

دانشنامه و میراث فرهنگی



اسیدزدایی کاغذ با استفاده از مخلوط نانوذرات Ca(OH)_2 در ایزوپروپانول. مطالعه‌ی کارآیی

Deacidification of paper using
dispersions of Ca(OH)_2
Nanoparticles in isopropanol.
Study of efficiency

S. Sequeira, C. Casanova, E.J. Cabrita
Translate English to Farsi by: Ataallah sedighiyan

برگردان: عطا الله صدیقیان

دانشجوی دوره‌ی کارشناسی مرمت اشیاء -
تاریخی - فرهنگی، دانشتگاه هنر اصفهان
Sediqiana@yahoo.com



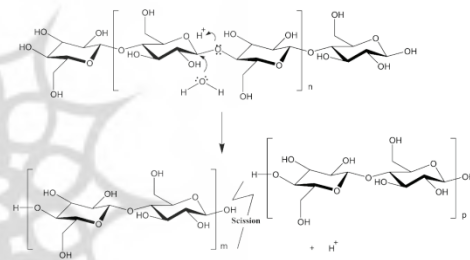
چکیده

کارایی روش غیر آبی که اخیراً برای اسیدزدایی کاغذ با استفاده از نانوذرات Ca(OH)_2 در ایزوپروپانول مطرح شده، با اندازه گیری pH و رنگ سنجی و هم چنین با استفاده از تحلیل درجه‌ی پلیمریزاسیون (DP) ارزیابی شده است. نمونه‌های کاغذ ساده و کاغذ با جوهر آهن قلیایی مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج با نمونه‌های درمان نشده و نمونه‌های درمان شده از طریق روش سنتی غوطه‌وری در محلول آبی Ca(OH)_2 مقایسه شدند. با مقایسه‌ی دو روش حفاظتی، روش تر، واکنش‌های خنثی‌سازی جنبشی بیشتری نسبت به روش خشک نشان می‌دهد. نمونه‌های دارای جوهر آهن مازویی پس از درمان با روش خشک نانوذرات Ca(OH)_2 بر خلاف درمان تر که از لحاظ زیبایی‌شناسی تفاوت فاحشی در جوهر ایجاد می‌کند، حافظ رنگی نزدیک تر به رنگ اصلی بودند. تست‌های پیرسازی مصنوعی نشان‌دهنده‌ی افزایش کلی در پایداری کهن سالی نمونه‌های کاغذ اسیدزدایی شده بودند. درمان از طریق نانوذرات Ca(OH)_2 می‌تواند روشی مناسب جهت حفاظت از کاغذهایی باشد که نمی‌توانند تحت روند محافظتی تر کلاسیک قرار بگیرند، برای مثال کاغذهایی با اجزای قابل حل در آب.

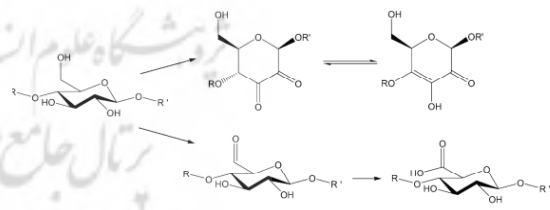
کلید واژگان: کاغذ، نانوذرات، هیدروکسید کلسیم (Ca(OH)_2)، اسیدزدایی، جوهر آهن مازویی

۱. دیباچه / اهداف تحقیق

دی پلیمریزاسیون سلولز با نقش کاتالیزوری اسید یکی از بزرگ ترین معضلات در محافظت کاغذ به شمار می رود. تقریباً از اواسط قرن ۱۷ میلادی، اجزای اسیدی و اکسید کننده به منظور صرفه جویی در زمان و یا هزینه، یا برای بهبود ظاهر اولیه ی کاغذ وارد روند کاغذسازی گشته اند. در بلند مدت، این افزودنی ها در روند از هم پاشیدگی کاغذ نقش ایفا می کنند؛ چرا که pH اسیدی منجر به شکست باندهای شیمیایی متصل کننده ی پلیمرهای سلولز (شکل ۱) - دی پلیمریزاسیون سلولز- در روندی ممتد و متوالی می شود که ضرورتاً منجر به تغییر رنگ و از دست دادن قدرت تحمل کشش کاغذ می گردد. اکسیداسیون کاغذ نیز در بالا بردن غلظت اسید در کاغذ نقش دارد، چرا که به واسطه ی اکسیداسیون فتونی گروه های اولیه ی الکی در پلیمر، سلولز به آلدئید و در درجه ی بعدی به گونه های الکی الکی گروه های کربوکسیل اکسید می گردد (شکل ۲).

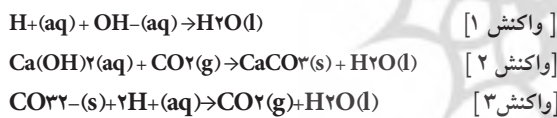


شکل ۱: هیدرولیز باند ۱،۴ گلیکوزیک در سلولز با کاتالیزور اسید (هیدرولیز می تواند در هر باند گلیکوزیک در زنجیره اتفاق افتد).



شکل ۲: مکانیسم اکسیداسیون سلولز

که آن ها محدود به کاغذهایی با رنگ ها و جوهرهای غیر قابل حل هستند. اغلب این درمان ها منتج به انباشت محصولات فرعی و در نتیجه تغییر بصری ظاهر اسناد درمان شده می گردد (مانند درمان های غیر آبی بر پایه ی ترکیبات منیزیم) و در ضمن به استثنای تعدادی محدود، این روش ها بر پایه ی استفاده از محلول های مضر برای محیط زیست هستند. هدف اصلی این تحقیق ارائه و ارزیابی روش اسیدزدایی خشک جدیدی است که عبارت است از اعمال نانوذره های Ca(OH)_2 که از طریق اسپری کردن در ایزوپروپانول پراکنده می گردند (با اعمال این روش از توانایی اعمال اسیدزدایی توده ای نیز بهره مند می شویم). این درمان حفاظتی در دانشگاه فلورانس اصلاح و در سال ۲۰۰۲ منتشر شد. واکنش خنثی سازی بین یکی از گروه های هیدروکسیل Ca(OH)_2 و پروتون گونه های اسید (واکنش ۱) بر سطح ذرات و در میان لایه ای از آب جذب شده از محیط اتفاق می افتد. یون های آزاد کلسیم Ca^{2+} موجود در سلولز اکسید شده (شکل ۲) می تواند به آنیون های کربوکسیل (که پروتون های آن به وسیله ی گروه کربوکسیل جدا شده) اتصال پیدا کند و تعادل بار آن به وسیله ی آنیون های OH^- - تامین می گردد. Ca^{2+} (واکنش ۲) موجود در سطح ذرات که با هیچ پروتونی واکنش نداده است، در تعامل با دی اکسید کربن جو تبدیل به کربنات شده و تشکیل کربنات کلسیم می دهد (واکنش ۲) - ذخیره ای قلیایی که گونه های اسیدی آبی را خنثی می کند. (واکنش ۳).



در مقایسه با دیگر روش های معمول در اسیدزدایی، برتری اصلی استفاده از این روش، به کارگیری نانوذرات است. از آن جا که ناحیه ی سطح مخصوص از یک جامد با کاهش حجم آن به طرز نمایی افزایش پیدا می کند، این نانوذرات در مقایسه با میکرو ذراتی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند، دارای ناحیه ی سطحی مطلوب هستند Ca(OH)_2 تری از ترکیبات قلیایی (در این مورد که برای واکنش با گروه های اسیدی در دسترس می باشند و در ظرفیت بالایی از خنثی سازی نقش دارند. به علاوه، این نانوذرات قابلیت مناسب تری برای نفوذ در شبکه ی سلولزی دارند، راحت تر به تمامی قطر کاغذ دسترسی پیدا می کنند و لایه ی سفید لعاب ماندنی بر سطح تشکیل نمی دهند که بر ظاهر کاغذ، قابل خواندن بودن و یا ارزش زیبایی شناختی آن تأثیر بگذارد.

