ‌ها می-توانند تعریف شوند. این مقادیر (L^*,a^*,b^*) در کنترل رنگ محصولات کاغذی تولید شده نیز کاربرد دارند (Holik, 2006). برای ارزیابی تغییرات این فاکتورها در نمونه‌ها از رابطه $\sqrt{(l-l_0)^2+(a-a_0)^2+(b-b_0)^2}$ استفاده شد.

تغییرات pH در نمونه‌های شاهد و نمونه‌های تیمار شده، قبل و بعد از پیرسازی طبق استاندارد ملی ایران به شماره ۳۵۶۸-۱، به‌صورت استخراج سرد و به‌وسیله دستگاه pHسنج دیجیتال Metrohm مدل ۷۴۴ اندازه‌گیری شد. تغییرات ساختاری به وجود آمده در نمونه‌ها و مقایسه بین نمونه‌های تیمار شده و نمونه‌های شاهد با یکدیگر به‌وسیله آزمون غیر تخریبی با استفاده از طیف‌سنجی مادون‌قرمز با بازتاب کلی تضعیف شده (ATR-

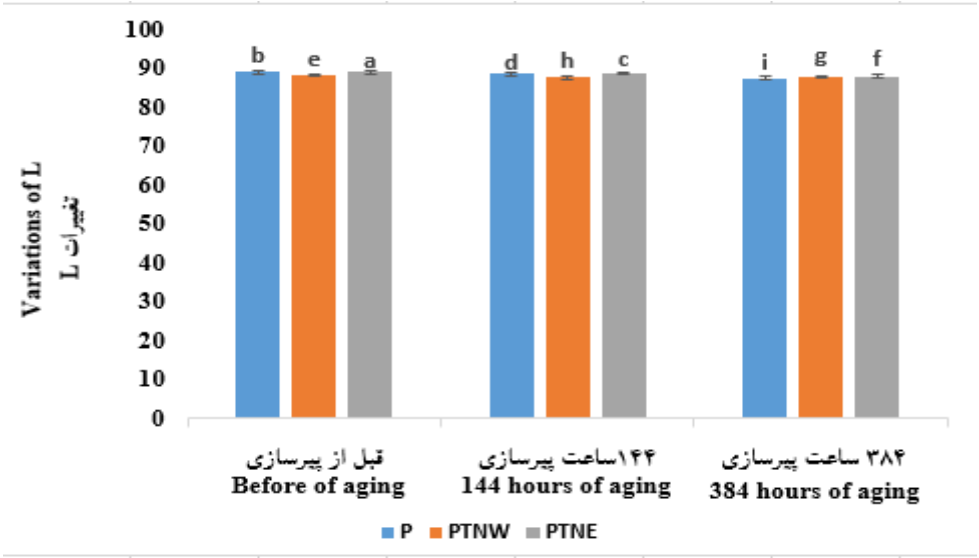
FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. در این روش هریک از نمونه‌ها در زیر سنسور دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز مدل Nicolet-nexus 470 قرار گرفت و این طیف‌سنجی به‌صورت سطحی (ATR) از نمونه‌ها انجام شد. در ادامه، طیف‌های گرفته‌شده قبل و پس از پیرسازی در کنار یکدیگر قرار گرفتند تا تغییرات انجام شده برای هریک از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. دامنه طیف‌های گرفته‌شده از cm^{-1} ۲۰۰۰–۶۰۰ تعیین شده است. نرم‌افزار مورد استفاده برای ارائه و تبدیل طیف‌ها OMNIC می‌باشد. مطالعه میکروسکوپی و بررسی ریخت‌شناسی ساختار کاغذهای بدون تیمار و کاغذهای تیمار شده قبل و پس از پیرسازی برای بررسی و مقایسه چشمی میزان شفافیت آنها به‌عنوان یک پوشش، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی مدل VEGA3، ساخت شرکت TESCAN از کشور جمهوری چک انجام شد.

نتایج

ارزیابی تغییرات رنگی

تغییرات فاکتور L (روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها قبل و پس از ۱۴۴ و ۳۸۴ ساعت پیرسازی حرارتی- رطوبتی در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس داده‌های به‌دست آمده، پس از تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز فاکتور L تغییر زیادی نداشته و روشنی نمونه‌ها تقریباً ثابت مانده است. پس از ۱۴۴ و ۳۸۴ ساعت پیرسازی نمونه‌های تیمار شده میزان روشنی نمونه ها کاهش یافته است و رنگ آنها مقداری تیره‌تر شده است. درمجموع نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد بدون تیمار تغییر زیادی نداشته است. تغییر رنگ کاغذهای بدون تیمار، نتیجه اکسایش واحدهای انیدروگلوکزی مولکول‌های سلولزی و منتسب به وجود کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از وجود سه گروه الکلی مهم RCHO، R'RC=O و RCOOH (به‌ترتیب آلدهید، کتون و اسید کربوکسیلیک) در اتم‌های کربن C_2 و C_3و بعضاً C_5 و C_6 از واحدهای انیدروگلوکزی پلیمر سلولز است (Pinto *et al.*, 2012; Klemm *et al.*, 2011).

