



بررسی مکانیسم واکنش تخریبی اکسیداسیون در کاغذهای تاریخی

مهرناز آزادی بویاغچی^{۱*}، مصطفی خواجه محمودی^۲، عباس عابد اصفهانی^۳

^۱ استادیار، عضو هیئت علمی دانشگاه هنر اصفهان

^۲ کارشناس ارشد مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی

^۳ دانشجوی دکترای رشته مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی - عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد واحد خوراسگان

(ارتباط با مسئول مکاتبات: Mehrnaz_Azadi@yahoo.com)

چکیده

مقاله حاضر ترجمه بخشی از کتاب کاغذ و آب (Paper and Water) به کوشش بانیک (Banik) و بروکل (Brückle) (۲۰۱۱) است که این بخش توسط ویس مور (Whitmore) نوشته شده است. در این مقاله فرایند تخریب واکنش اکسیداسیون در کاغذ به تفصیل بیان گردیده و نکات مبهم موجود در آن رفع شده است. هدف از این مقاله ارائه صحیح روند انجام واکنش اکسیداسیون و تخریب کاغذهای تاریخی و علت اصلی زرد شدگی آنها در طول سالیان متمادی است. بدنه اصلی مقاله، از کتاب ذکر شده مشتق گردیده است. واکنش اکسیداسیون در ابتدا نیازمند یک مولکول واکنشی یا اکسیدانت است که به طرق مختلفی ایجاد می شود. در ادامه این مولکول به وسیله فرایند رادیکالی سبب حذف هیدروژن از زنجیره سلولز می شود. این واکنش های رادیکالی آن قدر ادامه می یابد تا ترکیبات جدیدی حاصل می شوند که خواص متفاوتی نسبت به ساختار اصلی کاغذ و سلولز دارند. در پایان ترکیبات کربونیل به وجود آمده، که در اکسید بیشتر تبدیل به کربوکسیلیک اسید می شوند، فرایند اسیدی شدن کاغذ را شدت می بخشد و می توانند کاتالیزورهایی برای هیدرولیز شوند.

واژگان کلیدی: کاغذ، اکسیداسیون، تغییر رنگ، تخریب سلولز.



Study of Destructive Oxidation Reaction Mechanism in Historical Papers

Mehrnaz Azadi Boyagchi¹, Mostafa Khaje-Mahmoodi², Abbas Abed-Esfahani³

¹*Assistance professor in conservation, Art University of Isfahan. IRAN

² PhD Candidate in Conservation and Restoration- Art University of Isfahan. IRAN

³ PhD Candidate in Conservation and Restoration- Art University of Isfahan. IRAN

(Correspond Author: E-mail: Mehrnaz_Azadi@yahoo.com)

Abstract

This article is a translation of a part of "Paper and Water" book written by Gerhard Banik and Brukle Irene (2011) which this part has been written by Paul M. Whitmore. This article details the process of destruction of the oxidation reaction in paper and solves the ambiguous points about it. The purpose of this document is to explain the oxidation reaction process, the destruction of historic papers and the main cause of yellowing over the years. The main body of the paper is derived from the mentioned book.

The oxidation reaction requires a reactional molecule or an oxidant which could be created in different ways. Then the molecule removes hydrogen from cellulose chains by a radical process. The radical reaction continues until creating new compounds such as carbonyl compounds which have different properties from the original structure of the paper and cellulose. carbonyl compounds, mostly leads to create carboxylic acid from oxidation, will accelerate the paper acidification process and can be catalysts for hydrolysis process.

Keywords: paper, oxidation, discoloration, degradation of cellulose.

۱- مقدمه

واکنش‌های تخریبی انجام گرفته در کاغذهای تاریخی، تعداد محدود و انگشت شماری هستند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به هیدرولیز، اکسیداسیون و صدمات فتو شیمیایی اشاره داشت. هرچند اکسیداسیون به طور کلی به‌عنوان فرایند رادیکالی تخریبی شناخته شده است، شاید دو واکنش دیگر از لحاظ فرایند انجام واکنش، پروسه‌ی تخریب و محصولات نهایی واکنش، شناخته شده تر از اکسیداسیون باشند. از آنجا که برای حفاظت و صیانت از یک میراث تاریخی، لازم است تمامی ساختار مورد مطالعه به بهترین شکل شناسایی گشته تا بتوان به بهترین نحو ممکن عملیات صیانت از آن انجام گیرد، در طی واکنش‌های تخریبی انجام گرفته در کاغذهای تاریخی، مواد و ترکیبات جدیدی به وجود می‌آید که اگر ساختار آن‌ها به درستی شناخته شود، امکان حذف و پاکسازی این ترکیبات از ساختار کاغذ تاریخی به‌وجود می‌آید. امید است این مقاله بتواند قدمی، هر چند کوچک، در مسیر حفظ و نگهداری این نسخ ارزشمند تاریخی بردارد.

