

## Evaluation of the Effect of Oxidizing Bleaches on the Visual and Structural Properties of Paper

Mostafa khajeh-Mahmoudi<sup>1</sup>, Mehrnaz Azadi Boyaghchi<sup>1</sup>, Mohsen Mohammadi Achachluei<sup>1</sup>, Majid Ghahraman Afshar<sup>2</sup>

1- Faculty of Conservation and Restoration, Art University of Isfahan, P.O. Box: 1744, Isfahan, Iran

2- Power Research Institute, P. O. Box: 14665517, Tehran, Iran

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 14-03-2021

Accepted: 31-08-2021

Available online: 11-09-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.1.5

#### Keywords:

Yellowing

Bleaching

Oxidizing agents

Oxidation

Paper

### ABSTRACT

Paper turns yellow over time. Bleaching with oxidizing agents is one of the most common methods, which creates a colorless result by breaking down the light-absorbing chromophores. In this research, the changes in the properties of paper by applying oxidizing agents are studied. The paper samples were characterized by colorimetric, infrared spectroscopy, tensile, acidity, and SEM microscopes. Four oxidizing solutions were deployed for whitening the samples of Whatman paper using the Immersion method, including Hydrogen Peroxide (2 % V/V), Sodium Peroxide (2 % W/V), Potassium Periodate (2 % W/V), and Potassium Persulphate (2 % W/V) all solved in distilled water. The samples were treated within 48 hours, and characterizing tests were deployed. The results show that hydrogen peroxide with the highest tensile strength (17.75 Nm/g) and the lowest color difference ( $\Delta E = 1.48$ ) after accelerated aging has the best performance among other samples. Also, hydrogen peroxide can be improved tensile strength, increase brightness, reduce yellowing, cause fibers stability, and keep the paper at an almost neutral acidity.

\*Corresponding author: [azadi@aii.ac.ir](mailto:azadi@aii.ac.ir)





## ارزیابی تأثیر سفیدکننده‌های اکسیدکننده بر ویژگی‌های ظاهری و ساختاری کاغذ

مصطفی خواجه‌محمودی<sup>۱</sup>، مهرناز آزادی بویاغی<sup>۲\*</sup>، محسن محمدی آچاچلویی<sup>۳</sup>، مجید قهرمان افشار<sup>۴</sup>

۱- دانش‌آموخته دکتری، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۴- استادیار، گروه شیمی پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۶۶۵۵۱۷

### چکیده

کاغذ در گذر زمان زرد می‌شود. سفیدگری با اکسیدکننده‌ها از معمول‌ترین روش‌ها است و با شکست ساختار کروموفورهای جاذب نور در کاغذ، سبب بی‌رنگ شدن آنها می‌شود. در این تحقیق، تغییرات ایجاد شده در خصوصیات کاغذ در صورت استفاده از اکسیدکننده‌ها مطالعه شده است. نمونه‌های کاغذ با آزمون‌های رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی زیر قرمز، آزمون کشش، آزمون اسیدی بودن و میکروسکوپ SEM تعیین مشخصه شده‌اند. در این تحقیق، چهار محلول اکسیدکننده: پراکسید هیدروژن (۲ درصد حجمی/حجمی)، پراکسید سدیم (۲ درصد وزنی/حجمی)، پریدات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی) و پرسولفات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی) در آب مقطر برای سفیدگری نمونه‌های کاغذ صافی و اتمن به شیوه غوطه‌وری استفاده شده است. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت اصلاح و آزمون‌های تعیین مشخصه انجام شد. نتایج نشان داد پراکسید هیدروژن، با بالاترین شاخص مقاومت کششی (۱۷,۷۵ Nm/g) و پایین‌ترین اختلاف رنگ ( $\Delta E=1,48$ ) پس از کهنه‌سازی تسریع شده، بهترین عملکرد را در بین سایر نمونه‌ها دارد و سبب بهبود مقاومت کششی، افزایش روشنایی و کاهش زردی، ثبات الیاف و همچنین نگهداری کاغذ در یک محیط اسیدی تقریباً خنثی شده است.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۶/۰۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.1.5

### واژه‌های کلیدی:

زردشدگی

سفیدگری

عوامل اکسیدکننده

اکسیداسیون

کاغذ



## ۱- مقدمه

پیری کاغذ و حفاظت آن، از مسائل نگران‌کننده برای مسئولین در آرشیوها و مجموعه‌های کتابخانه‌ای می‌باشد. کاغذ یک ماده چند جزئی است و بخاطر پیچیدگی ساختاری و طبیعت متنوع آن، تفسیر یافته‌های پژوهشی در شیمی کاغذ بسیار پیچیده است [۱]. زردشدگی<sup>۱</sup> کاغذهای تاریخی و روش‌های اصلاح آنها، دغدغه بسیاری از افراد مرتبط با این آثار است. لذا، سفید کردن<sup>۲</sup> یکی از قدیمی‌ترین روش‌های اصلاح این زردشدگی می‌باشد. با این حال، کاربرد مواد سفیدکننده و مبانی این روش در ارتباط با کاغذهای تاریخی همچنان بحث برانگیز بوده است [۲]. تعدادی از سفیدکننده‌های اکسیدکننده در گذشته برای کارهای حفاظتی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این سفیدکننده‌ها شامل دی اکسید کلر، هیپوکلریت کلسیم و سدیم، پراکسید هیدروژن، کلرامین T، پرمنگنات پتاسیم، پرورات سدیم، ازن، کلریت سدیم و غیره هستند [۳-۴].

تمایل کاغذ به زردی با افزایش سن، تحت عنوان برگشت روشنایی شناخته می‌شود. کاغذها دارای دو نوع ساختار اصلی دارای لیگنین و فاقد لیگنین هستند. در کاغذهای دارای لیگنین، لیگنین منبع مهمی از رنگ در فرآیند زرد شدن کاغذهای پایه خمیر چوب مکانیکی است. در کاغذهای بدون لیگنین، زردشدگی معمولاً با اکسید شدن سلولز و مواد همراه آن مانند همی سلولز همراه است که منجر به تشکیل گروه‌های کربونیل می‌شود.

سفیدکننده‌های شیمیایی مواد قدرتمندی هستند که با شکستن و اصلاح پیوندهای کووالانسی در ماده رنگی آلی، رنگ را از بین می‌برند. رنگ ترکیبات آلی، به وجود تعداد زیادی پیوندهای چندگانه متصل به هم در یک سیستم مزدوج<sup>۳</sup> معروف به کروموفور<sup>۴</sup> بستگی دارد که پارگی سیستم مزدوج، آن را بی‌رنگ می‌کند. این فرآیندی است که در سفیدگری اتفاق می‌افتد. سفیدکننده‌های شیمیایی ممکن است عوامل اکسیدکننده و یا احیاکننده باشند. این مواد شیمیایی، که در حفاظت کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند، بالقوه آسیب‌رسان هستند [۵].

سفیدکننده‌های اکسیدکننده تحت واکنش اکسید شدن<sup>۵</sup>، سبب شکست ساختار مواد رنگی آلی و از بین رفتن آنها می‌شوند. اما اکسید شدن یک واکنش مخرب است که می‌تواند همچنین بر ساختار اصلی کاغذ تأثیر گذار باشد و باعث تخریب آن شود. تحقیق، راشدی و همکارانش (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 که پراکسید هیدروژن و بوروهیدرید سدیم در خصوصیات مکانیکی کاغذهای تاریخی بهبود قابل توجهی ایجاد نمی‌کند. 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 [۶].

ایندی و واسیف (۲۰۱۰) تلاش کردند تا از پراکسید هیدروژن در یک فرآیند شستشو و سفیدگری ترکیبی بر روی پارچه پنبه‌ای مشکی - خاکستری در حضور یک فعال کننده سفید کننده (پرسولفات پتاسیم) و یک تثبیت کننده تجاری استفاده کنند. آنها اذعان می‌دارند، نتایج حاصل از ارزیابی عوامل مختلف کیفیتی مانند، سفیدی و استحکام کششی پارچه نخی سفید شده، نشانگر اثرات جانبی فرآیند جدید نسبت به فرآیند تمیز کاری و سفیدکنندگی ترکیب‌های معمولی نیست و به نظر می‌رسد فرآیند جدید فقط از نظر صرفه‌جویی در انرژی و زمان موفق باشد [۷].

براشا و بوکری (۲۰۱۷) به بررسی تأثیر احیاکننده‌ها بر کاغذهای اکسید شده پرداختند. آنها ابتدا کاغذ را به وسیله پریدات پتاسیم در مدت زمان ثابت ۳۰ دقیقه اکسید و سپس مواد احیاکننده مورد نظر را بر روی نمونه کاغذهای تخریب شده، اعمال کردند. نویسندگان ذکر کرده‌اند که اکسید شدن کاغذ توسط پریدات پتاسیم در واقع موجب تشکیل دو گروه آلدئید در حلقه آن هیدروگلوکز سلولز می‌شود [۸].

