



شیمی حفاظت کاغذ: زرد شدن و رنگ‌بری حفاظتی

نویسنده: هنری ای. کارتر

*برگردان: مهدی قربانی

*کارشناس ارشد حفاظت و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی

Email: Ghorbanymahdi@gmail.com

چکیده

تغییر رنگ کاغذها منتج از فرآیند پیری (طبیعی)، همواره موضوع بسیار مورد علاقه برای انجمن‌های کتابخانه و آرشیوها و نیز صنعت کاغذسازی (به منظور توسعه و بهینه‌سازی خمیرهای مکانیکی) بوده است. زرد شدن کاغذها، ناشی از پیرشدن (کهنگی) را می‌توان به حضور ساختارهای رنگ‌ساز مربوط به برخی از محصولات منتج از تخریب شیمیایی ترکیبات کاغذ نسبت داد. مطالعه‌ی حاضر، ترکیبات رنگ‌ساز مربوط به مولکول‌های سلولز، همی سلولز و لیگنین را به صورت تفکیک شده، مورد بررسی قرار می‌دهد. همچنین، فرآیند اکسیداسیون نوری کاغذهای لیگنین دار (غنی از لیگنین) و از طرفی، مکانیسم زردشدن مبتنی بر نور را مورد بحث قرار داده است. این مقاله قصد دارد این موضوع را به واسطه‌ی توصیف قواعد کلی و اساسی در موضوع رنگ‌بری حفاظتی (شامل کاغذهای درمان شده‌ی شیمیایی، به منظور حذف عوامل و تغییرات رنگی و یا لکه‌های رنگی ناخواسته و نامطلوب) تشریح نماید. موضوع شستشوی کاغذها و استفاده از اکسیدکننده‌ها و رنگ‌برها (سفیدکننده‌ها) و از طرفی، رنگ‌برهای اکسیدکننده شامل پرکسید هیدروژن، هیپوکلریت قلیایی، دی اکسید کلرین و نور خورشید نیز ارائه و مورد ارزیابی قرار گرفته و سرانجام در تعریف عوامل رنگ‌بر کاهشی (کاهش‌دهنده)، بر روی دیتیونیت‌ها و بروهیدریدها متمرکز شده است.

کلیدواژه‌ها: حفاظت، شیمی کاغذ، زرد شدن، رنگ‌بری، رنگ‌ساز، پیری (کهنگی).

۱- مقدمه

زرد شدن کاغذ اغلب به عنوان یکی از معیارها و نشانه‌های اولیه‌ی حاصل از فرآیند پیری و زوال محسوب می‌گردد. متناسب با ماهیت ساختاری کاغذها و شرایط نگهداری در مخزن، احتمال تغییر رنگ به زردی تا متمایل به قهوه‌ای سوخته شدن و نیز شکننده شدن کاغذها در مراحل پیری طبیعی، کاملاً محتمل است. ایجاد تغییرات رنگی، به دلیل حضور محصولات ناشی از تخریب شیمیایی ساختار کاغذ و متقابلاً تشکیل مولکول‌های رنگ‌ساز^۱ است (1, 2). در حالی که به نظر نمی‌رسد بین دو مقوله‌ی زردشدگی و از دست رفتن مقاومت مکانیکی کاغذها وابستگی مستقیمی وجود داشته باشد (3-7)؛ در مجموع تغییر رنگ در کاغذ، نتیجه‌ای نامطلوب محسوب می‌شود. با توسعه و پیدایش شرایط جدید در تولید خمیرهای کاغذ به روش مکانیکی (8)، زوال ناشی از واکنش‌های فوتوشیمیایی بخصوص در کاغذهای غنی‌تر از ماده‌ی لیگنین نیز بیشتر مطرح است؛ مانند کاغذهای روزنامه. در این پژوهش با دو رویکرد شناسایی و شناخت رنگ‌سازهای تشکیل شونده‌ی ناشی از تأثیرات فوتوشیمیایی نور بر روی کاغذ و نیز امکان استفاده از مواد شیمیایی برای مهار کردن این مکانیسم از زوال شیمیایی آشنا خواهید شد (9-15).

برای یک حفاظت‌گر کاغذ طبیعت ذاتی در زرد شدن کاغذها از دو مقوله اهمیت پیدا می‌کند؛ ابتدا به لحاظ ابعاد زیباشناختی که ظاهر کاغذ به مراتب در حال تغییر خواهد بود و دوم اینکه روند تغییرات شیمیایی آن و در مقابل مسأله‌ی حفاظت از این موضوع اهمیت بسزایی یافته است. درک صحیح از انواع مولکول‌های رنگ‌سازی که مسئول تغییر رنگ ساختار فیزیکی کاغذها هستند نیز باعث خواهند شد که حفاظت‌گران به مسأله‌ی مهار نمودن این نوع آسیب^۲ (زیباشناختی) و انتخاب هوشمندانه‌ی روش‌ها و مواد (سفیدکننده‌ها) برای درمان این وضعیت کاغذها (مصنوعات و آثار کاغذی فرهنگی و تاریخی) نیز عمیق‌تر و دقیق‌تر برخورد نمایند. بسیاری از روش‌های رنگ‌بری کاغذهای زرد شده نزد حفاظت‌گران در دسترس و شناخته شده است و در واقع رنگ‌بری به عنوان بخشی از حفاظت آثار کاغذی نیز جایگاه و عرصه‌ی مهم پژوهشی یافته است (16). این پژوهش به علل زرد شدن کاغذها و سپس پیرامون روش‌های درمان آن یعنی رنگ‌بری (سفید کردن) حفاظتی بحث خواهد نمود.

۲- زرد شدن کاغذ

ساختار شیمیایی کاغذها به صورت کلی شامل سلولز، همی سلولز، لیگنین، مواد اضافی و استخراجی موجود در خمیر چوب، مواد افزودنی، چسب‌ها، عوامل آهاردهی، نشاسته، پرکننده‌ها و نیز رنگ‌ها هستند. به عنوان یک نتیجه‌ی شیمیایی از اکسایش حاصل از این عوامل پیش‌فرض، رنگ حاصل از محصولات تخریب رنگی می‌توانند منتج شده از حضور گروه‌های کربونیل $C=O$ و پیوندهای دوگانه‌ی $C-C$ باشند (2, 16, 17). اکسایش، حاصل از عوامل محیطی مانند نور، گرما و رطوبت، حضور کاتیون‌های Fe^{+3} و Cu^{+2} و همچنین گازهای آلاینده‌ای چون SO_2 و NO_2 است (1)؛ که در مجموع میزان تغییرات رنگی به زردی نیز بستگی به میزان حضور چنین ترکیباتی در ساختار آن کاغذها دارد. به

عنوان مثال خمیرهای کاغذ با بازده بالا، دارای میزان لیگنین و همی سلولز به مراتب بیشتر بوده که در نتیجه سرعت زرد شدن آن کاغذهای تولیدی را فزونی خواهد داد. تغییرات رنگی در کاغذها از طریق اکسایش یا فوتواکسایش آغاز می‌شود، فرایندی که اکسایش به دنبال جذب توآمان انرژی‌های نوری توسط رنگ‌سازهای موجود در ترکیبات کاغذ رخ می‌دهد (16)؛ لذا تداوم فرآیند اکسایش و یا فوتواکسایش، گروه‌های عملکردی جدیدی را به عنوان مناطق ساختاری مناسب برای جذب اثرات نوری به مراتب بیشتر که موجب زردی بیشتر در ساختار کاغذها می‌شوند نیز فراهم و تولید می‌کند (1). طبیعت و ماهیت رنگ‌سازها در ترکیبات فوتواکسیده شده‌ی کاغذها به طور خلاصه در بخش‌های زیر بحث می‌شوند.