۲- پیشینه تحقیق

موسکا کونته و همکاران (Mosca Conte 2012) در مقاله‌ای تحت عنوان "نقش اکسیداسیون سلولز در زردشدگی کاغذهای تاریخی" به بررسی نقش اکسیداسیون سلولز در برخی از کاغذهای متعلق به قرن ۱۵ میلادی پرداخته و پس از بررسی ساختاری نمونه‌های تاریخی اقدام به نمونه‌سازی از روی آن‌ها و پیرسازی نمونه‌ها می‌کنند. در ادامه هم از نمونه‌های تاریخی و هم از نمونه‌های ساخته شده و پیرسازی شده به صورت مصنوعی، با استفاده از محاسبات نظری روشی به نام initio-AB که بر اساس نظریه تابعی چگالی وابسته به زمان تفسیر شده است غلظت کروموفورهایی که باعث تغییر رنگ شده‌اند را اندازه‌گیری می‌کنند. آن‌ها معتقدند مجموع کروموفورهای ثانویه بعد از پیرسازی اثر، به شدت وابسته به شرایط زیست‌محیطی است که شی در طول عمر خود در معرض آن قرار داشته است. گرهارد بانیک و ارنی بروکل (Gerhard Banik, Irene Brukle 2011) به بررسی اجمالی برخی مکانیسم‌های زردشدگی کاغذ مانند زرد شدگی کاغذهایی که علت اصلی آن حضور لیگنین است و برخی دیگر که اکسیداسیون و هیدرولیز سلولز و پیشروی فرایند آن باعث ایجاد ترکیبات جاذب نور می‌شوند و برخی لکه‌ها مانند Foxing و Mat burn پرداخته‌اند.

۳- روش تحقیق و بحث

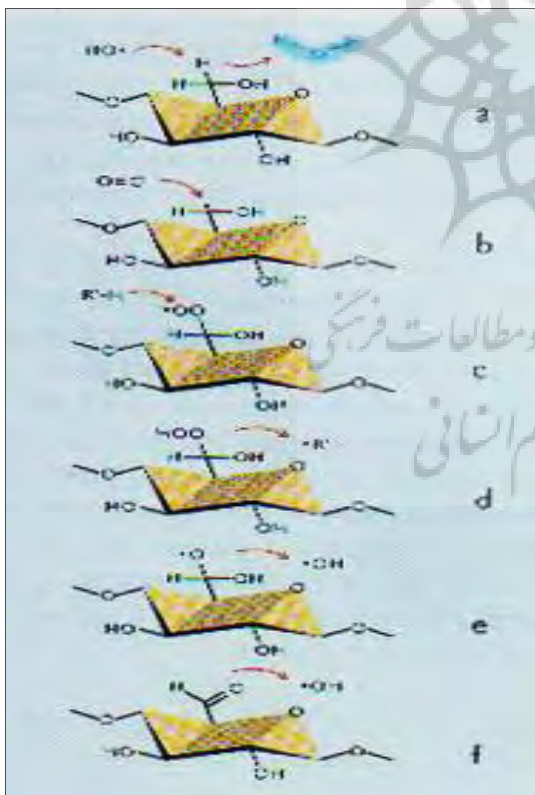
مقاله حاضر ترجمه بخشی از کتاب کاغذ و آب است که بخش مربوط به مقاله حاضر توسط ویس مور (Whitmore) در کتاب مذکور نوشته شده است. اکسیداسیون واکنش تخریبی است که می‌تواند منجر به شکست زنجیره‌ی سلولز در کاغذ شود. برای یک کاغذ سلولزی خالص، واکنش اکسیداسیون بسیار آرام انجام می‌شود. اما در برخی شرایط می‌تواند بسیار قابل توجه باشد. تحت شرایط زیر اکسیداسیون کاغذ تسریع می‌شود:

- در فرایند سفیدکاری در معرض عوامل اکسیدکننده قرار گرفته باشد.