هنیگز و پتاست (۲۰۰۹) در یک مطالعه، پنج اصلاح سفیدگری با اکسید کننده‌های (هیپوکلریت کلسیم، پراکسید هیدروژن در دو غلظت، سفیدگری نوری و پرمنگنات پتاسیم) و دو اصلاح سفیدگری با احیاکننده‌های (بوروهیدرید سدیم و ترت بوتیل آمین بوران) را با یکدیگر مقایسه و تأثیر آنها بر روی سلولز خالص (کاغذ صافی واتمن) و دو کاغذ مختلف تاریخی بررسی کرده‌اند. نتایج حاکی از آن است که، تمام روش‌های سفیدگری آزمایش شده منجر به افزایش روشنایی شده‌اند و همه آنها سفید کننده‌های کارآمدی هستند. سفیدکننده‌های اکسیدکننده تمایل به افزایش میزان عملکرد سلولز اکسیده شده دارند. با این حال، بین روش‌های اصلاح، تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و تمام اکسیدکننده‌ها در برخی موارد باعث آسیب‌های زیادی به سلولز شده‌اند. هر دو ماده احیاکننده با موفقیت

- 1- Yellowing
- 2- Bleaching
- 3- Conjugated system
- 4- Chromophore
- 5- Oxidation

جدول ۱: راهنمای علائم اختصاری استفاده شده برای نمونه‌ها.

Table 1: Guide to abbreviations used for samples.

samples	Abbreviation code	considerations
blank	BP	Filter paper without modification
Oxidized with $H_2O_2$	HOP	Oxidized with hydrogen peroxide
Oxidized with $Na_2O_2$	NOP	Oxidized with sodium peroxide
Oxidized with $KIO_4$	KOP	Oxidized with potassium persulfate
Oxidized with $K_2S_2O_8$	KSP	Oxidized with potassium persulfate

### ۲-۱-۳- محیط مصنوعی کهنه‌سازی به صورت تسریع شده

روش کهنه‌سازی تسریع شده نمونه‌های کاغذ در این تحقیق با اعمال دما-رطوبت بر اساس استاندارد ASTM به شماره D4714-96 در درجه حرارت  $90 \pm 2$  سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی  $50 \pm 2$  درصد به مدت ۳۸۴ ساعت به انجام رسیده است. به طور تجربی و در قالب رابطه آرینوس، در یک مقایسه بین کهنگی طبیعی و مصنوعی (تسریع شده)، گفته می‌شود که کهنه‌سازی مصنوعی کاغذ در یک محیط مصنوعی با دمای  $100^\circ C$  و به مدت زمان ۷۲ ساعت (سه شبانه روز)، معادل با ۱۸-۲۵ سال کهنگی طبیعی در دمای اتاق است [۹].

### ۲-۱-۴- آزمون‌های تعیین مشخصه اکسیدکننده و نمونه کاغذ

میزان اکسیدکنندگی محلول‌های سفیدکننده در ابتدا توسط دستگاه پتانسیوستات/گالوانواستات با روش پلاریزه کردن تافل مورد بررسی قرار گرفت. خواص نمونه‌های کاغذ اصلاح شده توسط معرف‌های اکسند، با روش‌های تعیین مشخصه بررسی و تغییرات ساختاری آنها به روش‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز، آزمون رنگ‌سنجی، آزمون کشش، آزمون سنجش میزان اسیدی و بررسی میکروسکوپی ثبت گردید. نمونه‌های اصلاح ساختاری شده تحت کهنه‌سازی تسریع شده دما-رطوبت قرار گرفتند و این نمونه‌ها تحت آزمون‌های طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز، آزمون رنگ‌سنجی، آزمون کشش، آزمون سنجش میزان اسیدی و بررسی میکروسکوپی قرار داده شدند. در نهایت نتایج آزمون‌های تعیین مشخصه قبل از اصلاح ساختاری، بعد از اصلاح ساختاری و بعد از کهنه‌سازی مورد مطالعه و مقایسه قرار گرفتند.

### ۲-۲- روش کار

نمونه‌های کاغذ قبل و پس از اصلاح سفیدگری و پس از کهنه‌سازی تسریع شده توسط روش آزمون‌های تعیین مشخصه شامل طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز، آزمون رنگ‌سنجی، آزمون کشش، آزمون

باعث کاهش گروه‌های کربونیل و حفاظت بخشی از سلولز از نظر تثبیت وزن مولکولی می‌شوند [۲].

در این تحقیق، از چهار ماده اکسیدکننده پراکسید هیدروژن، پراکسید سدیم، پرسولفات پتاسیم و پریدات پتاسیم برای سفیدگری کاغذ صافی واتمن<sup>۱</sup> به شیوه غوطه‌وری در آب استفاده شده است. پس از مرحله سفیدگری، خصوصیات ظاهری، شیمیایی و مکانیکی با روش‌های آزمون رنگ‌سنجی، طیف‌سنجی زیر قرمز، آزمون کشش، آزمون میزان اسیدی و میکروسکوپ SEM تعیین مشخصه می‌شود. در نهایت، نتایج سفیدگرهای مختلف با یکدیگر مقایسه و تأثیر آنها بر روی کاغذ بررسی می‌شود.

### ۲- بخش تجربی

#### ۲-۱- مواد و روش‌ها

##### ۲-۱-۱- مواد

در این تحقیق از کاغذ واتمن شماره ۱ (Whatman Filter Paper No.1) ساخت کشور انگلستان با ضخامت ۱۸۰ میکرون، طول قطر ۱۱ سانتی‌متر، وزن پایه ۸۷ گرم بر متر مربع (گرم‌اژ) و درصد خاکستر ۰٫۰۶ درصد استفاده شده است. معرف‌های شیمیایی شامل پراکسید هیدروژن (Hydrogen peroxide)، پراکسید سدیم (Sodium peroxide)، پریدات پتاسیم (Potassium per iodate) و پرسولفات پتاسیم (Potassium per sulfate) در بالاترین خلوص در نوع تجزیه‌ای (Analytical Grade) از شرکت مرک آلمان (Merck, Germany) تهیه شده است.

##### ۲-۱-۲- آماده‌سازی معرف‌ها و اکسید شدن نمونه کاغذ

چهار محلول اکسیدکننده با غلظت معین شامل پراکسید هیدروژن (۲ درصد حجمی/حجمی)، پراکسید سدیم (۲ درصد وزنی/حجمی)، پریدات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی) و پرسولفات پتاسیم (۲ درصد وزنی/حجمی) در آب مقطر (Distilled water, pH; 7)، برای اصلاح سفیدگری نمونه‌های کاغذ صافی به شیوه غوطه‌وری استفاده شده است.

نمونه‌های کاغذ واتمن شماره ۱ به مدت ۲ روز (۴۸ ساعت) تحت اصلاح سفیدگری به روش غوطه‌وری 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.

#### I- Filter Paper Whattman



قرار دارد که نشان از قلیایی بودن این محلول دارد و همچنین در سه مرحله سنجش میزان اسیدی بدون تغییر مانده است. محلول پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) پس از اسیدیته اولیه نزدیک به ۴، با تجزیه و آزاد کردن OH به یک میزان اسیدی خنثی (حدود ۷) در روز سوم می‌رسد.

محلول پریدات پتاسیم ( $KIO_4$ ) نیز در یک محدوده اسیدی نزدیک به ۳ تقریباً در هر سه مرحله سنجش ثابت مانده و پرسولفات پتاسیم ( $K_2S_2O_8$ ) با کاهش میزان اسیدی از ۳ در روز اول به ۲ در روز سوم، اسیدی‌ترین محلول در بین چهار محلول اکسیدکننده محسوب می‌شود. پس از ثبات (گذشت ۷۲ ساعت)، اسیدی‌ترین محلول‌ها به ترتیب پرسولفات پتاسیم، پریدات پتاسیم، پراکسید هیدروژن در pH خنثی و پراکسید سدیم در pH قلیایی هستند. از این داده‌ها می‌توان چنین استنباط نمود که در بین مواد مورد بررسی پراکسید هیدروژن در زمان اولیه ممکن است تأثیر اکسیدکنندگی و اسیدی بالایی داشته باشد ولی پس از مدتی به دلیل ناپایداری این ماده، تأثیر مشابهی نخواهد داشت، فلذا اثر آن بر روی ساختار کاغذ به دلیل pH های بالاتر (حدود ۷) در زمان طولانی‌تر، مطلوب‌تر می‌باشد. ولی دیگر ترکیبات مانند پرسولفات پتاسیم و پریدات پتاسیم تأثیر اسیدی پایدارتری در طول زمان از خود نشان می‌دهند.

جریانی را از الکتروود کمکی عبور می‌دهد و اندازه جریان را به شکل افت ولتاژ  $iR$  در یک مقاومت سری ( $R_m$ ) اندازه‌گیری می‌کند.