۳- رنگ‌سازهای سلولز

ساختار سلولز به عنوان یک پلیمر خطی طویل و متشکل از واحدهای کوچک‌تر و تکرارشونده‌ی انیدروسولویوز شناخته شده است (1, 18, 19). در طول فرآیند اکسایش و فوتواکسایش، گروه‌های کربونیل و کربوکسیلیک از گروه‌های هیدروکسیل موجود در واحدهای انیدروگلوکوزی حاصل می‌شوند (16, 17, 20, 21). تشکیل دو گروه آلدهید و کتون در اتم‌های کربن ۲ و ۳ از واحدهای انیدروگلوکوزی حاصل از پیری هستند که به عنوان مولکول‌های رنگ‌ساز نیز ساختار سلولزی کاغذها را زرد می‌کنند (16, 17).

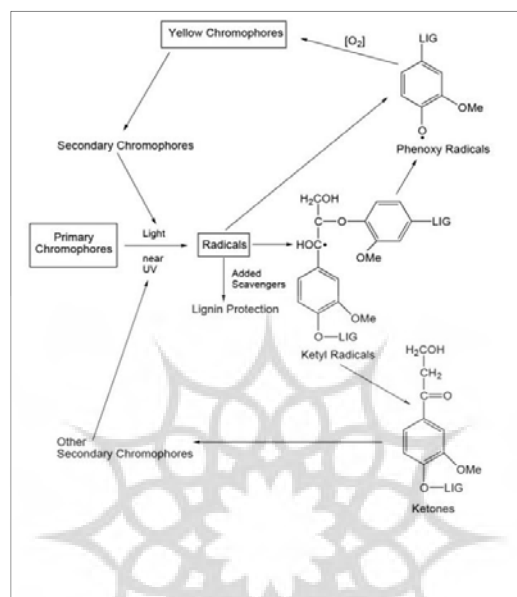
۴- رنگ‌سازهای همی سلولز

همی سلولزها شامل آمیزه‌ای از پلی‌ساکاریدهایی با زنجیره‌های جانبی کوتاه و با درجه پلیمریزاسیون کمتر از مولکول سلولز هستند (2). اکسایش معمولاً در این بخش از ساختارهای سلولزی کاغذها، نسبت به مولکول‌های سلولزی سریع‌تر و به سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد لذا کاغذهایی که منابع غنی‌تری از حضور همی سلولز را شامل باشد نیز به مراتب درجه‌ی زرد شونده‌ی بیشتری را متحمل خواهند شد (16). با اکسید شدن همی سلولزها، حضور گروه‌های آلدهیدی در اتم‌های کربن-۲ و کربن-۳ از واحدهای انیدروگلوکوزی منتج شده از فرآیند این اکسایش به عنوان مولکول‌های رنگ‌ساز در زرد شدن کاغذها ایفای نقش می‌کنند (16, 17).

۵- رنگ‌سازهای لیگنین

ساختار لیگنین، پیش از این در سایر منابع نیز توصیف شده است (18, 23). لیگنین به عنوان یک مولکول پلیمری آروماتیک و بسیار پیچیده متشکل از واحدهای فنیل پروپان عمدتاً استخلاف شده از طریق پیوندهای اتری و تا حدودی اما کمتر با پیوندهای کربن-کربن مطرح است (24). این مولکول پیچیده با حضور مولکول‌های رنگ‌ساز با پیوندهای مزدوج آروماتیک و حضور گروه‌های کربونیل که لذا در تعامل با اثرات فوتوشیمیایی نور در حضور اکسیژن، به عنوان عامل اصلی در زرد شدن نوری

کاغذهای مبتنی بر خمیرهای مکانیکی محسوب می‌شود. سهم زرد شدن ناشی از حضور مولکول‌های سلولز و همی سلولز به ترتیب بسیار کمتر از تأثیرات ناشی از حضور مولکول‌های لیگنین در کاغذها است (25)؛ از طرفی نیز شواهدی وجود دارد بر این حقیقت که حضور مولکول‌های لیگنین به عنوان عامل آنتی‌اکسیدانت و چتر محافظ در برابر جذب امواج UV و تشکیل رادیکال‌های آزاد در سلولز و همچنین جلوگیری کننده از اثرات مخرب فوتوشیمیایی بر روی مولکول‌های سلولز معرفی شده می‌شوند (26, 6).



شکل ۱: مکانیزم فرآیند تولید رنگسازها و تجزیه‌ی لیگنین، ناشی از فرآیند تخریب نوری در کاغذهای حاوی لیگنین. LIG: دنباله و مابقی ساختار مولکول لیگنین (Leary, G. J. J. Pulp Paper Sci. 1994, 20(6), J154-J160).

در اکسایش نوری مولکول‌های لیگنین، کتون‌های آروماتیک، کوئینون‌ها، آلدهیدها (مانند کانیفرآلدهید) و اسیدها به عنوان محصولات تخریب نوری در کاغذها مطرح می‌شوند (9). این در حالی است که مکانیسم زرد شدن ناشی از نور در کاغذهای حاوی لیگنین در طول سال‌های زیادی مورد مطالعات پژوهشی قرار گرفته است لذا در مطالعات جدیدتر نیز ترکیبات ساختاری در مولکول‌ها لیگنین برای مثال؛ ترکیب « α -guaiacoxyl acetoveratrone» نیز در تشکیل ترکیبات رنگ‌ساز و ادامه تخریب فوتواکسایشی لیگنین نقش بسزایی دارند (6, 9, 11, 27, 29). مکانیسم زرد شدن کاغذهای حاوی مولکول‌های لیگنین، به طور کلی در شکل ۱ نشان داده شده است؛ همچنین می‌توان این مکانیسم را به صورت خلاصه و به شرح زیر توصیف نمود (9, 6):

۱. رنگ‌سازهای اولیه مولکول لیگنین^۲، نورهای ماورای بنفش نزدیک (۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر) را جذب می‌کنند.

۲. جدایش برخی از پیوندهای اتری در مولکول‌های لیگنین ناشی از نور و تشکیل رادیکال‌های آزاد

۳. رادیکال‌های آزاد با سایر مولکول‌های لیگنین واکنش می‌دهند و تولید رادیکال‌های فنوکسی و کتیل می‌کنند.

۴. تجزیه‌ی بیشتر رادیکال‌های کتیل به رادیکال‌های فنوکسی و همچنین کتون‌ها که به عنوان رنگ‌سازهای ثانویه حضور دارند. رادیکال‌های فنوکسی با حضور و واکنش با اکسیژن موجود در اتمسفر، اکسید می‌شوند و به شکل ترکیبات کوئینون زرد رنگ و در قالب سایر رنگ‌سازهای ثانویه عمل می‌کنند.

۵. عوامل رنگ‌ساز ثانویه قادر هستند که نور بیشتری را جذب کنند و لذا در تخریب نوری هرچه بیشتر برای سایر مولکول‌های لیگنین شریک شده و در نتیجه افزایش میزان زرد شدن این نوع کاغذها را به همراه دارند.