این روش اولین درمان خشک اسیدزدایی با استفاده از Ca(OH)_2 به عنوان ترکیب قلیایی است. با توجه به زردشدگی کاغذهای درمان شده با استفاده از ترکیبات منیزیمی در روش های خشک و پایداری فیزیو- شیمیایی

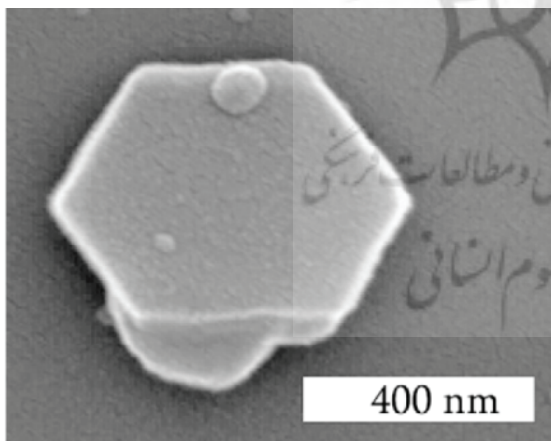
یک راه برای متوقف کردن چرخه ی واکنش های تسریع شده به واسطه ی اسید که در بالا شرح آن رفت، خنثی سازی پروتون های (H^+) - پدید آورنده ی pH پایین - در واکنش با ترکیبات قلیایی اسید زدای کاغذ است. در حال حاضر در حفاظت و مرمت، چندین روش برای اسیدزدایی کاغذ اعمال می گردد، ولی تأثیر هیچ یک از آن ها کامل نیست. نقیصه ی اصلی این درمان ها (از جمله درمان تر) وجود این حقیقت است

دی پلیمریزاسیون قلیایی بود. به منظور تشخیص این نکته که کدام غلظت برای رسیدن به میزان pH در بازه ۸.۵ مناسب می باشد، مخلوط اولیه در چندین مرحله رقیق شد (۱:۱۰ تا ۱۰:۱۰ نسبت ذرات به محلول).

این آزمایش هم چنین راه را برای مطالعه ی نوعی از تغییر pH با توجه به میزان Ca(OH)_2 به کار رفته برای نمونه های مختلف گشود: pH نهایی نمونه های کاغذ درمان شده به روش Naq بسته به میزان pH کاغذ و غلظت مخلوط اعمال شده تغییر می کند. برای نمونه های XX و FP این تغییر لگاریتمی است، در حالی که برای نمونه های IG، تغییر حلقوی شکل است (شکل ۵) (تمام آن ها گرایش به میزان pH نزدیک به محلول اشباع Ca(OH)_2 داشتند). رفتار متفاوت کاغذهای IG وابسته به اجزای پیچیده ی شکل گرفته در جوهر در میزان های متفاوت pH می باشد.

متعاقباً غلظت های انتخابی به شرح ذیل بودند: کاغذ (pH ۲:۱۰ — XX کاغذ پس از اسید زدایی ~۸.۳۰)؛ کاغذ (pH ~۸.۸۰ — IG)؛ (pH ۶:۱۰ — FP ~۱۱.۲۰). نمونه های FP با غلظت مخلوطی مشابه با نمونه های IG درمان گردیدند و مرجعی برای دیگر روش ها فراهم آوردند.

ذرات پراکنده از پروپانول که در درمان اسیدزدایی استفاده می شود نیز طبق روند مشروح حاضر با غلظت ۱۴.۳-gI آماده شد.



شکل ۳: تصویر SEM از نانوذرات Ca(OH)_2 ساخته شده

۲.۱.۲. آماده سازی نمونه:

سه نوع کاغذ به عنوان نمونه انتخاب شد (جدول ۱): کاغذ خمیر چوب شیمیایی - مکانیکی (اوایل قرن ۲۰) برای شبیه سازی یک مورد حفاظتی واقعی؛ کاغذ فیلتر خمیر چوب شیمیایی (FP) (مرجع: Machery-N-gel[®] mn۶۱۶) و همین FP با جوهر آهن مازویی به

بلند مدت میان کلسیم و سلولز، قرار داشتن نمونه های کاغذهای باستانی با میزان کربنات کلسیم Ca(OH)_2 بیشتر در وضعیت محافظتی مناسب تر، نشان دهنده ی استفاده از کلسیم به عنوان یک انتخاب محافظتی بهتر می باشد. در قیاس با روش های اسیدزدایی تر، روش های خشک، کاربردی سریع تر و آسان تر دارند؛ چرا که آن ها به دلیل استفاده از مواد سبک قابلیت اسپری شدن دارند. در موارد درمان کاغذهای دارای اجزای محلول در آب (مانند جوهر)، درمان خشک جایگزینی منطقی خواهد بود.

سنجش گزارش شده در این مقاله، شامل مقایسه ای میان روش اسیدزدایی خشک به وسیله ی نانوذرات Ca(OH)_2 و روش تر سنتی اعمال Ca(OH)_2 است که به وسیله ی ارزیابی دوام نمونه ها از طریق تست های مصنوعی پیرسازی انجام می گیرد. کارآمدی هر دو روش در شرایط بازداری از فروپاشی اسیدی کاغذ، اکسیداسیون و هیدرولیز تسریعی اسید که به وسیله ی جوهر قلیایی آهن تقویت شده است - یکی از موارد حفاظتی اصلی در موزه ها و آرشیوهای دنیا- مورد قیاس قرار می گیرد.

۲. بخش آزمایشگاهی

۲.۱. مواد و شیوه ها

۲.۱.۱. آماده سازی پاشندگی

تمام مواد شیمیایی از درجه ی واکنش گر بودند و با عنوان خریداری شده بدون هیچ گونه تخلیص اضافی، مورد استفاده قرار گرفتند. اجزای کریستالی کوچک تر از میکرومتر Ca(OH)_2 از مخلوط کردن حجم های برابر محلول های آبی NaOH و CaCl_2 و با پیروی از روند ثبت شده ی مشروح به دست می آیند. در تطابق با دیگر گزارشات از "آمروزی" و دیگران در این زمینه ذرات Ca(OH)_2 به دست آمده طبق تشخیص به وسیله ی اسکن میکروسکوپ الکترونی (SEM)، کریستالی و با ظاهر سطوح شش ضلعی با ضخامت چند نانومتر بودند (شکل ۳).

سطوح تقریبی کربوناسیون که در بازه ی ۳۰-۴۰٪ بودند، بر اساس منابع مکتوب با اشعه ی فرسرخ تغییر شکل یافته، "فوریر" (FTIR) معین گردیدند. برای نسبت راس های $\text{cm}^{-1} ۱۴۶۰$ - $\text{cm}^{-1} ۳۶۴۳$ ماده ی CaCO_3 که برای تعیین سطح کربوناسیون در نمونه های Ca(OH)_2 به کار گرفته می شود، رابطه ای خطی کشف گردید. منحنی کربوناسیون از مخلوط کردن میزان های مشخص Ca(OH)_2 (۳٪w/w - CO_3) با Ca(OH)_2 به دست آمد. (نسبت منسوب بازه ی ۳٪w/w تا ۱۰۰٪ را شامل می شود).

میزان های پایانی pH به دست آمده پس از اولین تلاش ها در به کارگیری درمان Naq، با وابستگی به pH اولیه ی کاغذ حدود ۱۰ و البته مستعد برای ایجاد فرآیند

منظور مطالعه ی تطابق پذیری این روش در درمان با نوع جوهر تاریخی مذکور. نمونه های کاغذ در ابعاد $4 \times 7 \text{ cm}$ بریده شدند. سپس 0.1 ml از هرگونه جوهر آهن مازویی در ستونی با ارتفاع 0.5 cm اعمال شد. جوهر آهن مازویی طبق دستورالعمل قرن ۱۸ و با استفاده از 9 g دانه ی مازو، 6 g سولفات آهن (6 g)، $(\text{FeSO}_4 \cdot 400 \text{ ml})$ ، $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ ، 10 g صمغ عربی 15 ml اسید استیک $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$ آماده گردید.