درمجموع، وجود کروموفورهای رنگی در ساختار سلولزیک کاغذها، نتیجه‌ای از سازوکار شیمیایی گروه‌های هیدروکسی اولیه (بدون باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و یا ثانویه (همراه با باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی و برش پیوندهای (C-C)) در برابر تأثیرات اکسایشی است.



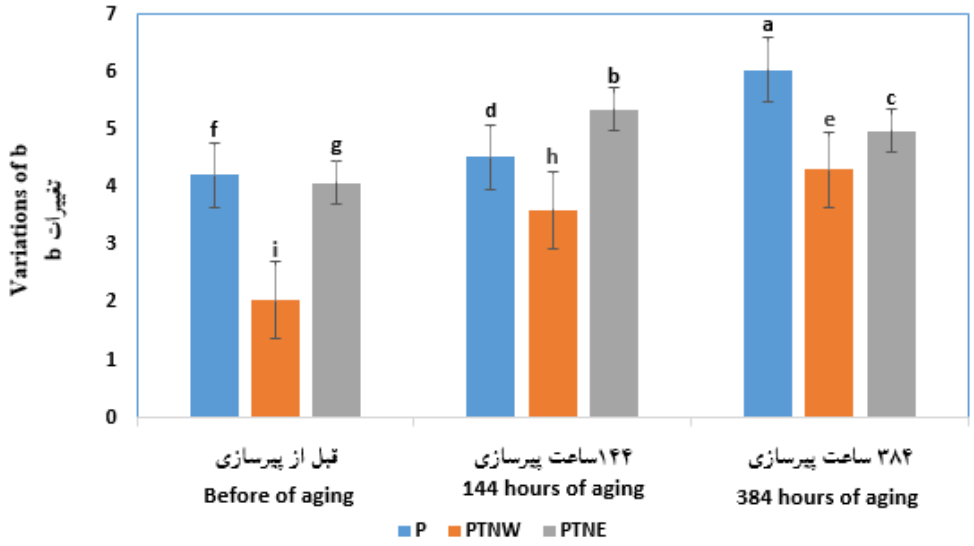
شکل ۱- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور L (روشنی تا تاریکی) نمونه‌ها

Figure 1. The effect of cellulose nanofiber treatment on L factor changes (light to dark) of samples

نتایج به‌دست آمده از تغییرات فاکتور a*(سبز تا قرمز) نمونه‌ها نشان داد که پس از تیمار کاغذ با نانوالیاف سلولز رنگ نمونه‌ها مقداری تیره‌تر شده است. به‌طوری‌که بیشترین تغییرات رنگی مربوط به نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب بوده است و نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل تغییرات رنگی کمتری داشته‌اند. پس از ۱۴۴ ساعت پیرسازی نیز رنگ نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل از پیرسازی تیره‌تر شده است. بیشترین تغییرات رنگی مربوط به نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب بوده است. به‌نحوی‌که با افزایش زمان پیرسازی به ۳۸۴ ساعت در نمونه‌های شاهد بدون تیمار و نمونه‌های تیمار شده، تغییرات رنگی نسبت به مرحله قبل کاهش یافته است. درواقع بیشترین تغییرات رنگی پس از ۱۴۴ ساعت پیرسازی در نمونه‌ها ایجاد شده است و نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب تغییرات رنگی بیشتری نسبت به نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل داشته‌اند و رنگ آنها تیره‌تر شده است (شکل ۲).

شکل ۲- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور a (سبز تا قرمز) نمونه‌ها

Figure 2. The effect of cellulose nanofiber treatment on factor a (green to red) changes in samples



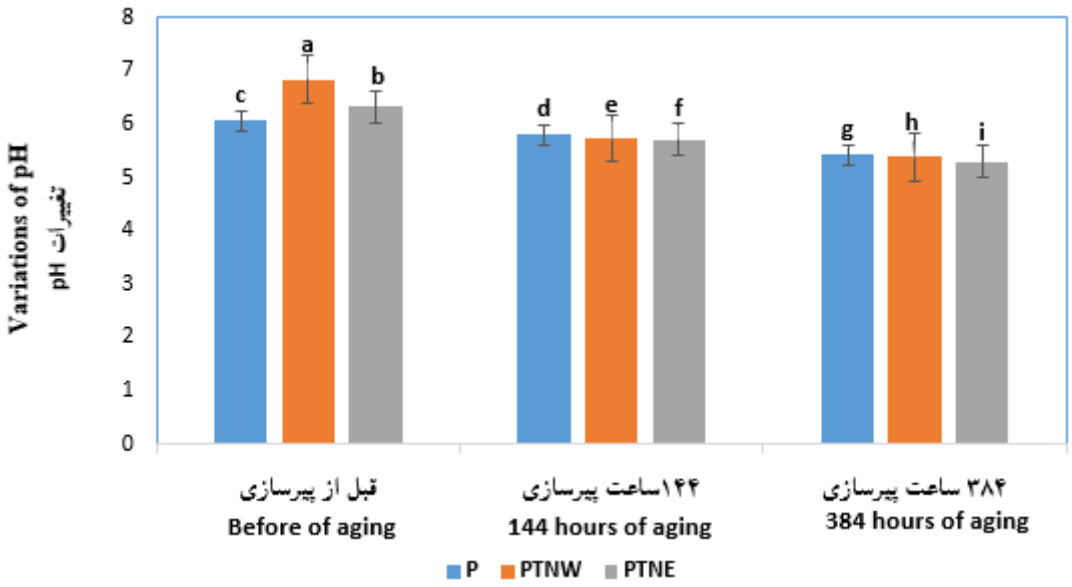
شکل ۳- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات فاکتور b (زرد تا آبی) نمونه‌ها