۶. پژوهش حاضر پیرامون مسئله جلوگیری و ممانعت از زرد شدن کاغذها با پایه‌ی خمیرهای کاغذ پربازده‌ی مکانیکی (میزان تولید و عرضه‌ی بیشتر خمیر کاغذ با شرایط غنی از لیگنین) از طریق معرفی عوامل مهارکننده برای هر یک از مکانیسم‌های فوق در زرد شدن کاغذها نیز متمرکز است (8, 9, 12, 13, 15, 30-32). برای مثال؛ افزودن آنتی‌اکسیدانت‌هایی مانند اسید آسکوربیک و تیول‌ها عوامل بازدارنده در فرآیند زرد شدن کاغذها به واسطه‌ی مهار نمودن رادیکال‌های آزاد در ترکیب آن کاغذها محسوب می‌شوند. هر دو گروه اسید آسکوربیک و تیول‌ها از قبیل تیوگلیسرول $\text{HSCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ به سهولت قادرند که اکسیده شوند؛ اعتقاد بر این است که رادیکال‌های تنظیم شده در فرآیند زرد شدن نوری به عنوان هیدروژن‌های دهنده نیز درگیری و نقش دارند (9). به طور کلی، روش‌های بازدارنده‌ی مکانیسم زرد شدن کاغذها، بر اساس این موارد مطرح می‌شوند: اصلاح ترکیبات رنگ‌ساز اولیه در ساختار لیگنین با استفاده از عوامل سفیدکننده شیمیایی، اصلاح ساختار مولکول‌های لیگنین به منظور پیشگیری از تشکیل واسطه‌های مولکولی رادیکال آزاد و سرانجام نیز از میان بردن ساختارهای مولکولی زرد رنگ (رنگ‌سازها)، حاصل از حضور محصولات (مانند 0-کوئینون‌ها) به واسطه‌ی عوامل سفیدکننده است.

۶- سایر عوامل رنگ‌ساز موجود در کاغذ

در اینجا حضور کمپلکس‌های آلی-فلزی یا ترکیبات ارگانومتالیک (شامل فنوکسیدها با کاتیون‌های فلزی واسطه مانند Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cu^{+2} و Mn^{+2})، مواد استخراجی با ساختارهای پلی‌فنل غیرلیگنین، اسیدهای رزینی با پیوندهای دوگانه‌ی مزدوج، ترکیبات رنگ‌ساز حاصل از فعالیت میکروارگانیسم‌ها (به خصوص قارچ‌ها) بر روی سلولز و نیز رنگ‌سازهای مرتبط با سیستم تغییر رنگ موضعی و موسوم به «فاکسینگ» در کاغذها، مطرح هستند (16). همچنین لازم به ذکر است که سایر اجزای شیمیایی و متغیر موجود در کاغذها شامل رنگینه‌ها، پیگمانت‌ها (رنگدانه‌ها)، یون‌های فلزی و دیگر مواد افزودنی، قادرند که در قالب عوامل فتوسنتز کننده نیز با جذب کوانتومی نور و انتقال انرژی برانگیختگی آن به همراه اکسیژن رفتار کنند و در مقابل نیز اکسیژن و H_2O_2 (حاصل از

فعالیت O_2 و رطوبت)، به صورت فعال می‌تواند تا زنجیره‌های سلولزی را به ترکیبات مولکولی رنگ‌ساز، اکسیده کنند (33, 34).

۷- رنگ‌بری (سفید کردن) حفاظتی

رنگ‌بری شیمیایی نوعی اقدام درمانی به روش شیمیایی برای آثار کاغذی مانند کتب کمیاب، اسناد تاریخی، نقشه‌ها و سایر مواد آرشیوی به منظور حذف و از بین بردن تغییرات رنگی ناخواسته و لکه‌ها در این نوع آثار است. از طرفی هم کاربرد مواد شیمیایی سفیدکننده برای این آثار می‌تواند عامل مخرب محسوب شود؛ در هر حال استفاده از مواد سفیدکننده بایستی به عنوان آخرین راه‌حل برای حذف و تغییر ساختار ترکیبات رنگ‌سازی که عامل تغییر رنگ در کاغذها هستند نیز در نظر گرفته شوند. همچنین این امکان وجود دارد که مواد سفیدکننده بر روی جوهرهای رنگی نیز تأثیرات منفی و مخربی ایجاد نماید. لذا برای استفاده از روش‌های رنگ‌بری، مادامی که از شستشو با آب مقطر صرف نظر شده است نیز توصیه نمی‌شود.

۸- شستشوی کاغذ

شستشو با آب قلیایی شده به واسطه‌ی هیدروکسید کلسیم $Ca(OH)_2$ و تمرکز و ایجاد ذخیره‌ی قلیایی ناشی از حضور یون Ca^{+2} ، امکان اصلاح و حذف بخشی از تغییرات رنگی را به سهولت فراهم می‌سازد (35, 38). نتایج مطالعات با استفاده از ابزار کروماتوگرافی ژل تراوا نشان می‌دهند که با حذف یون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} بر اثر شستشوی کاغذها با آب دیونیزه شده (مقطر)، به تنهایی موجب تسریع و افزایش فرآیند تنزل و تخریب مصنوعات کاغذی خواهند شد (39, 40). کاربرد الکل (پس از بررسی تأثیرات آن بر روی جوهر و رنگ‌های موجود در اثر) به جهت افزایش میزان خواص تر شونده‌ی کاغذها، در شرایط شستشو پیشنهاد شده است (36). طبیعت و ماهیت نوع رنگ، خواص اسیدی و محلولیت در آب محصولات تخریب، بستگی به ترکیب ساختاری و نوع آن کاغذهای مورد درمان دارد. به طور خاص و برای مثال، کاغذهایی با محتوای غنی از لیگنین، با شستشو نیز محلول‌های رنگی قابل توجهی ایجاد می‌کند (37). از آنجا که فقط بخشی از مواد اسیدی قابل حل در آب، امکان خروج و حذف آن‌ها به روش شستشو وجود دارد نیز ضروری است که به دنبال آن، شرایط اسیدزدایی آبی با $Ca(OH)_2$ و $Mg(HCO_3)_2$ در نظر گرفته شوند (36, 41). میزان اثربخشی و جذب یون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} در ساختار کاغذهای مختلف که با محلول‌های $Ca(OH)_2$ ، $Ca(HCO_3)_2$ یا $Mg(HCO_3)_2$ شستشو داده شده‌اند از طریق روش‌های دستگاهی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند (42). نتایج نشان می‌دهند که افزایش میزان نفوذ و جذب یون‌های Ca^{+2} و Mg^{+2} ، به مراتب با افزایش حضور مقادیر لیگنین، pH و غلظت محلول و نیز با میزان اکسایش الیاف سلولزی در کاغذها، متناسب و مرتبط است.