پیش از انجام تست های درمان، گاز موجود در تمامی نمونه های کاغذ تحت خلاء متعادل در دمای 50°C به مدت ۱۶ ساعت تخلیه گردیدند و نمونه ها در رطوبت نسبی ۳۳٪ و دمای اتاق برای رسیدن به حالت تعادل انبار شدند. مخلوط نانوذرات $(2 \text{ ml}) \text{Ca}(\text{OH})_2$ بر یک روی هر نمونه ی کاغذ اسپری شد. تأکید روش درمان خیس بر غوطه ور کردن گونه های کاغذ در محلول آبی اشباع این ترکیب قلیایی ($\text{pH} \sim 12.14$) (Ridel-De-Haen) به مدت ۳۰۰ دقیقه (که اغلب بیشترین زمان برای این نوع درمان است) و متعاقباً خشک کردن آن ها میان کاغذ خشک کن است. پس از درمان، نمونه ها یک بار دیگر در دمای اتاق با رطوبت نسبی ۳۳٪ انبار شدند.

جدول ۱: توصیف نمونه ها

	Early twentieth century paper	FP MN 616	FP MN 616 with iron gall ink
Components	Chemi-mechanical softwood (c.100%) pulp (with lignin)	Chemical cotton (c. 70%) and softwood (c. 30%) pulp	Chemical cotton (c. 70%) and softwood (c. 30%) pulp
Additives	Sizing; minerals (Ca, K, Mg, Fe); Cl	None	Minerals (K, Fe)
pH	5.321 ± 0.086	6.75 ± 0.33	3.680 ± 0.038
DP	—	618 ± 25	505 ± 46
Degradation	Oxidation, hydrolysis, lignin	Slight oxidation	Oxidation, hydrolysis

پاشیدگی سلولز از طریق طیف مادون قرمز به دست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر FTIR (مدل های Nexus با تکنیک انعکاس کلی ضعیف (ATR) و مدل Smart Dura SampIR که هر دو متعلق به Nicolet هستند).

۲.۱.۴.۲. طیف سنجی فلورسانس X-Ray. آنالیز جزئی برای جستجوی اجزای اتمی با $Z > 11$ در نمونه های کاغذ به وسیله ی جستجوگر بیرونی دستگاه X-Ray طیف سنجی فلورسانس انرژی پراکنده از شرکت Artax انجام گرفت.

۲.۱.۴.۳. اندازه گیری pH. مقدار pH نمونه ها بر اساس نظریه ی $0.02 - \text{TAPPI T}509 \text{ om}$ به وسیله ی یک pH متر با مدل $\text{BasiC}20$ از کریسون انجام گرفت.

۲.۱.۴.۴. درجه ی پلیمریزاسیون. درجه ی پلیمریزاسیون سلولز با استفاده از معادله ی $[\eta] = 0.0905 \cdot 1.33 \cdot \text{DP}$ ، و هم زمان با اندازه گیری عدد محدودیت غلظت $[\eta]$ محاسبه شد. اندازه گیری های $[\eta]$ در حمام آبی با دمای کنترل شده از شرکت Thomson & Mercer، یک ویسکوزی متر از Ubbelohde با ظرفیت $1 \text{ c}48$ و یک زمان سنج دیجیتال از کاسیو با دقت 50.005 انجام گرفت. انحلال سلولز در محلول کوپری اتیلن دی آمین $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{OH})_2)$

۲.۱.۳. تست های پیرسازی مصنوعی

تست های پیرسازی مصنوعی صرفاً نتایجی نسبی در اختیار ما قرار می دهند، بنابراین از آن ها منحصر به منظور مقایسه ی پایداری نمونه های کاغذ با درمان اسیدزدایی تحت مطالعه و بدون آن (با اعمال نانوذرات $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به صورت مرطوب و خشک) فارغ از تلاش برای پیش بینی عمر آن ها استفاده می شود. مقایسه ی نمونه ها قبل و بعد از اسیدزدایی و تست های پیرسازی از طریق pH سنجی، رنگ سنجی $\text{CIEL}^*a^*b^*$ و تشخیص درجه ی پلیمریزاسیون (DP) انجام گرفت. هر یک از این اندازه گیری ها به منظور به دست آوردن میانگین و بالا بردن ضریب اطمینان بر سه نمونه کاغذ مجزا صورت می گیرد. تثبیت نمونه قبل و درست بعد از اجرای آزمایشات انجام گرفت. این تست ها شامل پرتو دهی نمونه ها توسط پیرسازی حرارتی با رطوبت نسبی پایین (زیر ۴۰٪) و در درون بطری های بسته ی پلی پروپیلن با نسبت وزن کاغذ به حجم بطری 3 ml/g برای ۳۹۰ ساعت در دمای 90°C بودند (روند کار روش پیشنهادی موسسه ی حفاظت کانادا بود).

۲.۱.۴. دستورالعمل ها

۲.۱.۴.۱. اسپکتروسکوپی FTIR. شناسایی گروه های بنیادی ویژه ی سلولز و تشخیص دسته عامل از هم

WT: نمونه های تحت اسیدزدایی قرار نگرفته

XX: کاغذ قرن بیستم

FP: کاغذ فیلتر ساده

IG: کاغذ فیلتر با جوهر آهن مازویی

تمام روند درمان Naq حدود ۱۵ دقیقه وقت می برد، در حالی که درمان Aq علاوه بر نیاز به مواد و مراقبت بیشتر نزدیک به دو ساعت (بسته به زمان خشک شدن نمونه بعد از غوطه وری) طول می کشد. زمانی که بحث بر سر استفاده از این روش در اسیدزدایی توده ای است، این آمار اهمیتی افزون می یابند.

۳.۱. تغییر pH

۳.۱.۱. پس از اسیدزدایی

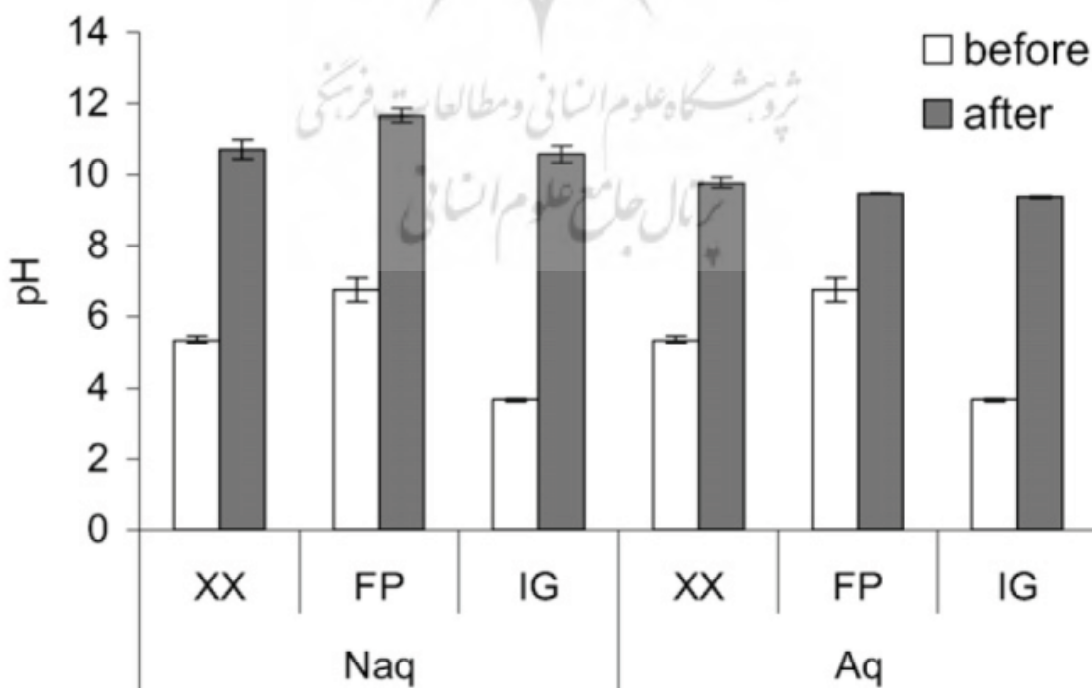
هر دو روش درمان Aq (محلول اشباع آبی) و Naq (مخلوط غیر آبی ۱۴.۳- gl) پس از اسیدزدایی باعث افزایش pH نمونه های کاغذ شدند؛ درمان Naq نسبت به Aq میزان pH را بالاتر می برد (شکل ۴). از آنجا که با اعمال بلند مدت ترکیبی قلبیای مواجه هستیم، pH به دست آمده پس از درمان باید بالاتر از حد خثی باشد؛ ولی نه آن قدر که از دی پلیمریزاسیون قلبیای جلوگیری کند. بنابر منابع، میزان بهینه ی pH، بازه ی ۸.۵ خواهد بود.