- در طی فرایند درمان و یا نمایش در معرض نور خیلی شدید به‌ویژه حاوی طول موج‌های ماوراءبنفش قرار گرفته باشد.
 - حاوی برخی ناخالصی‌های فلزی مانند آهن یا مس یا مرکب‌های حاوی آهن مانند مرکب آهنی مازویی یا رنگدانه‌های حاوی مس مانند استات مس باشد.
 - در معرض آلودگی‌های اکسیدکننده هوا از جمله گازهای آزاد شده توسط مواد تخریب‌شده‌ی بکار رفته برای ویتترین و نمایش قرار گرفته باشد (Whitmore 2011, 228).
- در مواد آلی مانند سلولز، تغییر بار الکتریکی، آن‌گونه که در اکسیداسیون فلز آهن به اکسید آهن رخ می‌دهد، دیده نمی‌شود. بلکه اکسیداسیون یک هیدروکربن در یک ترکیبی که شامل اتم‌های اکسیژن در ساختارش است، به‌ویژه در شکل گروه‌های کربوکسیل (آلدهیدها و کتون‌ها) و اسیدهای کربوکسیلیک توصیف شده است. در مورد سلولز، واکنش اکسیداسیون عمدتاً گروه‌های کربونیل^۱ را از گروه‌های کربوکسیل^۲ در واحدهای گلوکز تشکیل می‌دهد. کربونیل‌ها ممکن است سپس در اکسید بیشتر به کربوکسیلیک اسید تبدیل شوند. اکسیداسیون همچنین می‌تواند در پایان زنجیره‌ی سلولزی رخ دهد، جایی که گروه آلدهید در کربن-۱ تبدیل به کربوکسیلیک اسید شده است. مکانیسم دقیق واکنش اکسیداسیون در سلولز مانند مراحل هیدرولیز به خوبی مشخص نیست، اما ترتیب کلی به‌طور قابل قبولی واضح است. اکسیداسیون ترکیبات آلی شامل یک شیمی رادیکالی است که به‌وسیله شکست پیوندها، در مسیری که هر قطعه (رادیکال)، یکی از دو الکترونی که سازنده پیوند اصلی است را در اختیار دارد، ادامه پیدا می‌کند. رادیکال‌های آزاد، مولکول‌هایی هستند که آخرین لایه‌ی الکترونی آن‌ها تکمیل نبوده و به همین دلیل به لحاظ شیمیایی فعال‌تر از دیگر مولکول‌ها می‌باشند. مرحله اول اکسیداسیون سلولز، حذف یک یون هیدروژن از یکی از کربن‌های سازنده واحد گلوکز سلولز است. مولکول واکنشی که این اتم هیدروژن را جدا می‌کند، اکسیدانت^۳ یا عامل اکسیدکننده نامیده می‌شود. این مولکول می‌تواند یک ناخالصی که به‌واسطه جذب نور فعال شده باشد، کلری شامل انواع رادیکال، تولید شده در درمان سفیدکاری کلری باشد، یا یک رادیکال هیدروکسیل تولید شده از سفیدکننده‌ی پروکسیدی و یا یون‌های آهن (II) باشد. در رایج‌ترین موارد پیری کاغذ، در فرایندهای اکسیداسیون مختلف، به نظر می‌رسد تفاوت فقط در جزئیات مرحله اول است که آن عاملی است که اتم هیدروژن را از یکی از اتم‌های کربن در سلولز برمی‌دارد. مراحل شیمیایی بعدی در ایجاد محصولات کربونیل و کربوکسیل از طریق واکنش‌های رادیکالی، در شرایط اکسیداسیون گوناگون شباهت بسیار زیادی به یکدیگر دارند. پس از آنکه اتم هیدروژن برداشته شد، یک رادیکال کربن با الکترون ناپیوندی تک باقی مانده است، در حقیقت نیمی از جفت الکترون اصلی که پیوند کربن-هیدروژن را ساخته بود. واحد گلوکز شامل رادیکال کربن می‌تواند با اکسیژن واکنش دهد و تشکیل یک پروکسید یا هیدروکسیدی را دهد که می‌تواند مکرراً بشکند و به شکل محصولات دیگر بازسازی شود. مرحله نهایی در سلسله واکنش‌های اکسیداسیون، معمولاً واکنش ۲ تا از این کربن‌ها یا رادیکال‌های اکسیژن در تشکیل یک پیوند است، که با نام مرحله پایانی که واکنش اکسیداسیون متوقف می‌شود، نامیده می‌شود.
- یک مثال معمولی از اکسیداسیون سلولز، ایجاد یک گروه آلدهیدی با ۶ کربن است (شکل ۱). توالی واکنش با ربایش یکی از دو اتم هیدروژن توسط اکسیدانت شروع می‌شود، در این مورد به‌عنوان یک رادیکال