۹- مقدمه‌ای بر شیمی رنگبری

کاربرد رنگبری شیمیایی زمانی جایز خواهد بود که فرآیند شستشو با آب مقطر نیز در کاهش میزان تغییرات رنگی (زردی) موجود در آن اثر کاغذی به حد کافی رضایت‌بخش نیست. روش‌های موجود برای رنگبری حفاظتی به طور مشخص شامل همان روش‌های رنگبری صنعتی که شیمی سفید کردن آن کاملاً مشخص و شناخته شده است (50, 43). از دیدگاه یک حفاظتگر، رنگبری حفاظتی شامل اصلاح ساختار ترکیبات رنگ‌ساز از طریق هر کدام از فرآیندهای اکسایش و یا کاهش، از بین بردن کامل این رنگ‌سازها و یا از بین بردن تأثیرات اکسوکرومی آنها است (16). ارزیابی میزان تأثیرگذاری یک فرآیند رنگبری (حفاظتی و یا صنعتی)، معمولاً به روش اندازه‌گیری کمیت تغییرات در بازتاب و روشنایی کاغذهای تیمار شده (نسبت به نمونه‌های شاهد) در طول موج‌های خاص (اغلب ۴۵۷ نانومتر) و از طریق انجام آزمون‌های دستگاهی ویژه برای رنگ‌سنجی نیز امکان‌پذیر است. از طرفی پس از انجام عمل رنگبری، میزان بازگشت‌پذیری تغییرات رنگی موسوم به روشنایی و تغییر رنگ، واجد اهمیت است و می‌تواند با ایجاد شرایط آسیب اکسایشی برای الیاف کاغذ نیز همراه و مرتبط باشد (51).

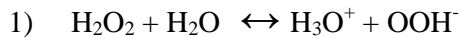
نکته‌ی بسیار مهم اینکه همواره پیش از هر اقدامی بایستی میزان خسارات احتمالی به الیاف سلولزی، مورد نظر حفاظتگر کاغذ قرار گرفته باشد. به طور کلی، سفیدکننده‌های اکسایش (اکسیدکننده) منجر به ایجاد برخی از شرایط اکسایش برای الیاف سلولزی می‌شوند. نتایج برخی آزمایش‌ها بر روی لینترهای پنبه سلولزی و تعدادی از سفیدکننده‌ها نشان می‌دهند که پراکسید هیدروژن تثبیت شده، کمترین خسارات تخریبی و شرایط تجزیه‌پذیر را برای الیاف سلولزی ایجاد می‌کند و این در حالی است که محلول‌های هیپوکلریت (با $\text{pH}=7$ و یا کمتر)، بیشترین آسیب را به همراه دارند (52). از طرفی سفیدکننده‌های کاهشی (کاهش‌دهنده) به ایجاد آسیب‌های کمتر بر روی سلولزها مشکوک هستند (51). مطالعات در زمینه رنگبری حفاظتی، فرآیندهای عملی و آزمون‌های تجربی با جزئیات نیز در منابع مختلف در دسترس است (56-51, 16). مقاله حاضر نیز بر روی شیمی مربوط به رنگبری کاغذ متمرکز است.

۹-۱- رنگ‌برهای اکسایشی

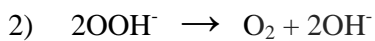
موارد زیادی از گذشته به عنوان سفیدکننده‌های اکسایشی برای امور حفاظتی همواره مورد نظر قرار گرفته است؛ از جمله دی‌اکسید کلر، هیپوکلرید کلسیم و سدیم، پرکسید هیدروژن، کلرآمین T، پرمنگنات پتاسیم، پرپورات سدیم، کلریت سدیم، نور (طبیعی و مصنوعی) هستند (56-53). در این مقاله تنها مواردی از سفیدکننده‌ها مطرح و بررسی می‌شوند که کاربرد معمول در حفاظت آثار کاغذی دارند؛ که شامل؛ پراکسید هیدروژن، هیپوکلریت قلیایی، دی‌اکسید کلر و نور.

۱) پراکسید هیدروژن / H_2O_2 (آب اکسیژنه): موفق‌ترین و مؤثرترین فرآیندهای رنگبری حفاظتی با استفاده از آب اکسیژنه در غلظت‌های ۰/۵-۳/۰ درصد و با pH در محدوده‌ی ۱۰-۸ مطرح

است (51). معیار تعیین غلظت و pH آب اکسیژنه به صورت حقیقی بستگی به طبیعت کاغذ مورد نظر دارد. مطالعات سینتیک اخیر (جنبشی شیمیایی) بر روی محلول‌های پراکسید هیدروژن قلیایی آبی نشان داده است که اکسیژن به صورت مجرد و رادیکال‌های آزاد شامل HO^\cdot ، HOO^\cdot و O^\cdot نیز در مکانیسم رنگبری نقش و دخالتی ندارند (57)؛ لذا در عوض نیز عامل اصلی در فرآیند شیمیایی رنگبری، ناشی از حضور فعال و تأثیر متقابل آنیون OOH^- حاصل از یونیزاسیون H_2O_2 است:



ثابت یونیزاسیون اسیدی برای پراکسید هیدروژن بسیار پایین است ($K_a = 2 \times 10^{-12}$)؛ در نتیجه محلول H_2O_2 به جهت افزایش غلظت آنیون OOH^- نیز بایستی به صورت قلیایی آماده‌سازی شود؛ در غیر این صورت هیچ اقدام رنگبری قابل ملاحظه‌ای به انجام نخواهد رسید (43). در عین حال pH این محلول نبایستی از ۱۱ بالاتر شود چرا که در این شرایط، آنیون پرهیدروکسیل یا OOH^- نیز مطابق با فرمول زیر تجزیه خواهد شد:

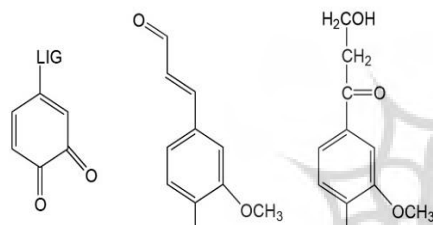


همان‌طور که تجزیه پراکسید توسط فلزات واسطه (بخصوص Fe^{+3} ، Mn^{+2} و Cu^{+2}) که ممکن است در کاغذ وجود داشته باشند نیز کاتالیز می‌شود؛ در این صورت سولفات منیزیم و سیلیکات سدیم به طور معمول به محلول رنگبری H_2O_2 اضافه می‌شوند؛ لذا با تولید یک ترکیب کلوئیدی $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و MgSiO_3 نیز کاتیون‌های فلزی مربوطه جذب این ترکیب می‌شوند (51، 43)؛ همچنین از طرفی هم حضور یون سیلیکات موجب تسهیل در نفوذ یون OOH^- در بین الیاف سلولزی کاغذ می‌شود. اگر محلول رنگبری فوق هم‌چنان به طور کامل تثبیت نشده است (به علت حضور زیاد فلزات واسطه)، کاربرد یک عامل کلیت‌ساز (تشکیل کمپلکس فلزی چند قسمتی یا چنددندانه‌ای) همچون EDTA به عنوان تیمار مکمل برای حذف و خارج‌سازی یون‌های باقی‌مانده ضروری است؛ و در نهایت برای دستیابی به یک pH مطلوب، یک سیستم بافر کننده در این شرایط بایستی افزوده شود. تخریب و آسیب‌پذیری برای سلولز، همی سلولز و لیگنین در شرایط رنگبری با پراکسید هیدروژن بسیار محدود و اندک است (51، 43). خاصیت بازگشت رنگی به واسطه این محلول آهسته و اما پیوسته است، در حالی که حتی برای کاغذهای غنی از لیگنین، پراکسید هیدروژن یا همان آب اکسیژنه ویژگی‌های بسیار مطلوب‌تری را نسبت به سفیدکننده‌های کلردار (مورد استفاده در واکنش‌های کلرزی برای لیگنین) نیز دارا است.