یک مولار از شرکت مرک (MERC) انجام گرفت. ۲.۱.۴.۵. رنگ سنجی. اندازه گیری های رنگ سنجی *a*b* CIEL با استفاده از دستگاه رنگ سنج Data Color International. در حالت D₆₅/۱۰ با کمک یک پوشش Melinex برای استفاده ی مجدد از نواحی تحت آزمایش قبلی اجرا گردید. برای هر ارزش رنگ سنجی، میانگین شش اندازه گیری محاسبه گردید.

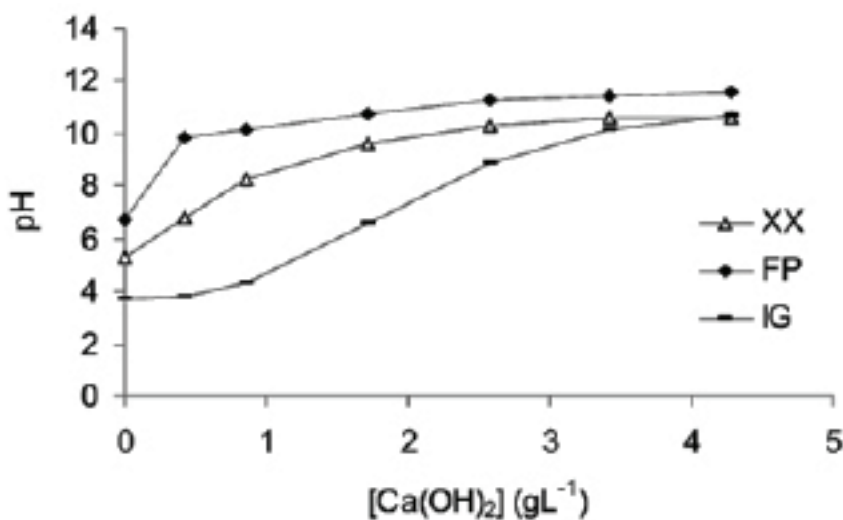
۲.۱.۴.۶. ریزبینی بصری. آنالیز بصری الیاف با یک میکروسکوپ Zeiss AxioPlan Z Imaging انجام گرفت، عکس ها به وسیله ی یک دوربین دیجیتال Canon Power Shot G۳ با مدل PC۱۰۳۲ گرفته شدند. شناسایی نوع خمیرسازی و درصد لیگنین نمونه های کاغذ با یک آنالیز میکروشیمیایی و از طریق تست های لکه گذاری با محلول هرزبرگ، لوفتن-مریت و فلوروگلوکوسینول انجام شد.

۳. نتایج و مباحثات

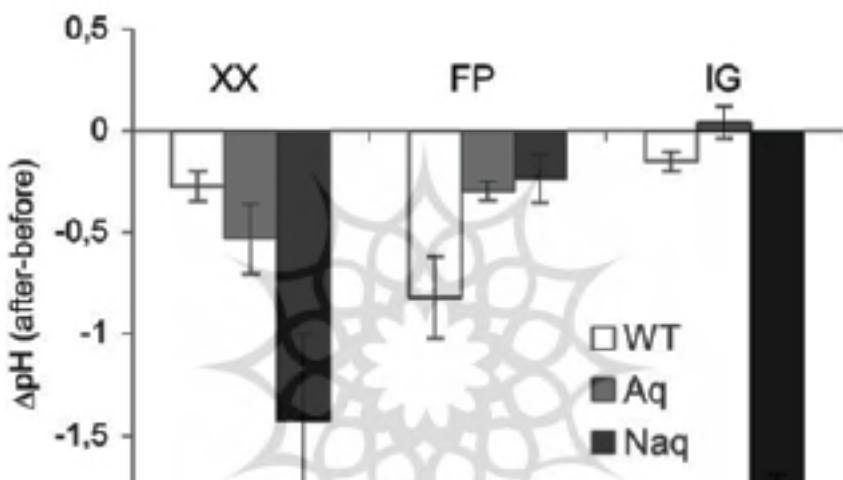
علامت گذاری های معمول برای اسیدزدایی و نمونه های کاغذ به شرح زیر هستند:
 Naq: مخلوط نانوذرات ۲ Ca (OH) در ایزوپروپانول
 Aq: درمان به روش تر با ۲ Ca (OH) تجاری



شکل ۴: تغییرات pH نمونه های کاغذ پس از درمان های اسیدزدایی



شکل ۵: تغییرات pH نمونه ها با غلظت Ca(OH)_2 به کار گرفته شده در مخلوط خشک (Naq)



شکل ۵: تغییرات pH نمونه ها با پیرسازی مصنوعی

۳.۱.۲. پس از پیرسازی

پس از دوره ی آزمایش پیرسازی، نمونه هایی که در ابتدا اسیدی بودند، (XX و IG - که از این پس نمونه های اسیدی خوانده می شوند) با درمان Naq افت بیشتری در میزان pH داشتند (شکل ۶). که این نتیجه ارائه دهنده ی ایده ی اعمال بی وقفه ی هیدروکسید پس از اسیدزدایی خشک است. ممکن است خنثی سازی گروه های اسیدی در یک روند بلند مدت اتفاق افتد؛ بر خلاف درمان تر، که در آن خنثی سازی اساساً طی عملیات غوطه وری انجام می گیرد- واکنش های جنبشی به دلیل سیالیت بالاتر یونی پیشتر هستند. برای نمونه هایی با pH اولیه ی حدوداً خنثی (FP)، تغییر pH در هر دو نوع درمان بسیار مشابه است، چرا که واکنش خنثی سازی با صرف متعاقب هیدروکسید قابل

اغماض است.