Figure 3 - The effect of using cellulose nanofiber treatment on changes in factor b (yellow to blue) of the samples

در بررسی تغییرات به وجود آمده در فاکتور b (زرد تا آبی) نمونه‌ها مشخص شد که پس از تیمار نمونه‌ها فاکتور b کاهش یافته است که نشان می‌دهد تیمار باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شده است. نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب بیشترین میزان کاهش فاکتور b را داشته‌اند که نشان‌دهنده تمایل نمونه‌ها به رنگ آبی و روشن شدن رنگ آنهاست. پس از دو مرحله پیرسازی نمونه‌های شاهد و تیمار شده، فاکتور b افزایش یافته و رنگ نمونه‌ها نسبت به مرحله قبل تیره‌تر شده است، اما نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب در مقایسه با نمونه‌های شاهد بدون تیمار و نمونه‌های تیمار شده توسط سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل، تغییرات رنگی کمتری داشته‌اند و رنگ آنها نسبت به ۲ گروه دیگر روشن‌تر باقی‌مانده است. به‌طورکلی با افزایش زمان پیرسازی فاکتور b افزایش یافته و رنگ نمونه‌ها تیره‌تر شده است (شکل۳). زرد شدن مواد کاغذی و نیز کاهش روشنایی آن در پیرسازی، در نتیجه تجزیه کاغذ در اثر پیرسازی تسریعی اتفاق می‌افتد. به‌طوری‌که پیرسازی باعث اکسیداسیون سلولز و تشکیل کروموفورهای کربونیل می‌شود (Havlinova *et al.*, 2002). بنابراین، نتایج کلی این بخش بیانگر این است که تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها می‌شود و تغییرات ایجاد شده در نمونه‌ها به دلیل قرار گرفتن کاغذها در شرایط پیرسازی تسریع شده است.

تغییرات pH نمونه‌ها

pH نمونه‌های بدون تیمار ۶/۰۷ بود که پس از تیمار نمونه‌ها توسط سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب مقدار pH آنها به ۶/۸۴ افزایش پیدا کرد. pH نمونه‌های تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل نیز به ۶/۳۳ افزایش یافت (شکل ۴). پس از دو مرحله پیرسازی (۱۴۴ و ۳۸۴ ساعت) pH نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های قبل از پیرسازی کاهش یافته است. pH نمونه‌های شاهد بدون تیمار نیز پس از دو مرحله پیرسازی نسبت به قبل از پیرسازی کاهش یافته است. بنابراین به نظر می‌رسد روند پیرسازی در pH نمونه‌ها اثر کاهشی داشته است، زیرا در هر دو گروه نمونه‌ها پس از پیرسازی pH مقداری کاهش یافته است. این مقدار کاهش مربوط به پیرسازی کاغذ است، زیرا تغییرات نمونه‌های تیمارشده و بعد پیرسازی شده با نمونه‌های پیرسازی شده بدون تیمار مشابه است. البته کاهش pH در اثر پیرسازی ناشی از آزاد شدن یون H^+ در جریان هیدرولیز سلولز است (Area & Cheradame, 2001).