پراکسید هیدروژن یکی از معدود سفیدکننده‌هایی است که می‌تواند مورد استفاده برای کاغذهای غنی از لیگنین (مبتنی بر خمیر چوب) قرار بگیرد (51). مطالعات اخیر بر روی رنگبری کاغذهای خمیر پر بازدهی مکانیکی با H_2O_2 قلیایی نشان می‌دهد که رنگ‌سازهای مهم لیگنین (نمایش داده شده در شکل ۲) و موجود در کاغذ، در عمل رنگبری می‌شوند. به طور خاص، ترکیبات رنگ‌ساز مزدوج کوئینون و کانیفرآلدئید که در حالت عادی طول موج‌های بین ۳۶۰-۴۶۰ نانومتر را جذب می‌کند نیز تحت این تیمار و متقابلاً با اکسید شدن این رنگ‌سازها در شرایط

رنگبری، توان جذب طول موج‌ها به کمتر از ۳۰۰ نانومتر تغییر پیدا می‌کند (12). علاوه بر این، گروه‌های آروماتیک کربونیل به واسطه‌ی مقادیر زیادی از پراکسید هیدروژن قلیایی اکسیده می‌شوند. مطالعات پیشین بر روی کاغذهای لیگنین‌دار (غنی از لیگنین)، طرح‌های واکنشی را ارائه داده‌اند و نشان‌دهنده این هستند که به موجب اکسایش گروه‌های آلفاکربونیل و سیستم‌های مزدوج شده به واسطه‌ی واکنش با H_2O_2 نیز گروه‌های کربوکسیل تولید می‌شود (16). از آنجایی که رنگ‌سازهای ثانویه پس از تیمار با پراکسید هیدروژن، احتمال بازگشت به حالات اولیه‌ی تغییر رنگ در آن‌ها وجود دارد نیز متعاقب این تیمار، شرایط رنگبری با یک عامل کاهنده توصیه می‌شود (58, 16).

لازم به ذکر است که بازده مطلوب برای رنگبری متناسب با میزان pH و غلظت آنیون OOH^- نیز متغیر است. با توجه به غلظت و میزان pH محلول پراکسید هیدروژن، بایستی یک حد تعادل و تناسب بین این دو به جهت حذف ترکیبات رنگ‌ساز ناخواسته و از طرفی اجتناب از هرگونه تخریب شیمیایی در ساختار آثار کاغذی نیز تعریف نمود. برگس در



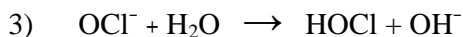
شکل ۲: رنگسازهای لیگنین که تصور می‌شود در زرد شدن کاغذهای لیگنین‌دار نیز مشارکت اصلی را ایفا می‌نمایند. A: اورتوکوئینون B: کانیفرآلدئید C: کتون آروماتیک LIG: دنباله و مابقی ساختار مولکول لیگنین.

مقاله‌ی خود توصیه می‌کند که ایجاد pH برابر با ۹ و غلظت ۱-۲ درصد برای H_2O_2 مناسب‌ترین وضعیت است و یک قاعده‌ی کلی برای اکثریت آثار کاغذی محسوب می‌شود (51).

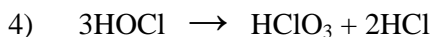
۲) هیپوکلریت قلیایی: محلول‌های سفیدکننده

قلیایی و آماده‌سازی شده با هر یک از $NaOCl$ یا $Ca(OCl)_2$ نیز بایستی به عنوان آخرین راهکار درمانی برای رنگبری کاغذهایی که به شدت رنگ‌دار شده (تغییرات رنگی) در نظر گرفته شود. در حالی که رنگبری با هیپوکلریت‌ها باعث از میان رفتن لکه‌های

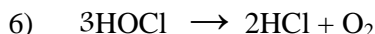
شدیدتر و غیر قابل اغماض مانند لکه‌های قارچ و فاکسینگ بسیار مؤثر است نیز از طرفی هم در جریان این روش رنگبری، تخریب ساختار سلولزی را به همراه خواهد داشت (56-51). واکنش بین هیپوکلریت‌ها و سلولز شامل اکسایش گروه‌های هیدروکسیل موجود بر روی واحدهای انیدروگلوکوز و با تولید گروه‌های آلدئید، کتون و یا کربوکسیل و همچنین از طرفی بریدگی پیوندهای ۱→۴ β گلیکوزیدی در زنجیره‌های سلولزی نیز است (53-16). برای جلوگیری از چنین آسیب‌هایی برای الیاف سلولزی کاغذ، نبایستی غلظت محلول هیپوکلریت به بیش از ۰/۵ درصد و مدت زمان رنگبری به بیش از ۵ دقیقه فراتر در نظر گرفته شوند (51). علاوه بر این، استفاده از محلول‌های هیپوکلریت برای رنگبری کردن کاغذهای لیگنین‌دار، به جهت تشکیل مشتقات زرد رنگ کلرولیگنین هرگز توصیه نمی‌شود. محلول هیپوکلریت سدیم بایستی به صورت قلیایی شده و در حدود $pH=9$ به جهت ممانعت از آبکافت (هیدرولیز) OCl^- و در مقابل نیز پیشگیری از تشکیل حالت ناپایدار $HOCl$ در نظر گرفته شود:



در محلول‌های اسیدی، فرم‌های HOCl و به صورت تجزیه‌شده‌ی آن به شرح زیر است:



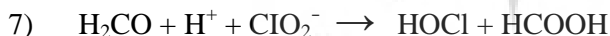
در حضور مقادیر اندکی از کاتیون‌های فلزی، HOCl می‌تواند به اکسیژن آزاد تجزیه شود:



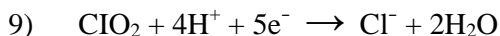
واضح است که اجزای فعال در سفیدکننده‌های هیپوکلریتی، به نسبت میزان pH نیز متغییر و متفاوت است (16, 50): در pH=2 جزء Cl₂ بر محلول غالب است؛ در pH=4-6 جزء HOCl و همچنین در pH < 9، تنها جزء فعال در محلول، OCl⁻ خواهد بود.

برای اکسایش سلولز در محلول‌های قلیایی، گروه‌های کربوکسیل که به سرعت خنثی می‌شوند نیز تولید می‌کند. برای محلول‌های خنثی یا اسیدی، گروه‌های کربونیل تولید می‌شوند که وجود این شرایط موجب مستعد شدن و بازگشت حالات رنگی برای کاغذ تیمار شده خواهد شد (51, 53, 59). برای به حداقل رساندن این بازگشت، فرآیند رنگ‌بری هیپوکلریتی باید به دنبال یک عامل کاهنده مانند NaBH₄ (سدیم تترا هیدروبورات) دنبال شود (58).