جدول ۲، میزان پتانسیل خوردگی و میزان اسیدی چهار محلول اکسیدکننده مورد استفاده در این پژوهش و آب مقطر را در روز اول نشان می‌دهد. هرچه پتانسیل اکسید شدن بیشتر باشد، احتمال وقوع اکسیدشدن بیشتر است. پتانسیل تحت تأثیر غلظت، دما و pH قرار دارد. به طور خاص، اسیدیته ممکن است اکسیدشدن را تحت تأثیر قرار دهد، زیرا ممکن است بر واکنش‌های شیمیایی اکسیداسیون تأثیر بگذارد [۱۲]. شکل ۲ با کمک جدول ۲ نشان می‌دهند اکسیدکننده‌ترین محلول در بین چهار محلول مورد استفاده در روز اول، پرسولفات پتاسیم است. همچنین پراکسید هیدروژن، پریدات پتاسیم و پراکسید سدیم در رتبه‌های بعدی هستند. اگرچه پراکسید هیدروژن، اکسیدکنندگی شدیدی را به سبب آزاد کردن رادیکال‌های OH در لحظات اولیه توسط دستگاه پتانسیواستات نشان می‌دهد، اما در نهایت به آب و اکسیژن تجزیه شده و به یک میزان اسیدی خنثی می‌رسد. در نتیجه می‌توان گفت که هیدروژن پراکسید در طولانی مدت تأثیر پایدار نخواهد داشت.

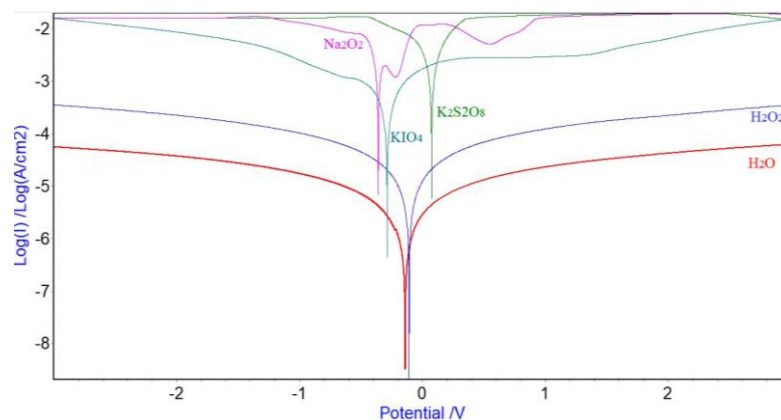
### ۳-۲- ارزیابی میزان اسیدی نمونه‌ها

نمودار ۱ نشان می‌دهد میزان اسیدی محلول پراکسید سدیم ( $Na_2O_2$ ) همان‌طور که انتظار می‌رفت در یک محدوده نزدیک به ۱۲

جدول ۲: پتانسیل خوردگی و pH محلول‌های اکسیدکننده.

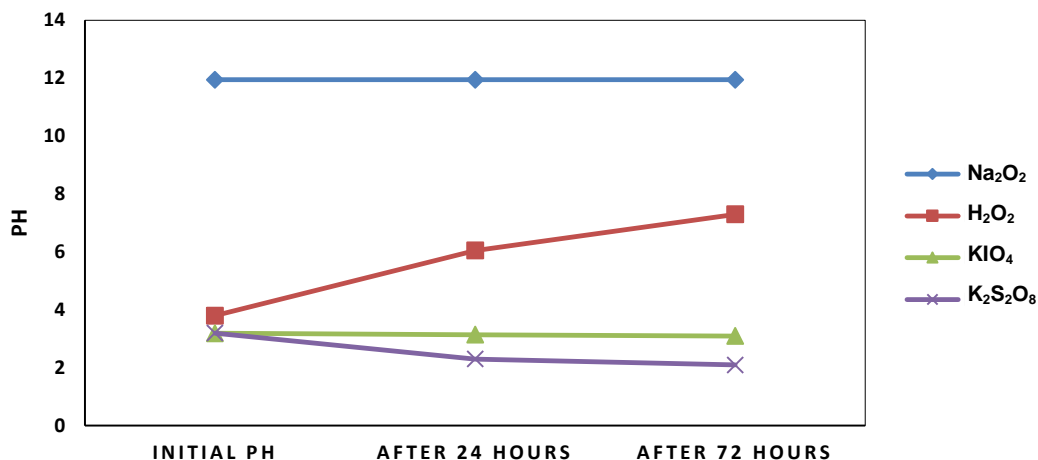
Table 2: Corrosion potential and pH of oxidizing solutions.

material	sodium peroxide	potassium periodate	Deionized water	hydrogen peroxide	potassium persulfate
$E_{corr}$	0.359-	0.287-	0.139-	0.108-	0.075
pH	11.95	3.19	7.0	3.8	3.2



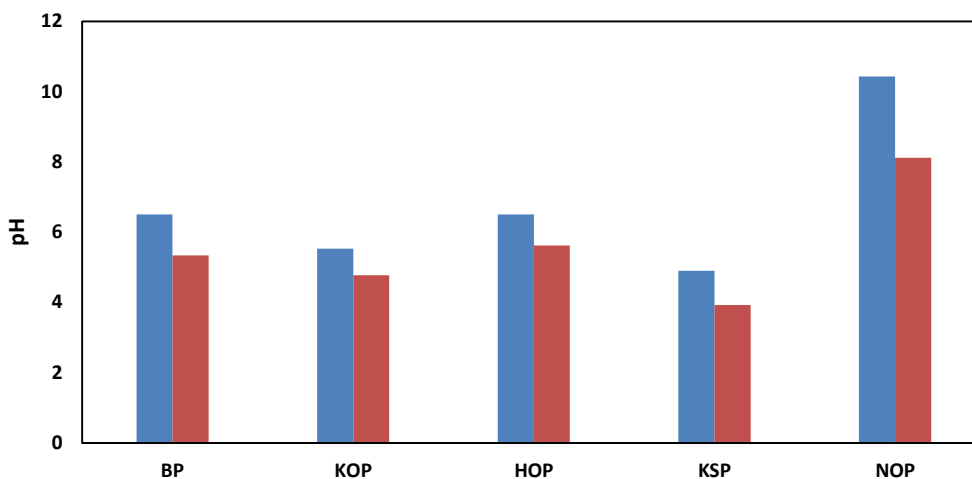
شکل ۲: اختلاف پتانسیل محلول‌های اکسیدکننده.

Figure 2: Potential difference of oxidizing solutions.



نمودار ۱: میزان اسیدی محلول‌های اکسیدکننده.

Diagram 1: pH of oxidizing solutions.



نمودار ۲: میزان اسیدی نمونه‌ها، قبل از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های آبی) و پس از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های قرمز).

Diagram 2: pH of samples before accelerated aging (blue bars) and after accelerated aging (red bars).

تسریع شده، میزان اسیدی همه نمونه‌ها تقریباً با یک واحد کاهش و نمونه NOP با ۲ واحد کاهش همراه بوده اند. مقایسه میزان اسیدی در این نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که نمونه اصلاح شده با پراکسید هیدروژن نزدیک‌ترین pH به حالت خنثی را دارد که با توجه به داده‌های حاصل از سنجش pH مواد مورد بررسی، چندان عجیب نیست. نکته قابل توجه این است که پس از کهنه‌سازی، pH نمونه اصلاح شده با پراکسید هیدروژن حتی از pH نمونه شاهد نیز به حالت خنثی نزدیک‌تر است. در واقع می‌توان گفت که بر اساس داده‌های به دست آمده، اصلاح با پراکسید هیدروژن تحت تأثیر کهنه‌سازی موجب تشدید اسیدی شدن در کاغذ در طولانی مدت نمی‌شود.

نمودار ۲ میزان تغییرات میزان اسیدی را در نمونه‌ها قبل و پس از غوطه‌وری در محلول‌های اکسیدکننده و پس از کهنه‌سازی تسریع شده نشان می‌دهد. میزان اسیدی نمونه‌های اکسید شده به شدت وابسته به اسیدیته محلول اکسیدکننده‌ای بوده است که در آن قرار گرفته‌اند. نمونه اکسید شده با پراکسید سدیم (NOP) با توجه به میزان اسیدی محلولی که در آن قرار گرفته است، بالای ۱۰ و در شرایط قلیایی است. نمونه اکسید شده با پراکسید هیدروژن (HOP) قبل از کهنه‌سازی در شرایط خنثی و پس از کهنه‌سازی نیز در pH نزدیک به ۶ قرار دارد که نزدیک‌ترین pH به حالت خنثی در بین نمونه‌های اصلاح شده است. نمونه‌های اکسید شده با پریدات پتاسیم (KOP) و پرسولفات پتاسیم (KSP) در شرایط اسیدی هستند. پس از کهنه‌سازی