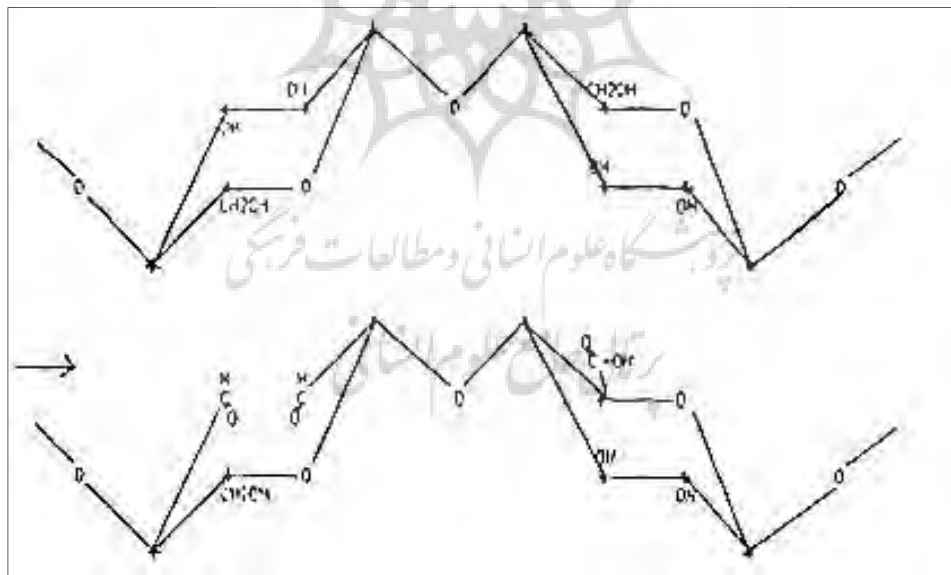
بررسی مکانیسم واکنش تخریبی اکسیداسیون در کاغذهای تاریخی

هیدروکسیل (OH) نشان داده شده است. واکنش رادیکال کربن با اکسیژن محیط، یک رادیکال پروکسید ایجاد می‌کند که در ادامه یک اتم هیدروژن از مولکول دیگر جدا می‌کند تا یک هیدروپروکسید شکل گیرد (ROOH). تجزیه هیدروپروکسیدها به دیگر رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد، به‌ویژه در حضور کاتالیزورهایی مانند یون‌های آهن و مس، به شکل‌گیری احتمالی آلدهیدها منجر می‌شود. تشکیل پی در پی رادیکال‌ها در این مراحل واکنش، سبب رخ دادن دیگر توالی‌های اکسیداسیون بر روی دیگر مولکول‌های سلولز می‌شود. به همین دلیل واکنش‌های اکسیداسیون اغلب واکنش‌های رادیکالی زنجیره نامیده می‌شوند. پس از شروع شیمی اکسیداسیون، بسیاری از دیگر چرخه‌های واکنش اکسیداسیون از رادیکال‌های تولید شده به‌وجود می‌آیند. در واکنش‌های اکسیداسیون اتفاق افتاده در کاغذهای قدیمی، معمولاً گروه‌های کربونیل و کربوکسیلیک اسید شکل می‌گیرند و وقتی حمله اکسیدی اولیه در کربن‌های ۱ و ۴ در هر دو طرف پیوند اکسیژنی در زنجیره اتفاق افتد، زنجیره‌های سلولز می‌شکنند. در واکنش‌های هیدرولیز، آب نقش واکنش‌دهنده، محیط واکنش و پلاستی سایزر را برای مولکول‌های سلولز در ناحیه آمورف بازی می‌کند. در واکنش‌های اکسیداسیون آب نقش حیاتی مشابهی را بازی می‌کند، اگرچه معمولاً به عنوان واکنش‌دهنده نیست. آب سیال واسطه‌ی جابه‌جایی اکسیدانت‌ها، یون‌های فلزی کاتالیزور محلول و رادیکال‌ها می‌شود. جابه‌جایی زنجیره‌ی سلولز، همچنین توسط رفتار پلاستی سایزر آب در ناحیه‌ی آمورف، تسهیل می‌شود و این جابه‌جایی زنجیره، برای اینکه شکست زنجیره رخ دهد، لازم است.