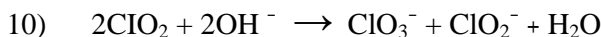
۳) دی اکسید کلر (ClO₂): از این به دو روش فاز گازی و محلول آبی (۰/۱-۰/۲٪) به عنوان عامل رنگ‌بری استفاده شده است. اغلب این توانایی را دارد که لکه‌های مستحکم‌تر را حذف کند (16, 51, 53-56). این ماده به صورت بدون هشدار انفجار بخصوص در فاز گازی نیز شناخته شده است که در هر صورت بایستی توسط حفاظتگر مربوطه جانب احتیاط کامل برای استفاده در نظر گرفته شود. یک روش نسبتاً بی‌خطر، آماده‌سازی ClO₂ به صورت درجا هست (51, 53, 56)؛ شامل واکنش میان کلریت سدیم و فرمالدهید به شرح زیر مطرح است:



برای اینکه در رنگ‌بری کاغذ pH کمتر از ۷ باقی بماند نیز نبایستی فرآیند اسیدزدایی هرگز قبل از آن انجام شود. همچنین محصولات حاصل از واکنش انجام شده و مطابق با معادله‌ی شماره‌ی ۷، pH محلول در قالب اسیدفرمیک تولید می‌شود؛ نتیجه‌ی افزایش اسیدیتته نیز موجب تشکیل ClO₂ مطابق با معادله‌ی شماره‌ی ۸ است. رفتار دی‌اکسید کلر در قالب یک عامل اکسیدکننده در محلول اسیدی و فرآیند کاهش کامل ClO₂ در معادله‌ی شماره‌ی ۹ نشان داده شده است:



نخستین مرحله از تولید در این واکنش کاهش کلی نیز HClO، HClO₂ و Cl₂ به عنوان عوامل اکسیدکننده رفتار می‌کنند (62). در محلول‌های قلیایی، ClO₂ نیز مطابق با معادله‌ی نامتناسب شماره‌ی ۱۰، یکی دیگر از دلایل است که روشن می‌کند که چرا نبایستی کاغذها را قبل از مرحله‌ی رنگ‌بری، اسیدزدایی نمود.



دی اکسید کلر در روش‌های مختلف به راحتی و به سرعت با لیگنین واکنش نشان می‌دهد. یک نتیجه مشابه با واکنش کلرزنی (کلریناسیون) مانند تشکیل اورتو و پارا-کوئینون‌های رنگی است (16, 49). از آنجاکه ترکیبات کلردار نمی‌توانند به غیر از قلیای قوی شستشو داده شوند نیز کاغذهای لیگنین‌دار ناپیستی با ClO_2 درمان شوند (51, 56). امکان این وجود دارد که تخریب و فرسایش زنجیره‌ی سلولزی رخ بدهد؛ که برای به حداقل رساندن این اتفاق نیز غلظت ClO_2 را می‌توان کمتر از ۲٪ در نظر گرفت (51).

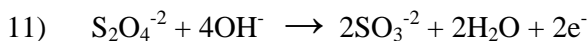
۹-۲- نور: امواج الکترومغناطیس

انجام رنگ‌بری نوری با استفاده از دو روش: با منبع نور طبیعی (نور خورشید) و یا منبع نور مصنوعی در وضعیتی که کاغذ مورد نظر در یکی از محلول‌های قلیایی Ca(OH)_2 و $\text{Mg(HCO}_3)_2$ غوطه‌ور شده باشد نیز مورد نظر قرار می‌گیرد (53, 55, 56). در این روش برای جلوگیری و حذف تأثیرات مضر و مخرب امواج ماورای بنفش از فیلترهای جاذب UV مانند مایلار استفاده می‌شود (63). پلکس گلاس یا لکسان طول موج‌های نوری بین ۴۰۰ تا ۵۵۰ نانومتر را حذف می‌کنند. محلول‌های فوق نیز اکسیژن محلول شده مورد نیاز و ضروری برای ایجاد شرایط فوتواکسیداسیون ترکیبات رنگ‌ساز موجود فراهم و همچنین می‌تواند محصولات اکسیده موجود را در طی این فرآیند رنگ‌بری نوری نیز حذف نمایند. مدت زمان مورد نیاز و مناسب برای رنگ‌بری با نور طبیعی حدود بین ۲ الی ۴ ساعت و برای نورهای مصنوعی بین ۸ الی ۱۰ ساعت توصیه شده است. رنگ‌بری با نور یک روش بسیار ساده که برای حذف بخش زیادی از لکه‌های موجود را مفید در نظر گرفته می‌شود. در هر حال این روش با تمام سادگی بایستی برای درمان کاغذهای لیگنین‌دار اجتناب شود (56).

۹-۳- رنگ‌برهای کاهشی

حفاظت‌گران کاغذ همواره تنها دو نوع ماده‌ی رنگ‌بر کاهشی را در نظر می‌گیرند (51, 56). این دو شامل سدیم دی‌تیونیت (هیدروسولفیت یا هیپوسولفیت، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) و دیگری نمک‌های بروهیدرید (BH_4) است:

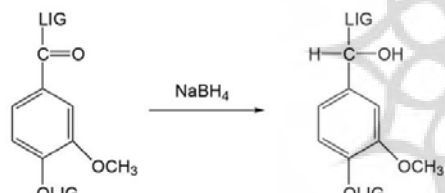
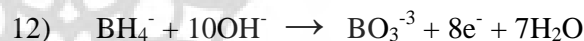
۱) **سدیم دی‌تیونیت**: روی و سدیم دی‌تیونیت نیز هر یک در عملیات رنگ‌بری خمیرهای کاغذ، جایگاه ویژه‌ی استفاده پیدا نموده‌اند؛ این در حالی است که حفاظت‌گران کاغذ نیز از نمک سدیم دی‌تیونیت به منظور رنگ‌بری حفاظتی کاغذها بهره می‌گیرند (16, 43, 44, 46, 51, 56). یون دی-تیونیت $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ به عنوان یک عامل کاهنده قوی در محلول‌های قلیایی عمل می‌کند (16, 43).



مؤثرترین قدرت کاهندگی یون دی تیونیت در هر دو حالت کاربرد صنعتی خمیر کاغذ چوب و یا رنگبری حفاظتی آثار کاغذی نیز در pH محدوده بین ۶ تا ۷/۵ قرار دارد (56, 44). در ارتباط با موضوع تخریب و فرسایش الیاف سلولزی کاغذ در طول فرآیند رنگبری با حضور یون دی تیونیت گزارش نشده است (64).

عمل رنگبری با $S_2O_4^{2-}$ در مورد خمیرهای چوب عمدتاً شامل کاهش کوئینون‌ها به فنول‌ها است که در نتیجه موجب ایجاد روشنایی و درخشندگی آن خمیر تیمار شده خواهد شد (44). این ترکیبات رنگ‌ساز کاهش یافته پس از مدتی تمایل به بازگشت و زرد شدن مجدد دارند لذا این اتفاق از سوی حفاظت گران در درمان کاغذهای لیگنین‌دار نیز کاملاً به صورت تجربی رؤیت شده است. در نتیجه ایشان کاربرد یون دی تیونیت را تنها در حذف لکه‌های اکسید آهن محدود نمود (56, 51). اخیراً حفاظت گران از محلول‌های خنثی شده‌ی سیترات با فرمول $Na_2S_2O_4$ برای حذف محصولات خوردگی آهن مربوط به آثار جمع‌آوری شده از تایتانیک استفاده کرده‌اند (65).

۲) بروهیدرید (تتراهیدریدوبورات‌ها): سدیم بروهیدرید، $NaBH_4$ نیز در رنگبری صنعتی خمیرهای مکانیکی (44, 43) و همچنین در سفید کردن (رنگبری) حفاظتی کاغذها استفاده شده است (68-66, 56-53, 51, 16). یون BH_4^- یک عامل قوی کاهنده در محلول‌های قلیایی است:



شکل ۳: کاهش گروه‌های کرونیل آروماتیک در مولکول

لیگنین به گروه‌های هیدروکسیل توسط $NaBH_4$.

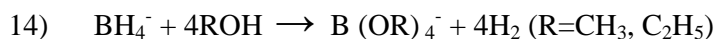
LIG: دنباله و مابقی ساختار مولکول لیگنین.