۳.۲. تغییرات رنگی

تغییرات مولکولی به وجود آمده در پلیمر سلولز به دلیل واکنش های از هم پاشیدگی می تواند بر تغییرات رنگی تأثیر بگذارد. مختصه های رنگی به وسیله ی سیستم پایه گذاری شده به وسیله ی Commission I -ternationale d'Eclairage در مدل ارائه کننده ی روشنایی پارامتر (*a, *L, *b) در مدل ارائه کننده ی روشنایی رنگ (کمترین میزان، نشان دهنده ی مشکی است)، *a موقعیت میان قرمز و سبز است (کمترین میزان به سبز اشاره دارد) و *b موقعیت میان زرد و آبی را نشان می دهد (کمترین میزان b آبی را نشان

پذیرد، به جز برای نمونه های XX با درمان Aq که در آن، تغییر اندکی بالاست (جدول ۳). به همین منوال، کاهش L* ممکن است به واسطه ی هیدرولیز قلیایی ایجاد شود؛ در حالی که زرد شدگی می تواند به دلیل واکنش های اکسیداسیون اتفاق بیفتد و در میزان های pH بالاتر نیز با افزایش آن مواجه هستیم. برای نمونه های IG تفاوت میان درمان ها شدیدتر است: در حالی که Aq باعث روشنی جوهر می شود و رنگ آن را به سمت قهوه ای می کشاند (زرد+قرمز)، Naq تیرگی آن را مانند رنگ اصلی حفظ می کند؛ به طوری که رنگ عملاً به همان صورت باقی می ماند. از آن جا که Aq شامل غوطه وری نمونه ها در محلولی با pH ۱۲.۴ می باشد، ممکن است رنگ زدایی به دلیل بسیاری واکنش های غیرقابل بازگشتی باشد که می توانند در این میزان pH اتفاق بیفتند و این امر می تواند در افزایش اجزای زرد و قرمز در مختصه های رنگی نقش ایفا کند: تشکیل قرمز با استوکیومتری ۱:۳ ترکیب آهن-مازو؛ شکل گیری قهوه ای اکسی هیدروکسی (Fe(III)؛ اکسیداسیون مضاعف جوهر مازو (-۳، ۴، ۵، تری هیدروکسی بنزوئیک اسید، که یک پلی فنل می باشد) به فرآورده های فرعی زرد و قهوه ای کینون به وسیله ی Fe(III)، طبق معادله ی کلی (واکنش ۴) و به دلیل محیط قلیایی، انحلال پذیری محصولات از هم پاشیدگی جوهر در محلول درمان که باعث رنگ پریدگی / روشن شدن جوهر و انتقال آن به دیگر بخش های کاغذ نمونه می گردد.

می دهد). مختصه های رنگی *L*a*b* مربوط به FP ساده ۹۵.۵؛ ۰.۰۵؛ ۰.۵ هستند. این کاغذ روشنایی بسیار زیادی دارد (نزدیک به میزان پیشینه) و میزان های زرد و قرمز آن نزدیک به صفر هستند، بدین معنی که رنگ این نمونه ها سفید می باشد. رنگ جوهر آهن مازویی روی کاغذ (IG) که مختصه های *L*a*b* آن ۵۰.۷؛ ۱۸؛ -۷.۵ می باشد، به میزان جزئی، قرمز و آبی، و روشنایی متوسطی دارد. بنابر منابع، یون های درجه ی دوی آهن (Fe^{۲+}) تنها توانایی ایجاد ترکیبات بی رنگ همراه با اسید گالیک (جوهر مازو) را دارند. زمانی که آن یون ها به وسیله ی اکسیژن اتمسفر به Fe^{۳+} اکسید می شوند، ترکیباتی رنگی با استوکیومتری مختلف مطابق با pH خود ایجاد می کنند (جدول ۲). بدین گونه، بی رنگی ابتدایی جوهر و تبدیل تدریجی آن به رنگ تیره ی ویژه ی خود، بعد از تماس با اکسیژن (اجرا روی کاغذ) توضیح داده می شود. بنابر داده های جدول ۲، نتایج رنگ سنجی و میزان های pH این کاغذها (۳.۷~)، ۱:۱ و ۱:۲ هستند. ترکیبات Fe(LH)/Fe(LH)_۲^{۳-} موجود در نمونه های کاغذ IG، موجود و در نتیجه به وجود آورنده ی رنگ آن باشند.

۳.۲.۱. پس از اسیدزدایی

مختصه های رنگی به دست آمده برای سه نمونه کاغذ، قبل و بعد از درمان های اسیدزدایی، در جدول ۳ موجود می باشند. در هر دو نمونه XX و FP پس از هر دو درمان اسیدزدایی هیچ تغییر رنگ حقیقی صورت نمی

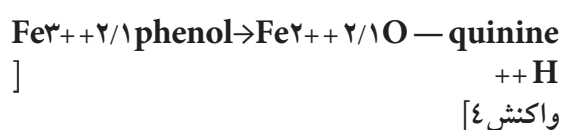
جدول ۲: کمپلکس های آهن مازویی شکل یافته در میزان های متفاوت pH

Complex	pH	Color
Fe(LH)	2.5	Grey
Fe(LH)/Fe(LH) ₂ ^{۳-}	3.5-7.4	Blue-blue-purple
Fe(LH) ₂ ^{۳-}	7.5	Blue purple
/Fe(LH) ₃ ^{۶-} Fe(LH) ₂ ^{۳-}	7.5-10.5	Red purple
Fe(LH) ₃ ^{۶-}	10.5	Red

جدول ۳: نسبت های رنگ سنجی، قبل و بعد از درمان اسیدزدایی

		XX	FP	IG	
درمان غیر آبی	Before	$L^* = 79.22 \pm 0.11$	$L^* = 95.63 \pm 0.12$	$L^* = 50.11 \pm 0.67$	
	After	$L^* = 78.19 \pm 0.72$	$L^* = 95.47 \pm 0.11$	$L^* = 41.0 \pm 2.6$	
		$a^* = 5.06 \pm 0.27$	$a^* = -0.005 \pm 0.044$	$a^* = 2.27 \pm 0.2$	
		$b^* = 23.30 \pm 0.66$	$b^* = 1.29 \pm 0.38$	$b^* = -7.28 \pm 0.52$	
	Variation (after-before)	$\Delta L^* = -1.03 \pm 0.74$	$\Delta L^* = -0.16 \pm 0.16$	$\Delta L^* = -9.1 \pm 2.7$	
		$\Delta a^* = -0.49 \pm 0.3$	$\Delta a^* = -0.019 \pm 0.048$	$\Delta a^* = +0.41 \pm 0.20$	
		$\Delta b^* = +0.16 \pm 0.69$	$\Delta b^* = +0.77 \pm 0.40$	$\Delta b^* = +0.25 \pm 0.52$	
	درمان آبی	Before	$L^* = 79.28 \pm 0.16$	$L^* = 95.476 \pm 0.034$	$L^* = 50.65 \pm 0.50$
			$a^* = 5.12 \pm 0.13$	$a^* = 0.050 \pm 0.016$	$a^* = 1.801 \pm 0.024$
$b^* = 22.26 \pm 0.16$			$b^* = 0.504 \pm 0.029$	$b^* = -7.465 \pm 0.050$	
After		$L^* = 77.29 \pm 0.16$	$L^* = 95.442 \pm 0.046$	$L^* = 54.2 \pm 1.4$	
		$a^* = 3.67 \pm 0.12$	$a^* = 0.048 \pm 0.013$	$a^* = 3.31 \pm 0.28$	
		$b^* = 24.10 \pm 0.26$	$b^* = 1.63 \pm 0.15$	$b^* = 1.44 \pm 0.12$	
Variation (after-before)		$\Delta L^* = -1.99 \pm 0.23$	$\Delta L^* = -0.034 \pm 0.057$	$\Delta L^* = +3.55 \pm 1.5$	
		$\Delta a^* = -1.45 \pm 0.18$	$\Delta a^* = -0.002 \pm 0.021$	$\Delta a^* = +1.51 \pm 0.28$	
		$\Delta b^* = +1.84 \pm 0.31$	$\Delta b^* = +1.13 \pm 0.15$	$\Delta b^* = +8.91 \pm 0.14$	

انتقال یا رنگ پس-دهی آن جلوگیری می کند.