شکل ۱: اکسیداسیون سلولز، که در آن حمله‌ی درونی به کربن ۶ یک گروه آلدهید می‌سازد. A: یک هیدروژن به‌وسیله‌ی رادیکال هیدروکسیل از کربن ۶ جدا شده است. B: رادیکال ساخته شده در کربن ۶ یک هیدروژن مولکولی از هوا می‌گیرد. C: شکل‌گیری یک رادیکال پروکسید (cell-OO•). D: رادیکال پروکسید یک اتم هیدروژن را از دیگر مولکول آلی مجاور خود می‌رباید و یک هیدروپروکسید شکل می‌گیرد (cell-OOH). E: هیدروپروکسید تجزیه می‌شود، یک رادیکال هیدروژن آزاد می‌شود. F: در مکانیسم‌های نقطه شروع (A) درگیر می‌شود و منجر به شکل-گیری یک گروه آلدهیدی (cell-CHO) در کربن ۶ می‌شود (Whitmore 2011, 230).

برای واکنش‌های اکسیداسیون، سلولز خودش یک نوع واسطه‌ی واکنش است، حمل رادیکال‌هایی که با زنجیره‌های سلولزی دیگر واکنش خواهند داد. رفتار پلاستی سائزری آب، به زنجیره‌های سلولز برای جابه‌جایی و واکنش با مکان‌هایی بر روی دیگر زنجیره‌های سلولز، اجازه خواهد داد و این جابه‌جایی نیز به رادیکال‌ها برای واکنش احتمالی با یکدیگر و خاتمه یافتن چرخه‌ی اکسیداسیون اجازه می‌دهد. برای واکنش‌هایی که شامل واکنش‌دهنده‌های فاز گازی هستند، مانند آن‌هایی که در طی قرارگیری در معرض نور یا آلودگی هوا اتفاق می‌افتند، آب می‌تواند نقشی را در جابه‌جایی اکسیژن یا آلودگی‌ها به درون الیاف بازی کند. مانند هیدرولیز، اکسیداسیون سلولز نیز اغلب پروسه‌ی تخریب تصادفی نامیده می‌شود. اکسیداسیون می‌تواند در یک حلقه‌ی گلوکز در طول زنجیره‌ی سلولز در ناحیه‌ی آمورف اتفاق افتد. جدایش اولیه‌ی هیدروژن می‌تواند از هر یک از ۶ اتم کربن گلوکز اتفاق بیافتد. تفاوت شیمیایی اندکی در میان اتم‌ها وجود دارد که سبب سریع‌تر واکنش دادن برخی نسبت به دیگران می‌شود، تنها قرارگیری بیشتر اتم‌های کربن در معرض حمله به وسیله‌ی یک اکسیدانت، سبب تکرار بیشتر اکسیداسیون در این نواحی می‌شود. در حدود یک سوم واکنش‌های اکسیداسیون منجر به شکست زنجیره می‌شوند، پس دو کربن از ۶ کربن حلقه، کربن‌های ۱ و ۴، مجاور یک پیوند می‌شوند و حمله می‌تواند منجر به شکست زنجیره شود. در حقیقت، آزمایش‌هایی که نسبت کربونیل‌ها، کربوکسیل‌ها و شکست زنجیره را اندازه‌گیری کردند، نشان می‌دهد به طور میانگین در حدود یک سوم واکنش‌های اکسیداسیون منجر به شکست زنجیره‌ی سلولز و احتمالاً یک آلدید جدید پایانی زنجیره، می‌شود (Whitmore 2011, 224).



شکل ۲- اکسیداسیون سلولز (ناردی و وان دم، ۱۳۷۶: ۷۶).