### ۳-۳- ارزیابی تغییرات مقاومت کششی

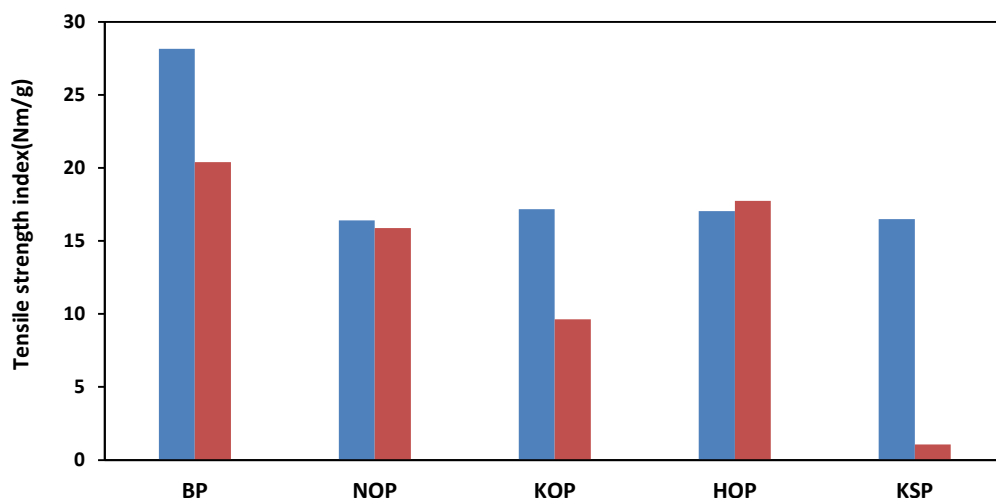
نمودار ۳ نشان دهنده میزان تغییرات مقاومت مکانیکی در نمونه‌های تحت آزمون کهنه‌سازی و اکسید شدن است. در این نمودار، نمونه شاهد پس از کهنه‌سازی، کاهش میانگین شاخص کشش قابل توجهی داشته است. این در حالی است که نمونه کاغذ اصلاح شده با محلول پراکسید هیدروژن با افزایش شاخص کشش همراه می‌باشد. در این نمونه، پراکسید هیدروژن با آزاد کردن OH سبب ایجاد پیوندهای هیدروژنی در الیاف کاغذ شده و این پیوندهای هیدروژنی به افزایش مقاومت مکانیکی این نمونه پس از کهنه‌سازی تسریع شده کمک کرده است. همچنین در بین نمونه‌های اصلاح‌شده، نمونه سفیدشده با پتاسیم پرسولفات کاهش شدید شاخص کشش را پس از کهنه‌سازی داشته است. محلول پرسولفات پتاسیم با خواص اکسیدکنندگی شدیدتر، نسبت به دیگر محلول‌های مورد استفاده در این تحقیق، سبب تخریب بیشتر زنجیره سلولز و در نتیجه کاهش مقاومت کششی کاغذ شده است. پس از پرسولفات پتاسیم، نمونه اصلاح شده با پریدات پتاسیم بیشترین کاهش در میانگین شاخص کشش را پس از کهنه‌سازی داشته است. نمونه اصلاح شده با پراکسید سدیم نیز با کاهش میانگین شاخص کشش جزئی پس از کهنه‌سازی همراه بوده است.

در همه نمونه‌های اصلاح شده، فرآیند اصلاح موجب کاهش مقاومت کششی کاغذ نسبت به نمونه شاهد شده است. این امر با توجه به تأثیر اکسیدکنندگی مواد مورد بررسی چندان دور از ذهن

نبود. این کاهش در طول کهنه‌سازی نیز در تمام نمونه‌ها به غیر از نمونه‌های اصلاح شده با پراکسید هیدروژن ادامه یافته است و شدیدترین حالت آن در نمونه‌های اصلاح شده با پرسولفات پتاسیم دیده می‌شود. این امر گویای آن است که اصلاح با پرسولفات پتاسیم تأثیر تخریبی شدیدی در طول زمان بر کاغذ خواهد داشت. این امر در نمونه اصلاح شده با پریدات پتاسیم نیز هر چند با شدت کمتر به خوبی مشهود است. کاهش مقاومت کششی پس از کهنه‌سازی در نمونه اصلاح شده با پراکسید هیدروژن دیده نمی‌شود که دلیل آن را می‌توان عدم تأثیر پایدار آن در طول زمان و تجزیه آن در زمان کوتاه دانست که در بررسی pH نمونه‌ها پیش از این گزارش گردید.

### ۳-۴- ارزیابی طیف‌های FTIR-ATR نمونه‌ها

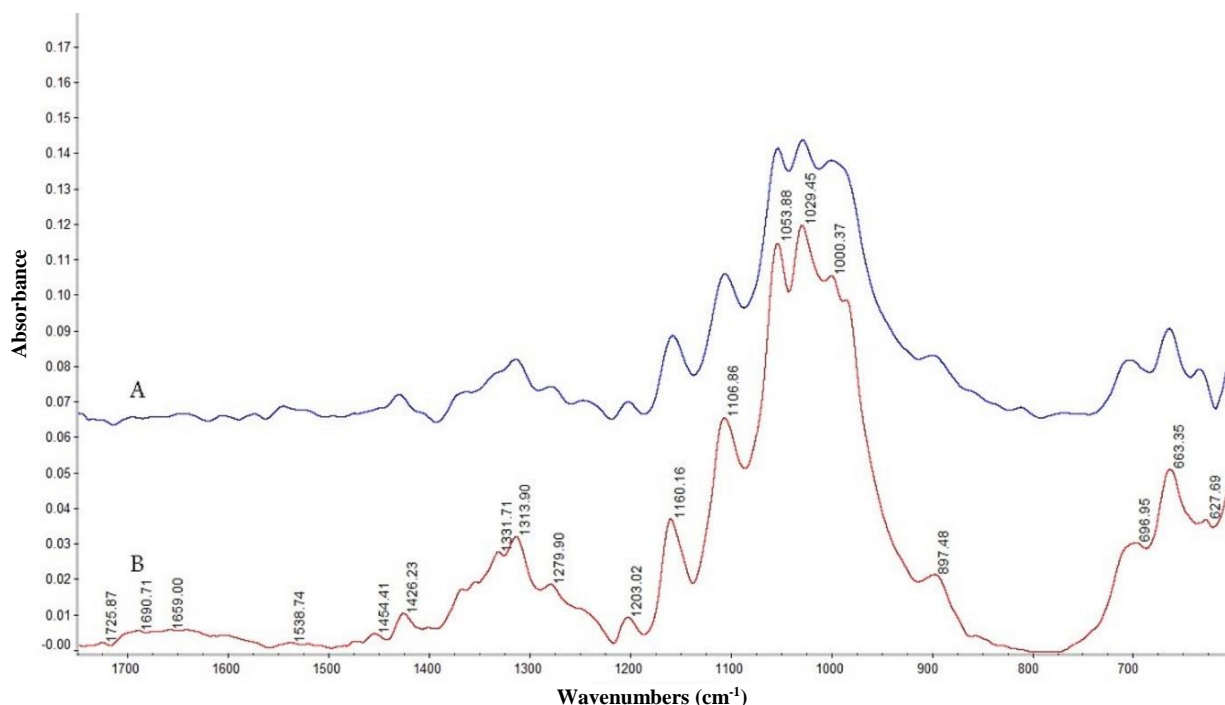
طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوری (FTIR) یکی از رایج‌ترین روش‌های استفاده شده برای شناسایی گروه‌های مختلف عملکردی تشکیل دهنده یک ترکیب است. FTIR یک روش سریع و غیرمخرب برای تعیین کیفی و کمی اجزای زیست توده در منطقه IR میانی است [۱۳]. طیف‌سنجی FTIR اطلاعات مربوط به قطعات مولکولی، حضور یا عدم حضور گروه‌های عاملی 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 طیف‌های IR را بدون جذب آب پس زمینه فراهم می‌کند [۱۴]. در شکل ۳ طیف‌های مربوط به کاغذ شاهد قبل و پس از کهنه‌سازی دیده می‌شود.



نمودار ۳: آزمون کشش نمونه‌های تحت آزمون؛ قبل از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های آبی) و پس از کهنه‌سازی تسریع شده (میله‌های قرمز).

**Diagram 3:** Tensile test of samples under test; before accelerated aging (blue bars) and after accelerated aging (red bars).





شکل ۳: طیف FTIR-ATR نمونه کاغذ شاهد کهنه‌سازی شده (A) و نمونه کاغذ شاهد بدون کهنه‌سازی (B).

Figure 3: FTIR-ATR spectrum; aged blank paper (A) and blank paper without aging (B).

ناحیه  $1106 \text{ cm}^{-1}$  نیز دیده می‌شود. این باند مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن در حلقه گلیکوزیدی است [۱۷] و افت آن تخریب حلقه گلیکوزیدی در ساختار سلولز را تأیید می‌کند. این امر در جذب  $1203 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی درون صفحه C-O-H [۱۷] مشهود است. کاهش جذب در  $1426 \text{ cm}^{-1}$  و  $1313 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  [۱۸] مشهود است و گویای تخریب سلولز در کاغذ تحت تأثیر فرآیند کهنه‌سازی است و تغییرات در ساختار بی‌شکل و بلوری سلولز را نشان می‌دهد زیرا این نوارهای جذبی نسبت به تغییرات ایجاد شده در حالت بلورین و آمورف سلولز حساس هستند [۱۹].