محلول‌های آبی بروهیدرید را می‌توان در محدوده‌ی pH=۹ تا ۱۰/۱-۲/۰ و بافر آن‌ها را در محدوده‌ی pH=۹ مورد استفاده قرار داد (51). تجزیه آهسته BH_4^- در محلول نیز می‌تواند یک مشکل و عیب محسوب شود (66):



گاز هیدروژن تکامل یافته در واکنش معادله‌ی شماره‌ی

۱۳ قادر است در الیاف سلولزی نفوذ کرده و موجب آسیب فیزیکی در آن آثار کاغذی مورد درمان شود. بنابراین بسیار واجد اهمیت است که فرصت داده شود تا تکامل هیدروژن پیش از غوطه‌ور نمودن اثر کاغذی کاملاً فروکش کند؛ همچنین معادل آن نیز کاربرد نمک‌های تترا متیل آمونیوم $(CH_3)_4NBH_4$ و تترا اتیل آمونیوم $(C_2H_5)_4NBH_4$ در کار حفاظت است؛ درحالی‌که میزان کمتری از عمل تجزیه در این روش مشاهده شده است (51). علاوه بر این، نمک‌های BH_4^- ممکن است در CH_3OH و یا نوع کمتر سمی C_2H_5OH حل شوند. تجزیه‌ی یون BH_4^- در الکل‌ها به میزان آهسته-تری اتفاق می‌افتد:



غیراسیدی بودن اثر کاغذی قبل از انجام رنگبری حفاظتی، به جهت حذف اسید در آن و نیز میزان سرعت تجزیه‌ی یون BH_4^- بسیار حائز اهمیت است (66):



در نهایت اینکه چنین محلولی همواره بایستی از هرگونه یون‌های فلزی عاری شود که بنابراین، سرعت تجزیه‌ی یون بروهیدرید افزایش یابد (66).

مکانیسم رنگبری بروهیدریدها بر روی سلولز شامل کاهش گروه‌های کربونیل به گروه‌های هیدروکسیل است (67, 16)؛ این عمل منجر به افزایش درخشندگی کاغذ تیمار شده خواهد شد. یون BH_4^- با حذف گروه‌های کربونیل موجب تثبیت زنجیرهای سلولزی می‌شود؛ حضور این گروه‌های کربونیل، شرایط پیشرو فرسایش و شکست زنجیره‌های سلولزی را فراهم می‌نمایند (67). لذا این بسیار مهم است که کاغذهای تیمار شده تحت عمل رنگبری با بروهیدرید به جهت حذف رسوبات برجای بورات سدیم نیز به طور کامل شسته شوند چرا که این رسوبات در گذر زمان موجب فرسایش قلیایی کاغذها خواهند شد (68).

تأثیر درمانی بروهیدرید بر روی لیگنین، کاهش کوئینون و کتون‌های آروماتیک و در نتیجه افزایش روشنایی در کاغذهای لیگنین‌دار است (15, 16, 43). یک مثال از فرآیند کاهش یک گروه آلفا-کربونیل از مولکول لیگنین در شکل ۳ نمایش داده شده است.

به طور کلی $NaBH_4$ یک عامل سفیدکننده و به عبارتی رنگبر مؤثر برای خمیرهای کاغذ گراندوود (45) و همچنین رنگبری حفاظتی کاغذهای لیگنین‌دار و غیرلیگنین‌دار است (68). از طرفی بخصوص برای حذف و تمیزکاری لکه‌های باقی‌مانده از چسب و نوارهای چسب در کتب و اسناد قدیمی کاربرد مناسبی دارد (67). با این حال، در استفاده از سفیدکننده بروهیدرید بایستی زمانی که رنگ‌ها و جوهرهای تحریر حضور دارند نیز جانب احتیاط را رعایت کرد؛ تأثیرات pH بالای محلول‌ها، احتمال و امکان جابه‌جایی یا حل شدن ترکیبات رنگی موجود در کاغذهای قدیمی را به همراه خواهد داشت. رنگدانه‌ها قادرند که تجزیه‌ی محلول‌های $NaBH_4$ و H_2O_2 را سرعت ببخشند و با گسترش میزان تکامل گاز نیز امکان ایجاد آسیب به آثار به وجود آید (69).

۱۰- نتیجه‌گیری

ترکیبات رنگ‌سازی که در زرد شدن کاغذها نقش عمده دارند، شناخته شده هستند. به ویژه کاغذهای لیگنین‌دار که در حضور نور به دلیل ایجاد مکانیسم اکسایش نوری و حضور رادیکال‌های آزاد به آسانی زرد می‌شوند. پژوهش حاضر توسط مؤسسات مرتبط با مراکز خمیر و کاغذ که پیرامون موضوع مهار نمودن رادیکال‌های آزاد و وقفه انداختن در مراحلی که طی آن زرد شدن نوری در کاغذهای لیگنین‌دار اتفاق می‌افتد، در نظر گرفته شده است.

شیمی زرد شدن کاغذ موضوع مورد علاقه‌ی حفاظت‌گرانی است که موظف به انتخاب یک روش مناسب برای رنگبری آثار کاغذی هستند. میزان اثربخشی عوامل رنگبری ترکیبات ساختاری

رنگ‌ساز موجود در آثار کاغذی، امکان ایجاد تخریب‌های فیزیکی و شیمیایی بر ساختار کاغذها منتج از کاربرد رنگ‌برها و نیز معضل برگشت‌پذیری مجدد زردی به کاغذهای تیمار شده نیز از جمله نگرانی‌ها و دغدغه‌های حفاظت‌گران کاغذ است.

در هر حال، دیدگاه کلی در رابطه با رنگ‌بری حفاظتی این است که این اقدام همواره باید به عنوان آخرین راهکار و علاج باقی‌مانده برای حذف ترکیبات رنگ‌ساز به ویژه آن کاهش‌دهنده‌های گروه‌های کربونیل به گروه‌های هیدروکسیل که قادرند گاهی اثرات تثبیت‌کننده بر روی کاغذ داشته باشند نیز در نظر گرفته شود. این در حالی است که انتخاب یک عامل رنگ‌بر بستگی به ماهیت و طبیعت ساختاری کاغذ مورد تیمار دارد. نمک‌های پراکسید هیدروژن و بروهیدرید معمولاً گزینه‌های توصیه شده و ارجح‌تر به ویژه برای کاغذهای لیگنین‌دار هستند.

برای خوانندگان علاقه‌مند به این موضوع نیز دستورالعملی برای سفید کردن روزنامه‌های قدیمی در سایر بخش‌ها (مقالات) از این نشریه در نظر گرفته شده است (70).

سپاسگزاری

نویسنده از همکاری و لطف آقای گوردون لیری (مؤسسه کانادایی پژوهش خمیر و کاغذ^۵) و نیز از خانم کاترین فیندلای (مجله علم خمیر و کاغذ^۶) برای استفاده از شکل ۱ در این مقاله بسیار تشکر می‌نماید.

پی‌نوشت‌ها

۱. در این مقاله، واژه انگلیسی "Chromophore"، به معادل فارسی «رنگ‌ساز» ترجمه شده است. همچنین به منظور بهبود انتقال مطلب، سایر معادل‌ها استفاده شده‌اند و شامل: ترکیبات رنگ‌ساز، ساختارهای رنگ‌ساز، ساختارهای مولکولی رنگ‌ساز، مولکول‌های رنگ‌ساز.

2. Damage

۳. زرد-قهوای بودن مولکول‌های لیگنین، ناشی از حضور عوامل رنگی و به عبارتی، ترکیبات رنگ‌ساز اولیه در ساختار شیمیایی است.