شکست زنجیره‌ی سلولز که در طی فرایند اکسیداسیون رخ می‌دهد قطعاً مستقیم‌ترین نتیجه اکسایش پیری است. تولید آسیب‌های آشکاری که به عنوان خوردگی کاغذ نامیده می‌شود، تخریب موضعی سلولز به وسیله‌ی مرکب‌های حاوی آهن و مس، رنگدانه‌ها و ناخالصی‌ها است. اکسیداسیون سلولز همچنین دومین تأثیر را بر افزایش سرعت رخ دادن هیدرولیز در سلولز دارد. یک دلیل برای این امر این است که

اکسیداسیون اسیدهای کربوکسیلیک را به وجود می آورد که می توانند کاتالیزورهایی برای هیدرولیز شوند. به علاوه، گروه‌های اکسیدی تولید شده در طول زنجیره‌ی سلولز خصوصاً کربونیل‌ها، تمایل دارند واکنش‌های هیدرولیزی سریع‌تری در این نواحی رخ دهد. مکانیسم این امر ناشناخته است، اما اکسیداسیون می تواند گلوکز را تغییر دهد، یا گروه‌های اکسیدی می توانند یون‌های هیدروژن و یا پیوندهای ضعیف را بر روی پیوند اکسیژنی تثبیت کنند. در هر صورت، شدت هیدرولیز بیشتری در کاغذهایی که اکسیدی شده‌اند مشخص شده است. اکسیداسیون علاوه بر سریع‌تر کردن واکنش‌های هیدرولیزی، منجر به حساسیت بیشتر نسبت به آسیب در شرایط قلیایی و گرایش بیشتر نسبت به تغییر رنگ، می شود (Whitmore 2011, 224).

۴- نتیجه گیری

واکنش اکسیداسیون در کاغذهای تاریخی، یک واکنش رادیکالی است که با فعال شدن ذره‌ای به نام مولکول واکنشی یا اکسیدانت آغاز می شود. اکسیدانت می تواند یک ناخالصی که به واسطه جذب نور فعال شده است، باشد، کلری شامل انواع رادیکال، تولید شده در درمان سفیدکاری کلری باشد، یا یک رادیکال هیدروکسیل تولید شده از سفیدکننده‌ی پروکسیدی و یا یون‌های آهن (II) باشد. در مرحله‌ی اول، اکسیدانت با ربایش یک هیدروژن از یکی از کربن‌های واحد گلوکز سلولز یک فرایند زنجیره‌ای را آغاز می کند که در آن واحد گلوکز شامل رادیکال کربن، می تواند با اکسیژن واکنش دهد و تشکیل یک پروکسید یا هیدروکسید را دهد که می تواند مکرراً بشکند و در فرم محصولات دیگر بازسازی شوند. پس از شروع شیمی اکسیداسیون، بسیاری از دیگر چرخه‌های واکنش اکسیداسیون، از رادیکال‌های تولید شده به وجود می آیند. در واکنش‌های اکسیداسیون اتفاق افتاده در کاغذهای قدیمی، گروه‌های کربونیل و کربوکسیلیک اسید معمولاً شکل می گیرند و وقتی حمله اکسیدی اولیه در کربن‌های ۱ و ۴ در هر دو طرف پیوند اکسیژنی در زنجیره اتفاق افتد، زنجیره‌های سلولز می شکنند. علاوه بر موارد گفته شده، اکسیداسیون همچنین در سریع‌تر کردن واکنش‌های هیدرولیزی، حساسیت بیشتر کاغذ نسبت به شرایط قلیایی و گرایش بیشتر نسبت به تغییر رنگ، نقش دارد.

پی‌نوشت‌ها

¹ Carbonyl

² Oxidant

منابع

لیه ناردی، آن، و وان دم، فیلیپ. (۱۳۷۹). *راهنمای حفاظت، نگهداری و مرمت کاغذ*. چاپ دوم، ترجمه ابوالحسن سرو مقدم، نشر بنیاد پژوهش‌های آستان قدس رضوی.

Whitmore, Paul M. (2011). Paper aging and the influence of water. In Banik, G., Brückle, I., Daniels, V. *Paper and water: A guide for conservators* (pp. 221-224). Oxford: Butterworth-Heinemann.

Conte, A. M., Pulci, O., Knapik, A., Bagniuik, J., Del Sole, R., Lojewska, J., & Missori, M. (2012). Role of cellulose oxidation in the yellowing of ancient paper. *Physical review letters*, 108(15), 158301.