باند  $1315 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی  $\text{CH}_2$  و مربوط به میزان سلولز بلوری [۲۰] و باند یافت شده در  $1331 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان ناشی از ارتعاش خمشی OH درون صفحه در سلولز بی‌شکل دانست [۲۱-۱۹]. مقایسه طیف‌های کاغذ قبل و بعد از کهنه‌سازی نشان‌دهنده کاهش شدت جذب و تخریب سلولز است که این امر در نوار جذبی  $1331 \text{ cm}^{-1}$  بیشتر مشهود است. این امر تمرکز بیشتر تخریب در بخش بی‌شکل سلولز را نشان می‌دهد و در واقع می‌توان گفت که ساختار بی‌شکل با شدت بیشتری نسبت به بخش بلورین دچار تخریب شده است.

طیف‌های مربوط به کاغذ پس از تأثیر ترکیبات مورد بررسی در شکل ۴ ارائه شده‌اند. نکته قابل توجه رشد نوار جذبی در محدوده  $1640 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌ها پس از اعمال ترکیبات اکسیدکننده است که

باند‌های معمولی اختصاص داده شده به سلولز در ناحیه  $1630 - 900 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. پیک‌های واقع در باند‌های جذب در  $1428$ ،  $1367$ ،  $1334$ ،  $1026$  و  $896 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}$  -OH و C-O در سلولز است [۱۵-۱۲]. باند در محدوده  $1420 - 1430 \text{ cm}^{-1}$  با مقدار ساختار بلوری سلولز همراه است [۱۶]. باند جذبی در  $897 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای اتری واحدهای گلوکز در سلولز است. شدت نوار جذبی  $897$  در کاغذ پس از کهنه‌سازی کاهش یافته است که این امر نشان‌دهنده کاهش پیوندهای اتری در ساختار سلولز و در نتیجه گواهی تخریب آن است. همین مسأله در نوار جذبی  $1160 \text{ cm}^{-1}$  نیز دیده می‌شود. این نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C-O-C در اتصال گلیکوزیدی  $\beta$  (۱-۴) در زنجیره سلولزی است [۱۷]. افت شدت این نوار جذبی شکست زنجیره سلولزی را تأیید می‌کند و در نتیجه گروه‌های انتهایی گلیکوزیدی بیشتری شکل می‌گیرند.

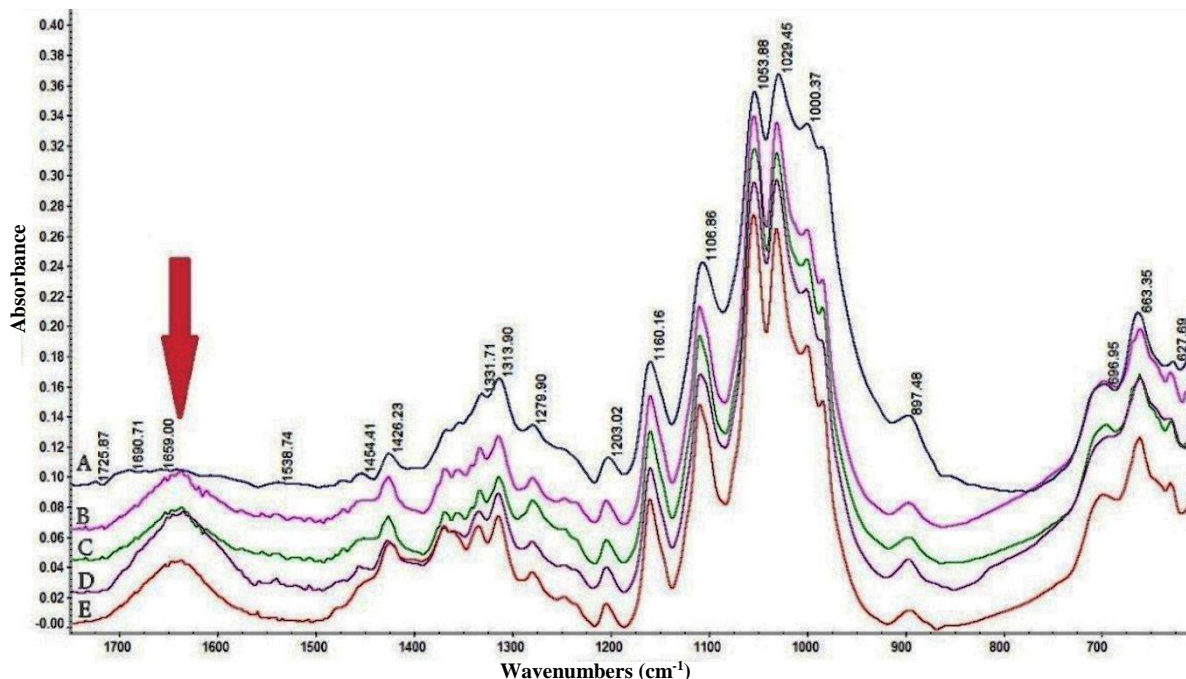
کاهش شدت جذب در محدوده  $1026$  و  $1053 \text{ cm}^{-1}$  نیز به خوبی مشهود است و تخریب ساختاری سلولز را تأیید می‌کند. نوار جذبی  $1026 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O در الکل نوع اول و نوار جذبی  $1053 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O در الکل نوع دوم است [۱۷] که به ترتیب به اتصالات بین کربن و اکسیژن در کربن‌های ۳، ۲ و ۶ در حلقه گلوکوپیرانوزی اشاره دارد. همین امر در جذب

گروه های جدیدی را برای اکسید شدن در دسترس قرار دهد [۲۵]. افزایش شدت باندهای  $1426\text{ cm}^{-1}$  و  $1370\text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی C-H [۲۷] نیز این مسأله را تأیید می‌کند. زیرا این نوارهای جذب تحت تأثیر اکسید شدن یا آبکافت افزایش پیدا می‌کنند [۲۶]. افزایش شدت جذب در باند  $1426\text{ cm}^{-1}$  ناشی از سلولز در بخش بلورین دانسته شده است [۲۳]. به علاوه جذب بیشتر در باند  $1313\text{ cm}^{-1}$  نیز دیده می‌شود. این نوار جذب نیز شاخصه ای برای سلولز در بخش بلورین محسوب می‌شود [۲۱] و افزایش آن گویای بیشتر شدن درصد بلورینگی در کل نمونه‌ها است. این امر بدان معنی است که تمرکز تخریب در بخش بی‌شکل باعث شده است که سلولز بی‌شکل با سرعت بیشتری نسبت به بخش بلورین دچار تخریب شود و در نتیجه نسبت بخش بلورین افزایش پیدا کند.

در نمونه کاغذ باند  $1106\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن در حلقه گلیکوزیدی به خوبی دیده می‌شود. این نوار جذب در نمونه‌های اکسید شده به همان شکل دیده نمی‌شود بلکه جذب قوی در  $1111\text{ cm}^{-1}$  وجود دارد. به علاوه جذب ضعیفی نیز در محدوده  $1250$  در نمونه‌های اکسید شده دیده می‌شود. این مسأله می‌تواند نشان‌دهنده بوجود آمدن لاکتون‌ها در نمونه‌های اکسید شده باشد. در واقع در فرآیند اکسید شدن سلولز می‌تواند یک فرآیند 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.

تغییرات مختلف این نوار جذب در طیف‌های حاصل دیده می‌شود. هرچند ارتعاش خمشی گروه OH ناشی از رطوبت جذب شده در نمونه در این نوار جذب تأثیر دارد [۲۲] ولیکن این نوار جذب بیشتر تحت تأثیر ایجاد گروه های کربونیل در کاغذ است که دیده می‌شود [۲۳] و نشان از تخریب سلولز و تشکیل گروه کربونیل C=O در گروه‌های آلدئیدی و کتون‌ی دارد. معمولاً طیف مشخص در محدوده  $1670-1680\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل است [۲۴]. به طور کلی، جذب در ناحیه  $1500$  تا  $1900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب گروه کربونیل دانسته شده است که با توجه به عامل تخریب و همچنین مدت زمان تأثیر عوامل تخریب ناحیه دقیق آن تغییر می‌کند [۲۵]. رشد این نوار در نتیجه تشکیل گروه های کربونیل گواه فرآیند اکسید شدن سلولز در هر چهار نمونه مورد بررسی است.