۳.۲.۲. پس از پیرسازی

برای نمونه های XX و FP، پیرسازی مصنوعی، تیرگی و زرد شدگی بیشتری به ترتیب $WT > Naq > Aq$ از خود نشان داد. (جدول ۴) زرد/قهوه ای شدن سلولز،

با درمان Naq میزان های pH به دست آمده پایین تر هستند ($pH \sim 8.8$)؛ بنابراین تغییرات رنگی جوهر خیلی شدید نخواهند بود: زمانی که تیرگی آن، با نمونه های درمان نشده مقایسه گردد، ممکن است که با افزایش میزان اکسیداسیون Fe(II) و Fe(III) توجیه گردد که منجر به بالا رفتن میزان تشکیل کمپلس های رنگی آهن/مازو $-Fe(LH)_{23}$ و $-Fe(LH)_{26}$ که در این بازه ی pH مشترکاً وجود دارند، می شود. هم چنین حلال مورد استفاده در این مورد باعث حلالیت جوهر نمی شود و از

۳.۳.۱. پس از درمان های اسیدزدایی هر دو روش درمان اسیدزدایی، افتی اندک در درجه ی پلیمریزاسیون سلولز (در قیاس با نمونه های WT) ایجاد می کنند، اگرچه کمترین میزان، با اعمال روش Aq به دست می آید (شکل ۷). این نکته موید دی پلیمریزاسیون قلیایی بالاتر سلولز با درمان Aq می- باشد. نمونه های درمان نشده ی WT (IG) نیز نسبت به نمونه های درمان شده، میزان DP پایین تری را نشان می دهند، که به اعتقاد ما به دلیل هیدرولیز اسیدی است.

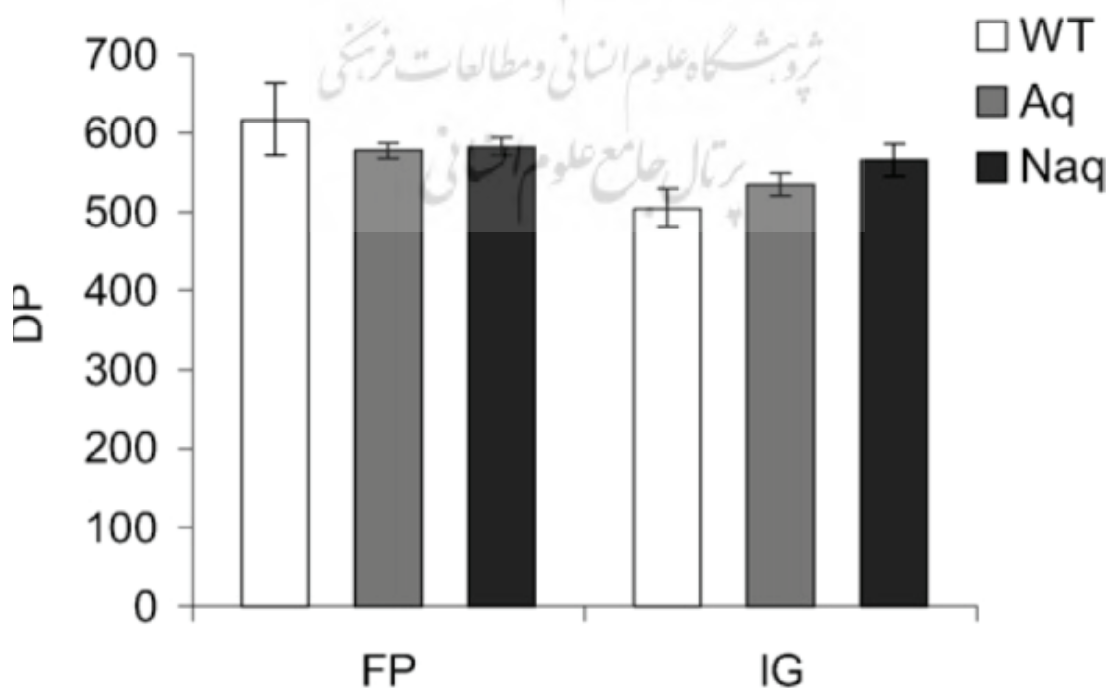
نشانه ی ویژه ی اکسیداسیون آن بوده و در گروه های هیدروکسیل موجود اتفاق می افتد. بنابراین تیره شدن سلولز باید مربوط به فروپاشی پلیمر باشد، اگر چه سهم هیدرولیز اسید و اکسیداسیون مشخص نیست. بنابراین نمونه ها با درمان Aq به نسبت درمان Naq در برابر هیدرولیز اسید و اکسیداسیون بیشتر محافظت می شوند.

در نمونه های IG تیره/قهوه ای شدن (افزایش میزان اجزای زرد و قرمز) در مورد WT بیشتر است (جدول ۴). تیره شدن احتمالاً به دلیل شکل گیری متوالی کمپلکس های آبی بنفش- $Fe(LH)_2$ می باشد. قهوه ای شدن احتمالاً مانند قبل، مربوط به اکسیداسیون جوهر مازو (اسید گالیک) [واکنش ۴] است که در میزان pH پایین نیز اتفاق می افتد. علاوه بر این در میزان pH پایین، میزان افزایش یافته ی کاهیده شدن Fe^{3+} به Fe^{2+} ، غلظت این کاتالیزور قوی اکسیداسیون سلولز را بالا برده و در تشکیل محصولات زرد رنگ تخریب اکسایشی نقش ایفا می کند.

۳.۳ دی پلیمریزاسیون سلولز

ممکن است دی پلیمریزاسیون سلولز - شکست پیوندهای میان واحدهای مونومر که منجر به تشکیل زنجیره های کوچک پلیمری می شوند- به دلیل هیدرولیز اسیدی یا قلیایی و به وسیله ی واکنش های اکسایش رادیکالی صورت پذیرد. تمامی نمونه های XX به دلیل وجود آهار، میزان بالایی پس مانده های غیر محلول بروز دادند، بنابراین درجه ی پلیمریزاسیون (DP) آن ها قابل اطمینان نبود. به همین دلیل، این پارامتر مد نظر قرار داده نشد.

سلولز (DP) شکل ۷: اندازه گیری های درجه ی پلیمریزاسیون پس از اسیدزدایی



جدول ۴: نسبت های رنگ سنجی قبل و بعد از تست های پیرسازی مصنوعی

		XX	FP	IG
Without treatment	Before	$L^* = 80.73 \pm 0.78$	$L^* = 95.44 \pm 0.10$	$L^* = 50.73 \pm 0.69$
		$a^* = 5.16 \pm 0.28$	$a^* = 0.013 \pm 0.019$	$a^* = 1.566 \pm 0.032$
		$b^* = 23.46 \pm 0.33$	$b^* = 0.81 \pm 0.13$	$b^* = -7.688 \pm 0.06$
	After	$L^* = 78.77 \pm 0.72$	$L^* = 93.23 \pm 0.28$	$L^* = 43.58 \pm 0.76$
		$a^* = 5.99 \pm 0.34$	$a^* = 0.344 \pm 0.029$	$a^* = 1.88 \pm 0.27$
		$b^* = 24.88 \pm 0.16$	$b^* = 7.00 \pm 0.78$	$b^* = 7.89 \pm 1.4$
	Variation (after-before)	$\Delta L^* = -2.0 \pm 1.1$	$\Delta L^* = -2.21 \pm 0.30$	$\Delta L^* = -7.2 \pm 1.0$
		$\Delta a^* = +0.83 \pm 0.44$	$\Delta a^* = +0.331 \pm 0.035$	$\Delta a^* = +0.31 \pm 0.27$
		$\Delta b^* = +1.42 \pm 0.37$	$\Delta b^* = +6.19 \pm 0.79$	$\Delta b^* = +15.6 \pm 1.4$
Non-aqueous treatment	Before	$L^* = 78.1 \pm 2.4$	$L^* = 95.393 \pm 0.014$	$L^* = 46.4 \pm 1.2$
		$a^* = 4.87 \pm 0.25$	$a^* = 0.0152 \pm 0.0067$	$a^* = 1.712 \pm 0.083$
		$b^* = 23.4 \pm 1.2$	$b^* = 0.887 \pm 0.029$	$b^* = -8.010 \pm 0.096$
	After	$L^* = 76.9 \pm 3.0$	$L^* = 93.72 \pm 0.20$	$L^* = 42.2 \pm 2.0$
		$a^* = 5.82 \pm 0.90$	$a^* = 0.152 \pm 0.053$	$a^* = 0.840 \pm 0.050$
		$b^* = 24.7 \pm 1.6$	$b^* = 6.12 \pm 0.57$	$b^* = 2.59 \pm 0.21$
	Variation (after-before)	$\Delta L^* = -1.2 \pm 3.8$	$\Delta L^* = -1.67 \pm 0.20$	$\Delta L^* = -4.2 \pm 2.3$
		$\Delta a^* = +0.95 \pm 0.93$	$\Delta a^* = +0.137 \pm 0.053$	$\Delta a^* = -0.872 \pm 0.097$
		$\Delta b^* = +1.3 \pm 2.0$	$\Delta b^* = +5.23 \pm 0.57$	$\Delta b^* = +10.60 \pm 0.23$
Aqueous treatment	Before	$L^* = 78.46 \pm 0.13$	$L^* = 95.33 \pm 0.17$	$L^* = 53.4 \pm 1.1$
		$a^* = 4.062 \pm 0.071$	$a^* = -0.079 \pm 0.048$	$a^* = 2.81 \pm 0.56$
		$b^* = 24.7 \pm 1.0$	$b^* = 1.63 \pm 0.28$	$b^* = 1.24 \pm 0.72$
	After	$L^* = 78.46 \pm 0.12$	$L^* = 94.44 \pm 0.16$	$L^* = 58.2 \pm 1.3$
		$a^* = 4.832 \pm 0.083$	$a^* = -0.176 \pm 0.026$	$a^* = 2.31 \pm 0.26$
		$b^* = 25.8 \pm 1.2$	$b^* = 4.55 \pm 0.31$	$b^* = 5.9 \pm 1.1$
	Variation (after-before)	$\Delta L^* = 0.00 \pm 0.18$	$\Delta L^* = -0.89 \pm 0.23$	$\Delta L^* = +4.8 \pm 1.7$
		$\Delta a^* = +0.77 \pm 0.11$	$\Delta a^* = -0.097 \pm 0.055$	$\Delta a^* = -0.50 \pm 0.62$
		$\Delta b^* = +1.1 \pm 1.6$	$\Delta b^* = +2.9 \pm 0.42$	$\Delta b^* = +4.7 \pm 1.3$