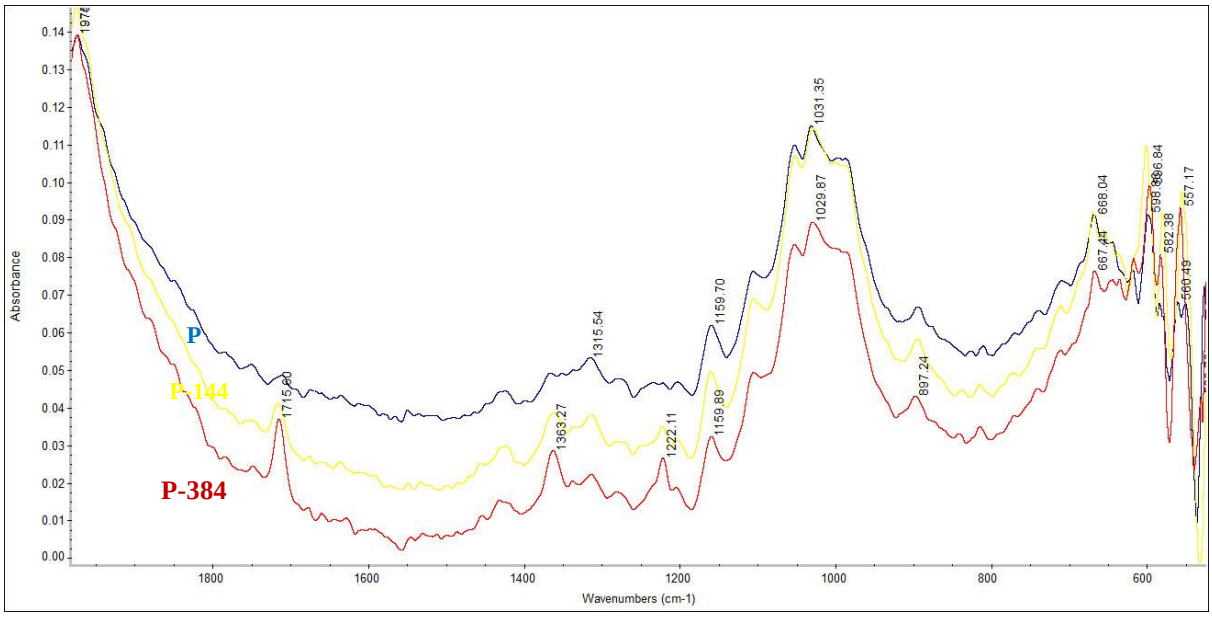
شکل ۴- تأثیر استفاده از تیمار نانوالیاف سلولز بر تغییرات pH نمونه‌ها

Figure 4 - The effect of using cellulose nanofiber treatment on pH changes of samples

طیف‌سنجی مادون‌قرمز با بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR)

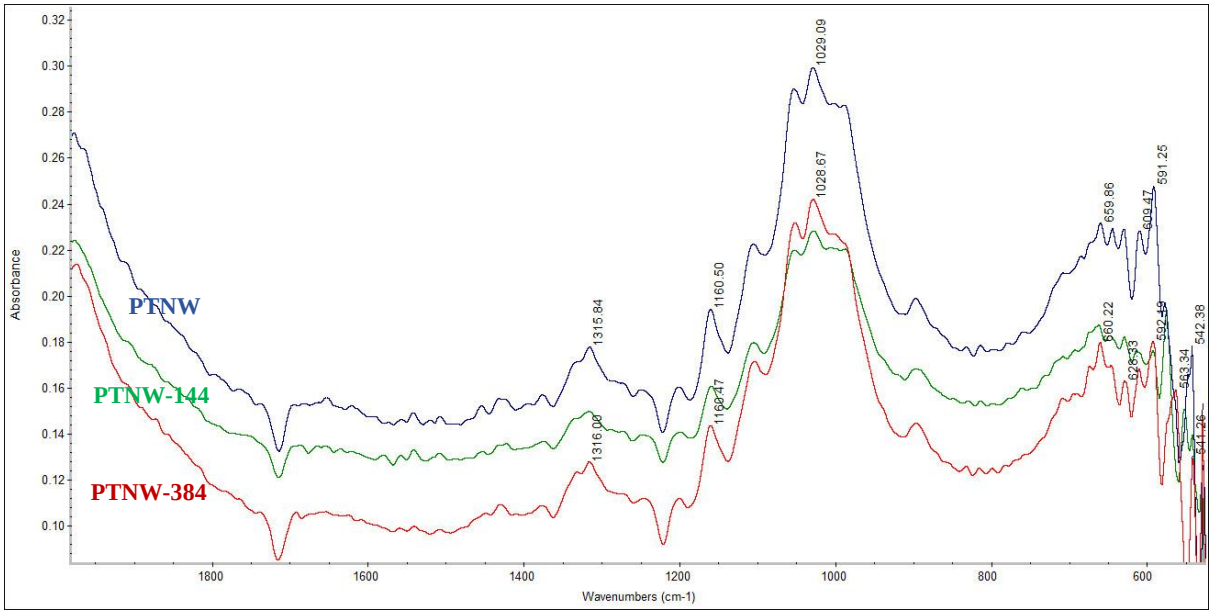
در طیف ATR-FTIR نمونه کاغذ شاهد که در شکل ۵ مشاهده می‌گردد، پیک‌های شاخص سلولز را می‌توان در ناحیه cm^{-1} ۱۵۰۰–۸۵۰ که ناحیه اثرانگشت شناخته می‌شود، مشاهده کرد (Hajji et al., 2015). در بازه cm^{-1} ۱۲۰۰–۹۰۰ باندهای مربوط به ارتعاش کششی پیوند اتری C-O مشاهده می‌گردد (Mirehki, 2013). نوار جذبی cm^{-1} ۸۹۷ مربوط به C-O-C کششی در پیوند β-glycosidic (4 -1)است که به‌عنوان پیک شاخص ساختار آمورف سلولز شناخته می‌شود (Ciolacu & Popa, 2011). پس از پیرسازی نمونه‌های شاهد بدون تیمار به مدت زمان ۱۴۴ و ۳۸۴ ساعت، نوار جذبی جدید در cm^{-1} ۱۷۱۵ تشکیل شده است. این نوار جذبی مربوط به گروه کربونیل است. تشکیل این نوار جذبی معمولاً نشان‌دهنده تخریب ساختاری کاغذ است (Łojewska *et al.*, 2005). باندهای cm^{-1} ۱۳۶۳ نشان‌دهنده CH کششی نامتقارن است. به‌طور مقایسه‌ای مشخص است که کاهش اندکی در شدت جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۱۵۹ که مربوط به ارتعاش کششی حلقه گلوکز بوده و شدت جذب در ناحیه cm^{-1} ۱۰۲۹ که مربوط به پیوند اتری (C-O-C) بین واحدهای گلوکز است، روی داده است که ناشی از تخریب سلولز در اثر گرماست (Cheng *et al.*, 2016).