به طور کلی، اکسید شدن سلولز می‌تواند در گروه‌های هیدروکسیل روی کربن‌های ۲، ۳ و ۶ در حلقه گلوکوپیرانوزی شروع شود که این فرآیند تشکیل گروه‌های مختلف کربونیل و در نتیجه گروه‌های کتون در کربن‌های ۲ و ۳ را به همراه دارد که این کتون‌ها نیز به نوبه خود دی‌کتون‌های مزدوج را ایجاد می‌کنند. به علاوه، ممکن است گروه‌های آلدئیدی تشکیل شوند که این گروه پس از اکسایش، ایجاد کربوکسیلیک اسید در کربن ۶ را به همراه دارد [۲۶]. فرآیندهای آبکافت و اکسید شدن می‌توانند به صورت هم‌زمان رخ دهند. تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک فرآیند آبکافت را تسریع می‌کنند و تأثیر هیدرولیز بر سلولز می‌تواند با شکست زنجیر پلیمری،



شکل ۴: طیف FTIR-ATR شاهد (A)، HOP (B)، KSP (C)، KOP (D)، NOP (E).

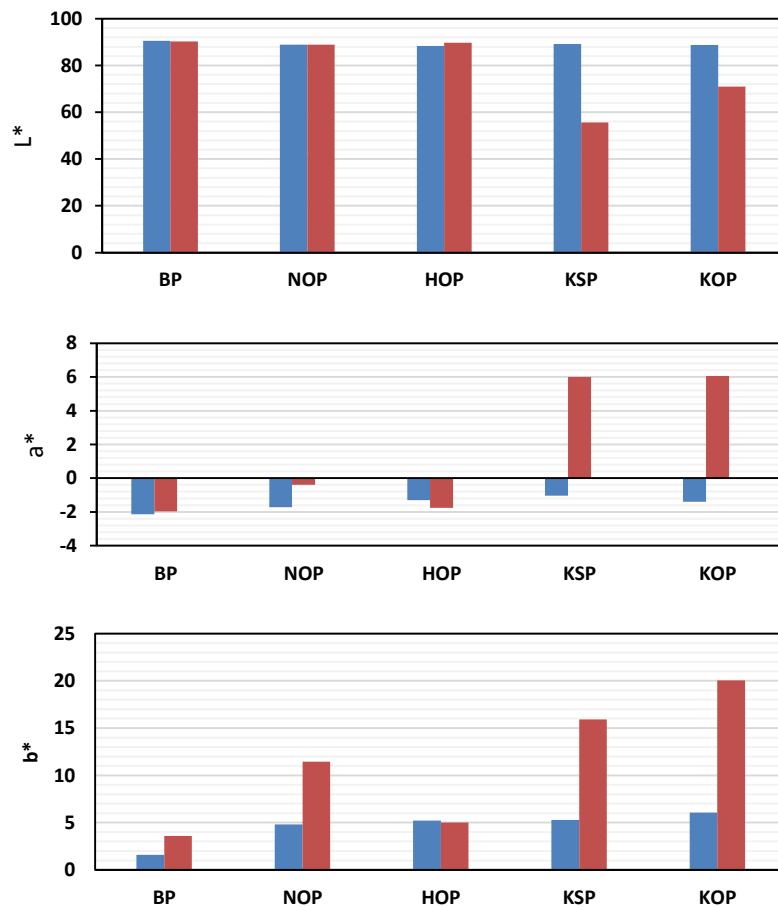
Figure 4: FTIR-ATR spectrum; control (A), HOP (B), KSP (C), KOP (D), NOP (E).

همان‌طور که نمودار ۴ نشان می‌دهد، در نمونه سفیدگری شده با پراکسید هیدروژن، اگرچه قبل از کهنه‌سازی فاکتورهای  $L^*$  و  $b^*$  اندکی تیرگی و زردشدگی را با توجه به نمونه شاهد، نشان می‌دهند، اما پس از کهنه‌سازی نه تنها نشانی از زردشدگی مشاهده نمی‌شود، بلکه با افزایش روشنایی و کاهش زردی کمی نیز همراه است. پراکسید هیدروژن اگرچه خواص اکسیدکنندگی بالایی دارد، به سبب اکسیژن اتمی فراوانی که آزاد می‌کند و کاهش خواص اکسیدکنندگی آن، در دراز مدت سبب آسیب به کاغذ نمی‌شود. بیشترین تیرگی و زردشدگی پس از کهنه‌سازی مربوط به نمونه سفیدگری شده با پرسولفات پتاسیم است که یک کاهش ۴۴ واحدی در مشخصه  $L^*$  (روشنایی) و یک افزایش ۱۰ واحدی را در فاکتور  $b^*$  (زردی) دارد. نمونه سفیدگری شده با پیریدات پتاسیم نیز بالاترین تغییر را در بین نمونه‌ها در مشخصه  $b^*$  (افزایش ۱۶ واحدی) دارد، اما میزان کاهش تیرگی آن (کاهش ۱۷ واحدی) کمتر از نمونه سفیدگری شده با پرسولفات پتاسیم است. نمونه سفیدگری شده پراکسید سدیم نیز پس از پراکسید هیدروژن، کمترین میزان زردشدگی را پس از کهنه‌سازی دارا است.

لاکتون‌ها را می‌توان با نوارهای جذبی مربوط به اتصال  $C-C(=O)-O$  شناسایی کرد که در  $1111$  و  $1250$   $cm^{-1}$  مشاهده می‌شوند [۲۸]. وجود لاکتون‌ها نیز نشان‌دهنده تأثیر فرآیند اکسید شدن در سلولز هستند. 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 حالی که در نمونه بدون اصلاح، پس از کهنه‌سازی افت محسوسی در جذب مربوط به پیوندهای اتری دیده می‌شود که نشان‌دهنده شکست در زنجیر سلولز و حلقه گلوکوپیرانوزی هستند. به طور کلی، تغییرات ایجاد شده تحت تأثیر فرآیند اکسید شدن در نمونه‌های NOP، KOP و KSP شدت بیشتری دارند و تأثیر اکسید شدن در نمونه HOP در مقایسه با سایر نمونه‌ها شدت کمتری دارد.

### ۳-۵- ارزیابی تغییرات رنگی

در این مرحله، داده‌های حاصل از رنگ‌سنجی نمونه‌ها قبل و پس از کهنه‌سازی تسریع شده، مورد تحلیل و بررسی قرار می‌گیرد.



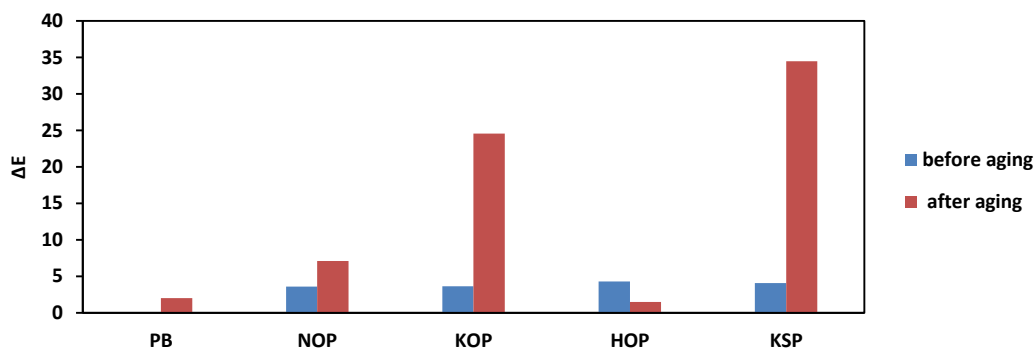
نمودار ۴: پارامترهای رنگی  $L^*$   $a^*$   $b^*$  CIE نمونه‌های سفیدگری شده با مواد اکسیدکننده، قبل از کهنه‌سازی (میل‌های آبی) و پس از کهنه‌سازی (میل‌های قرمز).

Diagram 4: CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  color parameters of bleached samples with oxidizing agents, before aging (blue bars) and after aging (red bars).

بوده‌اند (نمودار ۵).

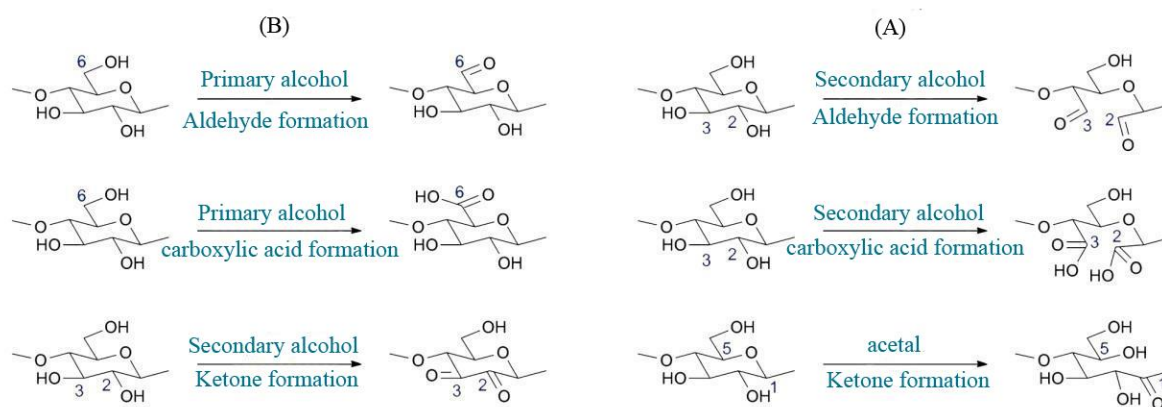
تغییر رنگ نمونه‌های کاغذ، نتیجه اکسایش واحدهای انیدروگلوکوزی مولکول‌های سلولزی و منتسب به حضور کروموفورهای رنگی ثانویه، ناشی از حضور سه گروه الکلی مهم  $\text{RRC}=\text{O}$  و  $\text{CHO}$  و  $\text{COOHR}$  (به ترتیب آلدئید، کتون و اسیدکربوکسیلیک) در اتم‌های کربن  $\text{C}_2$  و  $\text{C}_3$  و بعضاً  $\text{C}_5$  و  $\text{C}_6$  از واحدهای انیدروگلوکوزی پلیمر سلولز است [۲۹، ۳۰]. در مجموع، حضور کروموفورهای رنگی در ساختار سلولزی کاغذها، نتیجه واکنش شیمیایی گروه‌های هیدروکسیل اولیه (بدون باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و یا ثانویه (همراه با باز شدن ساختار حلقه‌های پیرانوزی) و شکست پیوندهای  $\text{C}-\text{C}$  در برابر تأثیرات اکسایشی است (شکل ۵).