۲. پس از تست های پیرسازی

در هر سه نمونه، بازداری از دی پلیمریزاسیون سلولز تست شده، با هر دو روش درمانی مشهود است، بالاترین سطح دی-پلیمریزاسیون سلولز به دلیل میزان بالای هیدرولیز اسیدی و کاتالیزورهای اکسیداسیون آن (به ترتیب H^+ و Fe^{2+}) از نمونه های IG (به-استثنای نمونه های IG با روش Aq) ارائه شده است (جدول ۵). بهترین نتایج به دست آمده در رابطه با بازداری از دی پلیمریزاسیون سلولز با درمان Aq برای تمامی نمونه ها، به خصوص برای نمونه های IG به دست آمد. این مشاهده می تواند با تحمیل ختنی سازی عمده ی اتفاق افتاده در این درمان، که مقاومتی به مراتب مناسب تر در برابر فروپاشی سلولز به وجود می آورد، توجیه شود. برای نمونه های IG، درمان Aq منجر به تولید شکل های غیرقابل بازگشتی از چندین محصول متنوع (که در بالا به توضیح آن پرداختیم) ناشی از فروپاشی جوهر آهن مازو می شود که با مصرف H^+ و Fe^{2+} از انباشت کاتالیزورهای هیدرولیز و اکسیداسیون جلوگیری به عمل آورده و در نتیجه، میزان دی پلیمریزاسیون را کاهش می دهد.

جدول ۵: درجه ی پلیمریزاسیون سلولز قبل و بعد از تست های پیرسازی مصنوعی

		FP	IG
Without treatment	Before	618 ± 25	505 ± 46
	After	473 ± 35	187 ± 16
	ΔDP (after-before)	145 ± 43	318 ± 49
	Depolymerization (%)	63%	23%23%
Non-aqueous treatment	Before	583 ± 20	566 ± 11
	After	472 ± 17	289 ± 35
	ΔDP (after-before)	111 ± 26	277 ± 37
	Depolymerization	49%	19%
Aqueous treatment	Before	578 ± 15	534.6 ± 9.3
	After	474 ± 27	454 ± 15
	ΔDP (after-before)	104 ± 31	81 ± 15
	Depolymerization	15%	18%

به دلیل واکنش های جنبشی، بیشتر هیدرولیز قلیایی اولیه ی قوی تری به وجود می آورد و گروه های اسیدی را مستقیماً در حمام درمان، ختنی می نماید؛ در بلند مدت از پایین ترین سطوح تخریب نیز حفاظت می نماید. درمان Naq به دلیل واکنش های جنبشی کندتر و به خاطر رطوبت کم و محدود بودن سطح ذراتش، در بلند مدت از درصد خاصی از پروتون ها حفاظت می کند و قادر به بازداشتن مطلق واکنش هیدرولیز اسیدی از فعالیت خود نمی باشد.

در نمونه های IG، درمان Aq با تشکیل کمپلکس های متنوع آهن مازوی حاصل از تخریب جوهر که میزان آن ها بستگی به میزان pH دارد، متعادل کننده ی رنگ تیره ی ویژه ی جوهر می باشد. همراه با عدم تداوم چرخه های اکسایش اسید گالیک/احیای $Fe(III)$ (این فرآیند در محیط اسیدی اتفاق می افتد) که از به وجود آمدن کاتالیزورهای اکسیداسیون و هیدرولیز اسیدی سلولز جلوگیری می کند، این تغییرات زیبایی شناختی حادث می شوند (واکنش ۴). با درمان اسیدزدایی Naq با پذیرش میزان های pH پایین تر، رنگ جوهر نزدیک تر به اصل باقی می ماند (نمونه های WT)؛ گرچه ممکن است با اعمال این روش، چرخه های اکسیداسیون/

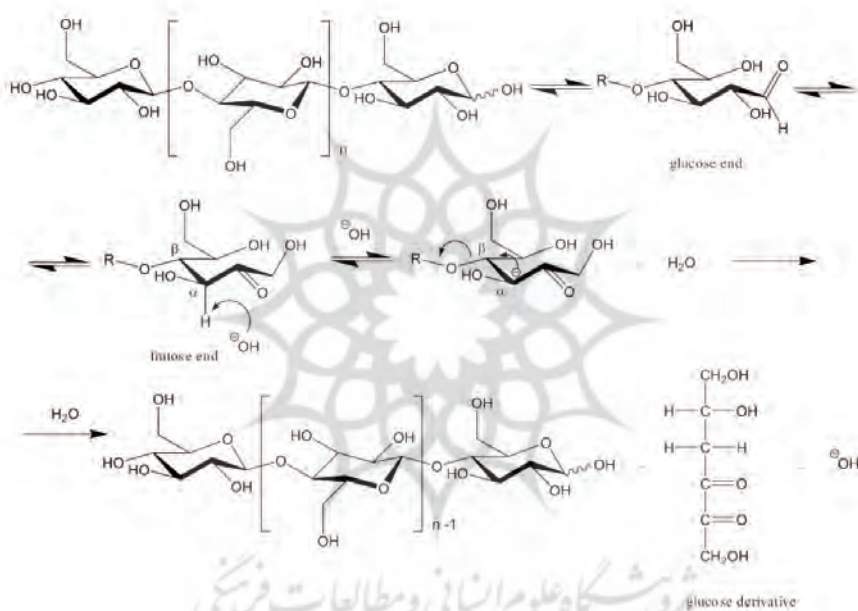
همان گونه که از مشاهدات به دست آمده مشهود است، سطح دی پلیمریزاسیون نمونه های قلیایی بسیار پایین تر از نمونه های اسیدی است. این نکته ای است که با نگاهی دقیق تر به مکانیسم هیدرولیز سلولز، قابل توضیح می باشد (شکل های ۱ تا ۸)؛ در حالی که هیدرولیز قلیایی سلولز صرفاً در سر کاهنده ی پلیمر و یا در گروه های اکسید شده اتفاق می افتد، بریدگی اسیدی می تواند در هر-یک از باندهای گلیکوزی میان مونومرها، اتفاق بیفتد که این امر باعث افزایش احتمال وقوع هیدرولیز اسیدی می گردد.