تیمار نمونه‌ها توسط نانوالیاف سلولز تغییر محسوسی در طیف ATR-FTIR ایجاد نکرده است (شکل ۶ و ۷). ازاین‌رو می‌توان گفت پیرسازی تسریعی، تخریب ساختاری کاغذ را در پی داشته است. همان‌طور که گفته شد، تیمار کاغذ با نانوالیاف سلولز سبب تغییر در پیک‌های شاخص سلولز نشد. بر اساس نوارهای جذبی این نمونه‌ها پس از پیرسازی نیز تغییر قابل ملاحظه‌ای در ساختار کاغذ دیده نمی‌شود. این نتایج گویای عدم تأثیر تیمار نانوالیاف سلولز، در فرایند تخریب ساختاری کاغذ پس از پیرسازی تسریعی است.



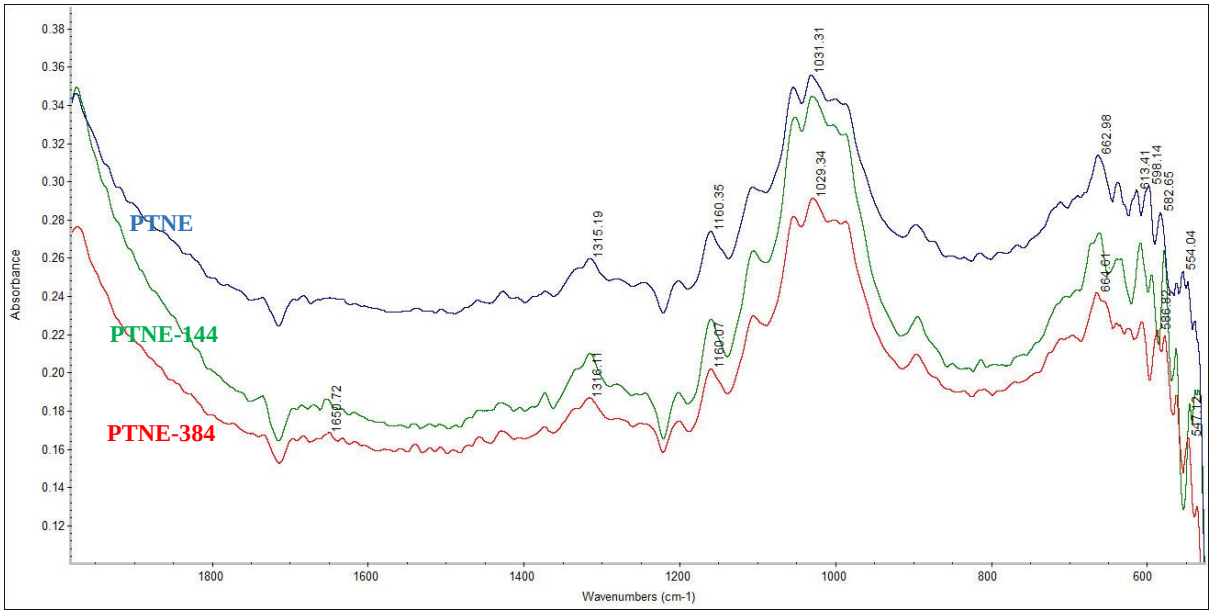
شکل ۵– طیف ATR-FTIR نمونه‌های کاغذ شاهد بدون تیمار قبل و پس از پیرسازی

Figure 5 - ATR-FTIR spectrum of control paper samples without treatment before and after aging



شکل ۶– طیف ATR-FTIR نمونه‌های تیمار شده با نانوالیاف سلولز و آب قبل و پس از پیرسازی