بررسی اختلاف رنگ نمونه‌های تحت بررسی با استفاده از رابطه  $\Delta E = \sqrt{(L_2^0 - L_1^0)^2 + (a_2^0 - a_1^0)^2 + (b_2^0 - b_1^0)^2}$  اگر چه نمونه‌های اکسیدشده با پراکسید هیدروژن پس از سفیدگری، بیشترین میزان تغییرات رنگی را در بین نمونه‌های دیگر داشته‌اند، اما پس از کهنه‌سازی تسریع شده تغییرات رنگی بسیار ناچیز و با افزایش روشنی و کاهش زردی نمونه‌ها همراه بوده است. این امر به سبب رسیدن به pH خنثی پس از آزاد کردن اکسیژن‌های اتمی  $\text{H}_2\text{O}_2$  است. بیشترین میزان تغییرات رنگی پس از کهنه‌سازی مربوط به نمونه‌های سفیدگری شده با پرسولفات پتاسیم و پس از آن نمونه‌های سفیدگری شده با پریدات پتاسیم است که ارتباط مستقیم با میزان اسیدی به‌طور ثابت پائین این نمونه‌ها دارد. همچنین آنیون‌های موجود در این ترکیبات در تخریب و تغییر رنگ این نمونه‌ها موثر



**نمودار ۵:** اختلاف رنگ نمونه‌های کاغذ قبل از کهنه‌سازی (قبل و پس از اصلاح در مدت زمان ۴۸ ساعت) و پس از کهنه‌سازی تسریع شده (درجه حرارت  $90 \pm 2$  سانتی‌گراد و میزان رطوبت نسبی  $50 \pm 2$  درصد به مدت ۳۸۴ ساعت).

**Diagram 5:** Color difference of paper samples before aging (before and after modification in 48 hours) and after accelerated aging (temperature  $90 \pm 2$  centigrade and relative humidity  $50 \pm 2$  for 384 hours).



**شکل ۵:** شمای کلی از تشکیل ترکیبات رنگ‌ساز در سه گروه الکلی آلدئید، کربوکسیل و کتون از دو طریق: (A) باز شدن یا (B) بدون باز شدن حلقه‌های پیرانوزی در یک واحد انیدروگلوکوزی ناشی از اکسایش [۳۱].

**Figure 5:** General diagram 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 [31].

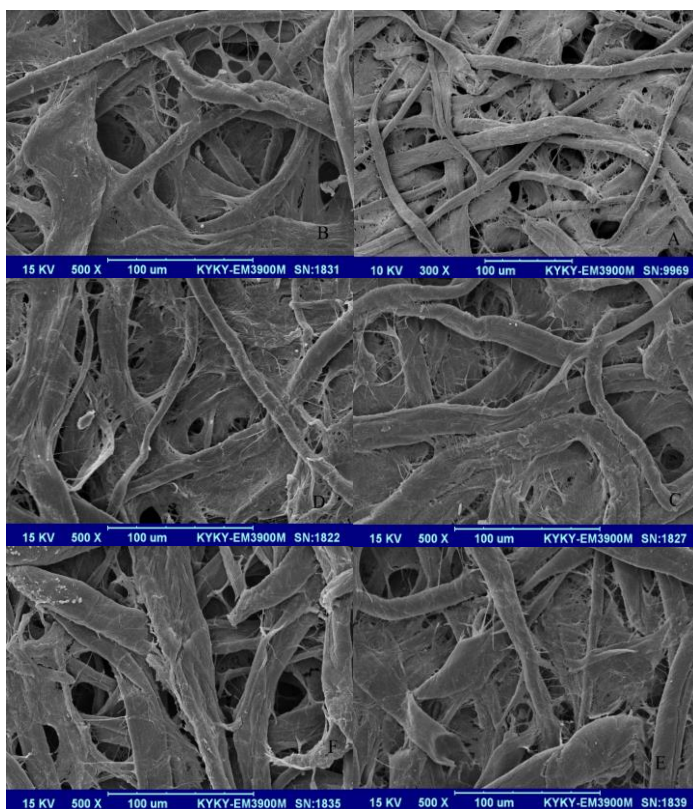
آزو (-N=N-)، کربونیل (C=O)، متین (-CH=) و نیترو (Na<sub>2</sub>) هستند. آگزوکروم‌هایی که عموماً با آنها مواجهه می‌شویم، گروه‌هایی هستند که شدت رنگ آنها افزایش پیدا کرده و جذب نور آنها به طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شود، و شامل گروه‌های هیدروکسیل (OH) و آمینو (NR<sub>2</sub>) هستند [۳۳].

### ۳-۵- بررسی میکروسکوپی

بررسی میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها برای مشاهده میزان تخریب الیاف نمونه کاغذهای سفید شده، پس از کهنه‌سازی تسریع شده، به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. در این بررسی، بیشترین تخریب الیاف در نمونه سفید شده با پرسولفات پتاسیم مشاهده شد که با بریدگی شدید الیاف همراه بود. این تخریب‌ها به سبب تخریب زنجیره‌های بلند سلولز و کوتاه شدن آنها ایجاد شده است. کم‌ترین تخریب نیز مربوط به نمونه سفید شده با پراکسید هیدروژن است. پراکسید هیدروژن به سبب رسیدن به اسیدیته خنثی و کاهش خواص اکسندگی سبب آسیب به الیاف نشده است.

در این شکل، ساختار سلولزی دیده می‌شود که دارای گروه‌های عاملی OH می‌باشد که پیک IR استرچینگ آن در محدوده  $3500\text{ cm}^{-1}$  یک پیک پهن دارد و پیک خمشی آن در ناحیه  $1320\text{ cm}^{-1}$  است. در اثر حضور عامل اکسیدکننده گروه عاملی OH به پیوند دوگانه C=O تبدیل می‌شود که پیک طیف IR آن در ناحیه  $1640\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی آن می‌باشد. بر اساس شکل‌های ارائه شده در تمام ساختارها در اثر عامل اکسیدکننده، ساختار سلولزی می‌شکند و گروه عاملی هیدروکسید COH به گروه عاملی کربونیل CO تبدیل می‌گردد.

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 [۳۲]. تئوری کروموفور و آگزوکروم که اولین بار بیش از ۱۰۰ سال پیش پیشنهاد شده است، هنوز برخی شایستگی‌هایش را به عنوان یک روش ساده برای توضیح منشأ رنگ در مولکول‌های رنگی حفظ کرده است، اگر چه که فقدان شدید توجیه‌های نظری را هم دارد. مهم‌ترین کروموفورها همان‌طور که در این روش تعریف شده است، گروه‌های



شکل ۶: بررسی میکروسکوپی از سطح نمونه‌ها و الیاف؛ A نمونه شاهد، B نمونه شاهد کهنه‌سازی شده، C نمونه سفید شده با پراکسید هیدروژن، D نمونه سفید شده با پراکسید سدیم، E نمونه اکسید شده با پریدات پتاسیم، F نمونه اکسید شده با پرسولفات پتاسیم.

**Figure 6:** Microscopic examination of the surface of samples and fibers; control sample(A), aged control sample(B), bleached sample with hydrogen peroxide(C), bleached sample with sodium peroxide(D), oxidized sample with potassium periodate(E), sample Oxidized with potassium persulfate(F).