۴. نتیجه گیری

این گزارش در بر گیرنده ی اولین ارزیابی موثر روش جدیدی است که برای اسیدزدایی کاغذ با نانو ذرات $Ca(OH)_2$ گزارش شده است. با قیاس این روش اسیدزدایی با درمان های رایج تر با محلول اشباع $Ca(OH)_2$ برای انواع مختلف کاغذ و با ارزیابی مواردی مانند DP، pH، و رنگ سنجی قبل و بعد از درمان و تست های پیرسازی مصنوعی نشان دادیم که با اعمال هر دو روش اسیدزدایی، از تخریب سلولز جلوگیری به عمل می آید. با وجود این که درمان Aq

سازی بر سطح آن‌ها انجام می‌پذیرند و ناحیه‌ی سطحی مخصوص یک جامد با کاهش حجم آن به صورت نمایی بالا می‌رود. آشکارا این یون‌ها هیچ‌گاه قادر به برابری با سیالیت یونی یک محلول آبی نیستند، ولی یکی از اهداف این درمان، تصاحب جایگاه جایگزینی برای درمان‌های کاغذهایی است که برای مثال به دلیل وجود اجزای حل‌شونده در آب و یا امکان ناپذیری جدایش از صحافی، نمی‌توانند تحت روش درمان تر کلاسیک قرار بگیرند. به اعتقاد ما ممکن است کارایی روش **Naq** با نگره‌داری نمونه‌های درمان‌شده در محیطی با رطوبت محیطی بیشتر افزایش یابد. سرعت اعمال روش **Naq** به دلیل فراریت حلال آن نیز، مزیتی بزرگ برای استفاده آن در اسیدزدایی توده‌ای می‌باشد.

احیای شرح داده‌شده در واکنش ۴ ادامه پیدا کنند و به تخریب جوهر و نیز زیر لایه‌ی آن (سلولز) در بلند مدت پردازند. با ذکر این دلیل، درمان **Aq** روشی است که اگر چه رنگ سلولز را شدیداً تغییر می‌دهد، در بلند مدت از تخریب آن جلوگیری به عمل می‌آورد. جایگزینی برای بهبود کارایی روش **Naq** اضافه کردن یک عامل کمپلکس‌کننده مانند سدیم فیتیت می‌باشد که یک کمپلکس فیتات آهن تشکیل می‌دهد و مانع از ورود مجدد یون Fe^{2+} به چرخه‌های تخریب جوهر می‌شود و در **pH** تقریباً خنثی باعث حفظ رنگ اصلی جوهر می‌شود. اندازه‌ی ذرات $Ca(OH)_2$ نقشی اساسی در کارایی درمان **Naq** ایفا می‌کند، چرا که واکنش‌های خنثی



شکل ۸: مکانیسم هیدرولیز قلیایی در سلولز

سپاسگذاری‌ها

نویسندگان از پروفیسور ماریا جواملو برای پیشنهادات بسیار ارزنده و تشویقات، انگ مارسیا ویلاریگوس برای حمایتشان، به‌خصوص در اندازه‌گیری‌های **FTIR** و **XRF** و پروفیسور آنا راموس برای یاری و فراهم‌آوری تجهیزات اندازه‌گیری‌های **DP** قدردانی به عمل می‌آورند.

- [10] V. Bukovský, Yellowing of newspaper after deacidification with methyl magnesium carbonate, *Restaurator* 18 (1997) 25–38.
- [11] A. Lienardy, P. Van Damme, Practical deacidification, *Restaurator* 11 (1990) 1–21.
- [12] H. Bansa, Aqueous deacidification—with calcium or with magnesium, *Restaurator* 19 (1998) 1–40.
- [13] P. Baglioni, L. Dei, R. Giorgi, C. Schettino, Basic suspensions: their preparation and use in processes for paper deacidification, International patent pending, PCT/EP02/00319, 2002.
- [14] M. Ambrosi, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto, P. Baglioni, Colloidal particles of Ca(OH)₂, *Properties Appl. Restauration Frescoes Langmuir* 18 (2001) 4251–4255.
- [15] J. Vives, J. Monmany, R. Guerra, Non-destructive method for alkaline reserve determination in paper, *Restaurator* 25 (2004) 47–67.
- [16] M. Cabral, *O livro de receitas da última freira de odivelas*, Verbo, Lisbon, 1999.
- [17] A. Barański, R. Dziembaj, A. Konieczna, A. Kowalski, J. Lagan, L. Proniewicz, Methodology of Kinetic Investigation of Cellulose Degradation, in: III Congress of Chemical Technology, Gliwice, Poland 5–8 October 2000, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej “TECHNOLOGIA CHEMICZNA NA PRZEŁOMIE WIEKÓW”, Gliwice, 2000, pp. 441–450.
- [18] P. Bégin, E. Kaminska, Thermal accelerated ageing test method development, *Restaurator* 23 (2002) 89–105.
- [19] TAPPI T 509 om-02—Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method).
- [20] J. Brandrup, E. Immergut, *Polymer Handbook*, third ed, Wiley Interscience, New York, 1970.
- [21] H. Kipton, J. Powell, M. Taylor, Interactions of Iron(II) and Iron(III) with gallic acid and its homologues: a potentiometric and spectrophotometric study, *Aust. J. Chem.* 35 (1982) 739–756.
- [22] P. Withmore, J. Bogaard, Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper, *Restaurator* 15 (1994) 26–45.
- [23] C. Krekel, The chemistry of historical iron gall inks, *Int. J. Forensic Documents Examiners* 5 (1999) 54–58.
- [24] V. Rouchon-Quillet, et al., The impact of gallic acid on iron gall ink corrosion, *Applied Physics A* 79 (2004) 389–392.
- [25] J. Neevel, Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks, *Restaurator* 16 (1995) 143–160.

- 1- *Journal of Cultural Heritage* 7, (2006), 264–272
- 2- S. Sequeira, C. Casanova, E.J. Caritas,* a Dep. de Conservação e Restauo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal
b Instituto de Investigação Científica Tropical, R. da Junqueira, 86-1° 1300-344 Lisboa, Portugal
c REQUIMTE/CQFB, Dep. de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Quinta da Torre, 2829-516 Caparica, Portugal

فهرست منابع

- [1] G. Banik, Ageing of Paper, ICCROM—Scientific Principles Course— Paper and Related Materials, ICCROM, Rome, 1996.
- [2] P. Calvini, A. Gorassini, The degrading action of iron and copper on paper—a FTIR-deconvolution analysis, *Restaurator* 23 (2002) 205–221.
- [3] S. Landi, *Textile Conservator’s Manual*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [4] M. Bicchieri, M. Monti, M. Antonelli, A new low-cost and complete restoration method: a simultaneous non-aqueous treatment of deacidification and reduction, *Proceedings of Thirrd International Conference on “Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in Mediterranean Basin”*, Servicio de Publicaciones de la Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Spain, 2001.
- [5] S. Cheradame, E. Rousset, Mass deacidification of paper and books—I, Study limitations gas phase process, *Restaurator* 24 (2003) 227–239.
- [6] S. Tse, Evaluating commercial mass deacidification processes, *CCI Newsl.* 15 (1995) 7–8.
- [7] R. Giorgi, L. Dei, M. Ceccato, C. Schettino, P. Baglioni, Nanotechnologies for conservation of cultural heritage, *Pap. Canvas Deacidification Langmuir* 18 (2002) 8198–8203.
- [8] P. Withmore, J. Bogaard, Effects of dilute calcium washing treatments on paper, *Journal of the American Institute of Conservation* 40 (2001) 105–123.
- [9] B. Reissland, Ink corrosion: aqueous and non-aqueous treatment of paper objects—state of the art, *Restaurator* 20 (1999) 167–180.