Figure 6- ATR-FTIR spectrum of samples treated with cellulose nanofibers and water before and after aging



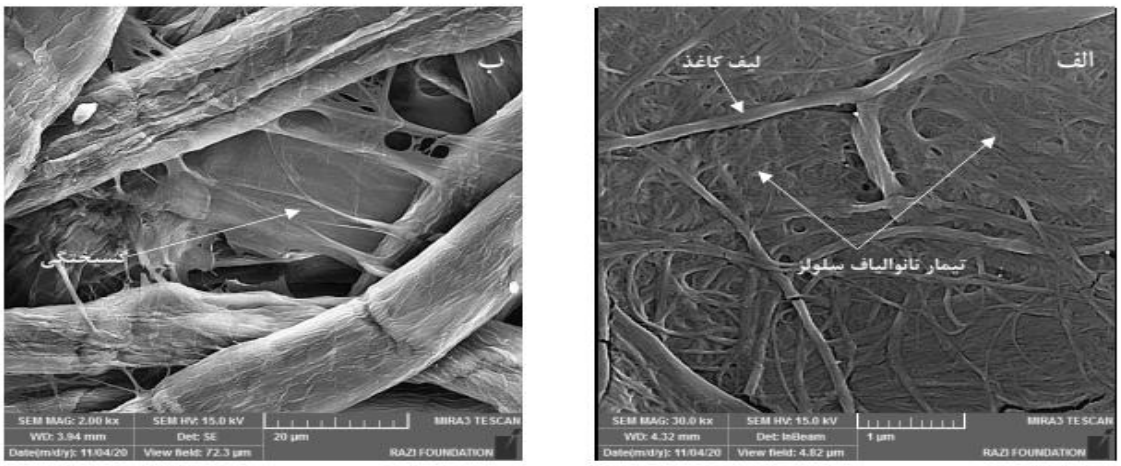
شکل ۷– طیف ATR-FTIR نمونه‌های تیمار شده با نانوالیاف سلولز و اتانل قبل و پس از پیرسازی

Figure 7- ATR-FTIR spectrum of samples treated with cellulose and ethanol nanofibers before and after aging

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM)

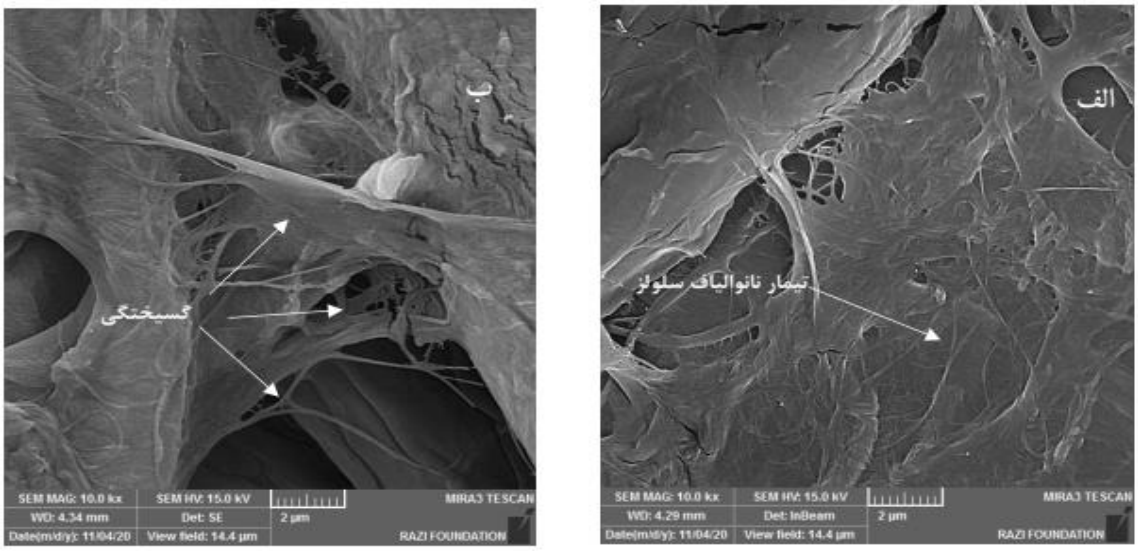
وضعیت ریخت‌شناسی نمونه‌های تیمار شده توسط نانوالیاف سلولز، به روش میکروسکوپی و با بزرگنمایی‌های میکرومتری، مـورد مطالعـه و بررسی قرار گرفتند. شکل ۸ و ۹ کاغذهای تیمار شده با نانوالیاف سلولز را با بزرگنمایی 30/0 kx نشان می‌دهند. کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز باعث ایجاد یک لایه کاملاً مشخص بر روی کاغذ شده است. پیرسازی نمونه‌های تیمار شده به مدت ۳۸۴ ساعت تغییراتی را در ساختار کاغذ ایجاد کرده است که باعث ترد شدن و گسیختگی‌هایی در ساختار کاغذ شده است. بنابراین تغییرات ایجاد شده در ساختار کاغذ ناشی از

پیرسازی است و کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز سبب تشدید آن یا تغییر ساختار کاغذ نشده است.