#### ۴- نتیجه‌گیری

شده و به یک میزان اسیدی خنثی می‌رسد. از طرف دیگر، بیشترین تخریب متوجه نمونه‌های اصلاح شده با پرسولفات پتاسیم با پایین‌ترین شاخص مقاومت کششی (۱,۶ Nm/g) و بالاترین اختلاف رنگ ( $\Delta E=34,49$ ) پس از کهنه‌سازی تسریع شده است که کاهش چشم‌گیری در میانگین شاخص کشش، افزایش قابل‌توجهی در زردشدگی و کاهش روشنایی می‌باشد. نمونه‌های اصلاح شده با پتاسیم پریدات در رتبه دوم تخریب قرار می‌گیرند. همچنین نمونه‌های اصلاح شده با پراکسید سدیم با pH قلیایی، در شرایط به-مراتب سالم‌تری نسبت به دو نمونه اصلاح شده با پرسولفات پتاسیم و پریدات پتاسیم با pH اسیدی می‌باشند. در نهایت، نمونه‌های اصلاح شده با پراکسید هیدروژن، پس از کهنه‌سازی در شرایط نسبتاً سالم قرار دارند و به‌نظر می‌رسد این ترکیب می‌تواند برای کاغذهای تاریخی نیز مفید واقع شود.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از همکاری و همراهی دانشگاه زابل تشکر و قدردانی می‌نمایند.

رنگ ترکیبات آلی ناشی از وجود تعداد زیادی پیوندهای چندگانه متصل به هم در یک سیستم مزدوج معروف به کروموفور می‌باشد. سفیدگری فرآیندی است که با پارگی این سیستم مزدوج، ترکیبات آلی را بی‌رنگ می‌کند. بیشتر سفیدکننده‌های اکسیدکننده با انجام واکنش اکسیداسیون نه تنها کروموفورها را تخریب می‌کنند بلکه سبب تخریب الیاف سلولزی نیز می‌گردند که تخریب ساختار کاغذ را به دنبال دارد. بر این اساس یک سفیدگر ایده آل سفیدگری است که با درجه روشنایی بالاتر، کمترین آسیب را به ساختار کاغذ اعمال نماید. در این تحقیق، از میان تمام معرف‌های سفیدگر (پراکسید هیدروژن، پراکسید سدیم، پریدات پتاسیم و پرسولفات پتاسیم)، پراکسید هیدروژن با بالاترین شاخص مقاومت کششی (۱۷,۷۵ Nm/g) و پایین‌ترین اختلاف رنگ ( $\Delta E=1,48$ ) پس از کهنه‌سازی تسریع شده بهترین عملکرد را از نقطه نظر افزایش میانگین شاخص کشش، افزایش روشنایی و کاهش زردی داشته است. اگرچه این ماده، اکسیدکنندگی شدیدی را به سبب آزاد کردن رادیکال‌های OH در لحظات اولیه نشان می‌دهد، اما در نهایت تجزیه

#### ۵- مراجع

- M. Cristina Area, H. Cheradame, Paper aging and degradation; recent findings and research methods. *Bio Resources*, 6(2011), 5307-5337.
- U. Henniges, A. Potthast, .2009. Bleaching Revisited: Impact of oxidative and reductive bleaching treatments on cellulose and paper. *Restaurator*. (2009), 294- 320.
- A. Lienardy, P. van Damme, Paper washing. *Paper Conservator*, 14(1990), 23-29.
- H. D. Burgess, D. van der Reyden, K. Keyes, Bleaching (PCC). *Paper conservation catalogue*; American Institute of Conservation: Washington, DC. Chapter 19(1989).
- A. W. Smith, Bleaching in paper conservation. *Restaurator*. Vol. 33, No. 3/4(2012), 223-248.
- A. M. Rushdy, W. N. Wahba, A. M. Youssef, S. Kamel, Influence of bleaching materials on mechanical and morphological properties for paper conservation. *Egypt. J. Chem.* 60(2017), 893-903.
- A. I. Wasif, Y. M. Indi, Combined scouring-bleaching of cotton using potassium persulphate. *Indian J. Fibre Text. Res.* 35(2010), 353-357.
- M. Bicchieri, P. Brusa, 2017. the bleaching of paper by reduction with Borane Tert-Butylamine complex. Article in *Restaurator*.(2017), Accessed: <https://www.researchgate.net/publication/249945185>.
- C. Fellers, T. Iversen, T. Lindström, T. Nilsson, M. Rigdahl, Ageing/ Degradation of paper: A literature survey. Report No.1E.tockholm. (1989).
- H. Holik, Handbook of paper and board, John Wiley & Sons(2006), 32p.
- J. Y. Chang, W. C. Chen, T. K. Huang, J. C. Wang, P. S. Fu, J. H. Chen, C. C. Hung, Evaluating the accuracy of tooth color measurement by combining the Munsell color system and dental colorimeter. *Kaohsiung J. Med. Sci.* 28(2012), 490-494.
- H. D. Burgess, 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.
- F. Xu, J. Yu, T. Tesso, F. Dowell, D. Wang, Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. *Appl. Energy*, 104(2013), 801-809.
- Z. Ahmad, S. Iis, Z. Halim, N. Sarifuddin, Effect of fiber length variations on properties of coir fiber reinforced cement-albumen composite (CFRCC). *IIUM Eng. J.*, 12(2011), 63-76.
- K. Fackler, J. S. Stevanic, T. Ters, B. Hinterstoisser, M. Schwanninger, L. Salmén, FTIR imaging spectroscopy to localize and characterize simultaneous and selective white-rot decay within spruce woodcell. *Holzforschung*. 659(2011), 411-420.
- M. Poletto, H. L. Ornaghi, A. J. Zattera, Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Mater.* 7(1014), 6105-6119.
- P. Garside, P. Wyeth, Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy-thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance. *Stud. conserv.* 48(2003), 269-275.
- S. M. Santos, J. M. Carbajo, E. Quintana, D. Ibarra, N. Gomez, M. Ladero, E. Eugenia, J. C. Villar, Characterization of purified bacterial cellulose focused on its use on paper restoration. *Carbohydr. Polym.* 116(2015). 173-181.
- K. Castro, E. Princi, N. Proietti, M. Manso, D. Capitani, S. Vicini, J. M. Madariaga, M. L. De Carvalho, Assessment of the weathering effects on cellulose based materials through a

- multianalytical approach. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*. 269 (2011), 1401-1410.
20. L. Delmotte, C. Ganne-Chédeville, J. M., Leban, A. Pizzi, F. Pichelin, CP-MAS 13C NMR and FT-IR investigation of the degradation reactions of polymer constituents in wood welding. *Polym. Degrad. Stab.* 93(2008). 406-412.
  21. X. Colom, F. Carrillo, Crystallinity changes in lyocell and viscose-type fibres by caustic treatment. *Eur. Polym. J.* 38(2002), 2225-2230.
  22. M. Polovka, J. Polovková, K. Vizárová, S. Kirschnerová, L. Bielíková, M. Vrška, The application of FTIR spectroscopy on characterization of paper samples, modified by Bookkeeper process. *Vib. Spectrosc.* 41(2006), 112-117.
  23. P. Calvini, A. Gorassini, G. Luciano, E. Franceschi, FTIR and WAXS analysis of periodate oxycellulose: evidence for a cluster mechanism of oxidation. *Vib. Spectrosc.* 40(2006). 177-183.
  24. F. Mujodi, M. Mohammadi Achachluei, F. Alihosseini, Comparative Study of FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and TLC (Thin Layer Chromatography) Efficiency for Application in Identification of Kermes Dye on Historical Fibers. *J. Color Sci. Tech.* 2020; 13(4), 293-303.
  25. T. Łojewski, K. Zięba, A. Knapik, J. Bagniuk, A. Lubańska, J. Łojewska, Evaluating paper degradation progress. Cross-linking between chromatographic, spectroscopic and chemical results. *Appl. Phys. A*. 100(2010), 809-821.
  26. L. Hajji, A. Boukir, J. Assouik, S. Pessanha, J. L. Figueirinhas, M. L. Carvalho, 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). *Microchem. J.* 124(2016). 646-656.
  27. D. Ciolacu, J. Kovac, V. Kokol, The effect of the cellulose-binding domain from *Clostridium cellulovorans* on the supramolecular structure of cellulose fibers. *Carbohydr. Res.* 345(2010), 621-630.
  28. R. M. Silverstein. F. X. Webster. D. J. Kiemle. Spectrometric identification of organic compounds. JOHN WILEY & SONS, INC. State University of New York. College of Environmental Science & Forestry. 2005
  29. H. Carter, The Chemistry of paper preservation: part 2, the yellowing of paper and conservation bleaching. *J. Chem. Educ.* 11(1996), 1068-1073.
  30. M. Durovic, J. zelinger, Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator.* 14(1993), 78-101.
  31. S. Margutti, G. Conio, P. Calvini, E. Pedemonte, Hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator.* 2 (2001), 67-83.
  32. G. Banik, I. Brukle, Paper and water. Burlington Elsevier Ltd (2011).
  33. R. M. Christie, Colour chemistry. RSC Paperbacks. Royal Social of Chemistry. Cambridge CB40WF, UK. (2001).

**How to cite this article:**

M. khajeh-Mahmoudi, M. Azadi Boyaghchi, M. Mohammadi Achachluei, M. Ghahraman Afshar, Evaluation of the Effect of Oxidizing Bleaches on the Visual and Structural Properties of Paper. *J. Color Sci. Tech.* 16, 1(2022), 93-107.

**DOR: 20.1001.1.17358779.1401.16.2.1.5**