شکل ۸- تصویر SEM نمونه‌های کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و آب: الف)- قبل از پیرسازی ب)- پس از پیرسازی

Figure 8- SEM image of paper samples treated with cellulose and water nanofiber suspension: a) - before aging B) - After aging



شکل ۹- تصویر SEM نمونه‌های کاغذ تیمار شده با سوسپانسیون نانوالیاف سلولز و اتانل: الف)- قبل از پیرسازی ب)- پس از پیرسازی

Figure 9- SEM image of paper samples treated with cellulose and ethanol nanofiber suspension: a) - before aging b) - After aging

بحث

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، کاربرد تیمار نانوالیاف سلولز تغییراتی مبنی بر تخریب کاغذ ایجاد نکرده است. نتایج به‌دست‌آمده از طیف ATR-FTIR نمونه‌های تیمار شده با دو نوع تیمار نانوالیاف سلولز تغییری در ساختار کاغذ نشان نداده است. البته پیرسازی تسریعی کاغذ نشان داد که با اعمال شرایط پیرسازی، مقداری تخریب در کاغذ ایجاد می گردد، اما تیمار نانوالیاف سلولز بعد از پیرسازی عاملی بر

افزایش تخریب کاغذ نبود. نتایج به‌دست‌آمده از بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها تأییدکننده نتایج حاصل شده از طیف های ATR-FTIR است. کاربرد دو نوع تیمار نانوالیاف سلولز باعث روشن‌تر شدن رنگ نمونه‌ها شد، اما پیرسازی تسریعی بر رنگ نمونه‌ها تأثیرگذار بود. به‌طوری‌که بعد از پیرسازی میزان روشنی نمونه‌ها کاهش یافت و رنگ آنها کمی تیره‌تر شد. در نتیجه، تیمار نانوالیاف سلولز باعث ایجاد آسیب بصری در کاغذ نشده است. پیرسازی تسریعی، کاهش کمی را در pH دربر داشت؛ اما کاهش pH در کاغذهای تیمار شده با نانوالیاف سلولز ایجاد نشد، بلکه پس از کاربرد هر دو نوع تیمار مقدار pH نمونه‌ها افزایش پیدا کرد. بعد از پیرسازی تسریعی کاغذهای تیمار شده با نانوالیاف سلولز، مقداری کاهش در pH مشاهده گردید؛ اما کاهش pH در این کاغذها به دلیل افزوده شدن تیمار نانوالیاف سلولز و تغییرات آن در اثر پیرسازی تسریعی نبود؛ بلکه کاغذ با قرارگرفتن در شرایط پیرسازی تسریعی، مقداری کاهش pH داشته است و تیمار نانوالیاف سلولز عامل کاهش نبوده است.

منابع مورد استفاده

-Ardelean, E., Nicu, R., Asandei, D., Bobu, E., 2009. Carboxymethyl chitosan as consolidation agent for old documents on paper support. Eur. J. Sci. Theol, 4(1): 67-75.

-Area, M.C. and Cheradame, H., 2011. Paper aging and degradation: recent findings and research methods. BioResources, 6(4): 5307-5337.

-Aliniyay Lakani, S., Afra, E., 2011. Nanofiber Cellulose and its Application in Improving Paper Properties. First National Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, Islamic Azad University of Shahrood.

-Baglioni, P., Giorgi, R., 2006. Soft and hard nanomaterials forrestoration and conservation of cultural heritage. Soft. Matter, 2(3): 293–303.

-Bansa, H., Ishii, R., 1997. The effect of different strengthening methods on different kinds of paper. Restaurator, 2(4): 51- 72.

-Carter, H., 1996. The Chemistry of paper preservation: part 2, the yellowing of paper and conservation bleaching. J. Chem. Educ, 11(2): 1068-1073.

-Cocca, M., D'Arienzo, L., D'Orazio, L., 2011. Effects of Different Artificial Agings on Structure and Properties of Whatman Paper Samples. International Scholarly Research Network ISRN Materials Science. Article ID 863083.

-Ciolacu, D., Popa, V., 2011. Amorphous cellulose structure and characterization. Cellulose chemistry and technology, 45(2): 13-24.

-Cheng, S., Huang, A., Wang, S., Zhang, Q., 2016. Effect of different heat treatment temperatures on thechemical composition and structure of Chinese firwood. BioResources, 11(2): 4006-4016.

-Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. Nanocellulose Films in Art Conservation. Paper Conservation, 18(1): 18-29.

-Dreyfuss-Deseigne, R., 2017. A New Mending Material: Nanocellulose Film. Journal of Paper Conservation, 18(1): 36-37.

-Feller, R., Wilt, M., 1993. Evaluation of cellulose ethers for conservation. United States of America: The Getty Conservation Institute press.

-Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpour, M., Sabet Jazari, A., 2018. Inhibition Behavior of the Cellulose Nanofibers and Hydroxypropyl Cellulose Bio-Nanocomposite A gainst Colour Changes as a Coating on the Paper Documents. Journal of Color Science and Technology, 12(2): 147-158.

-Ghorbani, M., Samanian, K., Afsharpour, M., Sabet Jazari, A., 2017. Introducing and Comparing Methods for Consolidation of Paper records and Suggesting the Use of Cellulose Nano-Fibers for Conservation of such records. GANJINE-YE ASNAD, 26(4): 110-131.

-Hadilam, M., Afra, E., Yousefi, H., Ghasemian, A., 2012. Investigate Resistive and barrier against moisture behavior of cellulose paper containing Nanofiber cellulose. First National Conference on Nanotechnology and its Applications in Agriculture and Natural Resources. University of Tehran – Karaj, Faculty of Agriculture and Natural Resources.

-Havlinova, B., Brezova, V., Minarikova, J., Ceppan, M., 2002. Investigations of paper aging a search for archive paper. Journal of materials science, 37(4): 303-308.

-Hajji, L., Boukir, A., Assouik, J., Lakhiari, H., Kerbal, A., Doumenq, P., Carvalho, M., 2015. Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM–EDS). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 136(4): 1038-1046.

-Holik, H., 2006. Handbook of paper and board, John Wiley & Sons, 32p.

-Konuklar, M., Sacak, M., 2011. A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro

(OH)2 nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency. Journal of Cultural Heritage, 7 (2): 264-272.

-Standard test methods for Paper, board and pulp- Determination of pH of aqueous extracts- Part 1: Cold extraction. Standard national organization of Iran. 3568-1, 2007.

-Standard Test Method for Effect of moist heat on properties of paper and board, TAPPI T 544 sp-03, 2003.

-Volke, L., Ahn, K., Hahner, U., Gindl-Altmutter, W., Potthast, A., 2017. Nano meets the sheet: adhesive-free application of nanocellulosic suspensions in paper conservation. Heritage science, 5(23): 2-17.

-Xu, Sh., Girouard, N., Schueneman, G., Shofner, M.L. and Meredith, J.C., 2013. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals. Polymer Journal, 54 (24): 6589- 6598.

-Zervos, S. Alexopoulou, I., 2015. Paper conservation methods: a literature review. Cellulose, 22(5): 2859-2897.

calcium hydroxide particles. Hacettepe journal of biology and chemistry, 39 (2): 403-411.

-Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: A new familyof nature-based materials. Angew. Chem. Int. Ed. 50(4): 5438-5466.

-Lopez-Suevos, F., Eyholzer, C., Bordeanu, N.and Richter, K., 2010. DMA analysis and wood bonding of PVAc latex reinforced with cellulose nanofibrils. Cellulose, 17 (2): 387-398.

-Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., Proniewicz, L., 2005. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. Polymer degradation and stability, 88(3): 512-520.

-Mirehki, F., Shakeri, A., 2013. Preparation and Characterization of Microcrystalline Cellulose (MCC) from Kenaf and Cotton Stem. 4(2): 23-32.

-Pinto, R., Neves, M., Neto, C., Trindade, T., 2012. Composites ofcellulose & metal nanoparticles, nanocomposites: new trends& developments. Chapter 4, 73-96p.

-Sequeira, S., Casanova, C., Cabrita, E., 2006. Deacidification of paper using dispersions of Ca

The effect of cellulose nanofibers treatment on the discoloration of historical papers

K. Dadmohamadi [1]*, M. Mohammadi Achachluei [2] and M. Jafrai[3]

1*-Corresponding author, PhD student, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran, E-mail: k.dadmohamadi@yahoo.com
2-Assistant Professor, Conservation of Historical and Cultural Properties, Faculty of conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
3-Associate Professor, Faculty of Chemistry, Isfahan University of technology, Isfahan, Iran

Received: Aug., 2021 Accepted: Jan., 2022

Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of cellulose nanofiber treatment on discoloration of historical papers. In this study, two types of cellulose nanofiber suspensions with a concentration of 1% by weight in water and ethanol were prepared. After treatment, the prepared samples were subjected to moist-heat aging according to TAPPI T 544 sp-03 standard and colorimetric, pH, ATR-FTIR spectroscopy and SEM microscopy were performed before and after aging. Examination of ATR-FTIR spectra obtained from the samples showed that the application of cellulose nanofiber treatment does not cause damage to the paper structure. After application of two treatments with cellulose nanofibers, the color of the samples became brighter, but after accelerated aging, the brightness of the samples decreased.The darkening of the color of the samples was caused by their exposure to accelerated aging conditions and the treatment of cellulose nanofibers did not cause discoloration. The pH of the samples increased after application of both types of cellulose nanofiber treatments, but after accelerated aging, the pH decreased slightly.

Keywords: Cellulose nanofibers, historical paper relics, discoloration, colorimetry, treatment.