۴. اکسوکروم معرف آن گروه‌های استخلاف شده که شدت جذب طول موج‌های تابش نوری را تغییر و افزایش می‌-

دهند.

5. Paprican

6. J. Pulp Paper Sci.

منابع

1. Carter, H. A. J. Chem. Educ. (1989). 66, 883-886.
2. Daniels, V. Paper Conserv. (1988). 12, 93-100.
3. Carlton, A. M. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York,; Chapter 9-6.
4. Gurnagul, N.; Howard, R. C.; Zou, X.; Uesaka, T.; Page, D. H. J. (1993). Pulp Paper Sci. 19(4), J160-J166.
5. Page, D. H. (1994). Pulp Paper Can., 95(2), 10-12.
6. Leary, G. J.; Zou, X. (1994). Proceedings ASTM Institute for Standards Research: Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers, 2nd ed.; ASTM Headquarters: Philadelphia, PA,; pp 86-101.
7. Page, D. H. (1994). Proceedings ASTM Institute for Standards Research: Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers, 2nd ed.; ASTM Headquarters: Philadelphia, PA,; pp 41-49.
8. Williamson, P. N. Can. (1993). Chem. News, 45(9), 13-16.
9. Leary, G. J. J. (1994). Pulp Paper Sci., 20(6), J154-J160.
10. Heitner, C. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 1.
11. Schmidt, J. A.; Goldszmidt, E.; Heitner, C.; Scaiano, J. C.; Berinstain, A. B.; Johnston, L. J. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 9.
12. Holah, D. G.; Heitner, C. J. (1992). Pulp Paper Sci., 18(5), J161-J165.
13. Schmidt, J. A.; Berinstain, A. B.; de Rege, F.; Heitner, C.; Johnston, L.J.; Scaiano, J. C. (1991). Can. J. Chem., 69, 104-107.
14. Berinstain, A. B.; Whittlesey, M. K.; Scaiano, J. C. Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds. (1993). American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 8.
15. Schmidt, J. A.; Heitner, C. (1991). J. Wood Chem. Technol., 11, 397-418.
16. D'urović, M.; Zelinger, J. (1993). Restaurator, 14, 78-101.
17. Hon D. N.-S. (1981). Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value; Williams, J. C., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol.2, Chapter 10.
18. Wilson, J. D.; Hamilton, J. K. (1986). J. Chem. Educ., 63, 49-53.
19. Campbell, J. A. (1986). J. Chem. Educ., 63, 420-421.
20. Albeck, M.; Ben-Bassat, A.; Lewin, M. (1965). Textile Res. J., 35, 935-942.
21. Lewin, M. (1965). Textile Res. J., 35, 979-986.
22. Janes, R. L. (1969). The Pulping of Wood, 2nd ed.; MacDonald, R. G.; Franklin, J. N., Eds.; McGraw-Hill: New York,; Chapter 2.
23. Carraher, C. E.; Seymour, R. B. (1988). J. Chem. Educ., 65, 314-318.
24. Sarkanen, K. V. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York,; Chapter 1-4.
25. Agarwal, U. P.; Atalla, R. H. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials ; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 2.
26. Heitner, C. (1994). Proceedings ASTM Institute for Standards Research: Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers, 2nd ed.; ASTM Headquarters: Philadelphia, PA,; pp 72-85.
27. Wan, J. K. S.; Shkrob, I. A.; Depew, M. C. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 7.
28. Scaiano, J. C.; Berinstain, A. B.; Whittlesey, M. K.; Malenfant, P. R. L.; Bensimon, C. (1993). Chem. Mater. 5, 700-704.
29. Schmidt, J. A.; Berinstain, A. B.; de Rege, F.; Heitner, C.; Johnston, L. J.; Scaiano, J. C. (1991). Can. J. Chem. 69, 104-107.

30. Heitner, C. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, Chapter 15.
31. Cole, B. J. W.; Huth, S. P.; Runnels, P. S. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC.; Chapter 16.
32. Scaiano, J. C.; Whittlesey, M. K.; Berinstain, A. B.; Malenfant, P. R. L.; Schuler, R. H. (1994). Chem. Mater. 6. 836-843.
33. Buschle-Diller, G.; Zeronian, S. H. (1993). Photochemistry of Lignocellulosic Materials; Heitner, C.; Scaiano, J. C., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC.; Chapter 14.
34. Atalla, R. H. (1994). Proceedings ASTM Institute for Standards Research: Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers, 2nd ed.; ASTM Headquarters: Philadelphia, PA.; pp 50-58.
35. Tang, L. C. (1981). Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value; Williams, J. C., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC.; Vol. 2, Chapter 7.
36. Hey, M. (1979). Paper Conserv., 4, 66-79.
37. Lienardy, A.; van Damme, P. (1990). Paper Conserv. 14, 23-30.
38. Tang, L. C.; Jones, N. M. J. (1979). Am. Inst. Conserv. 18(2), 61-81.
39. Burgess, H. D. (1982). Preprints of the 9th International Congress of the International Institute of Conservation; International Institute of Conservation: Washington, DC. pp 85-88.
40. Burgess, H. D. (1986). Historic Textiles and Paper Materials: Conservation and Characterization; Needles, H. L.; Zeronian, S. H., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC. Chapter 20.
41. Wilson, W. K.; Golding, R. A.; McClaren, R. H.; Gear, J. L. (1981). Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value; Williams, J. C., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC.; Vol. 2, Chapter 8.
42. Burgess, H. D.; Boronyak-Szaplonczay, A. (1992). The Institute of Paper Conservation Conference Papers; Fairbrass, S., Ed.; Institute of Paper Conservation: Manchester. 264-272.
43. Kraft, F. (1969). The Pulping of Wood, 2nd ed.; MacDonald, R. G.; Franklin, J. N., Eds.; McGraw-Hill: New York. Chapter 11.
44. Armstrong, A. D. (1969). The Pulping of Wood, 2nd ed.; MacDonald, R. G.; Franklin, J. N., Eds.; McGraw-Hill: New York.; Chapter 5.
45. Fennell, F. L. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York.; Chapter 4-7.
46. Kise, M. A.; Barton, R. W. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York. Chapter 4-6.
47. Singh, R. P. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York. Chapter 4-1.
48. Meller, A.; Britt, K. W.; Singh, R. P. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York.; Chapter 4-2.
49. Rapson, W. H. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York.; Chapter 4-4.
50. Larsen, L. E. (1970). Handbook of Pulp and Paper Technology, 2nd ed.; Britt, K. W., Ed.; Van Nostrand Reinhold: New York. Chapter 4-3.
51. Burgess, H. D. J. (1988). Int. Inst. Conserv.- CG 13, 11-26.
52. Burgess, H. D.; Hanlan, J. F. J. (1979). Int. Inst. Conserv.- CG 4(2), 15-22.
53. Lienardy, A.; van Damme, P. (1988). Restaurator 9, 178-198.
54. Hey, M. (1977). Paper Conserv. 2, 10-23.
55. Hofmann, C.; van der Reyden, D.; Baker, M. (1991). The 1991 Book and Paper Group Annual; American Institute for Conservation: Washington, DC. pp 109-127.
56. Burgess, H. D.; van der Reyden, D.; Keyes, K. (1989). Paper Conservation Catalogue; American Institute of Conservation: Washington, DC. Chapter 19.

57. Thompson, K. M.; Griffith, W. P.; Spiro, M. (1992). J. Chem. Soc. Chem. 1600-1601.
58. Burgess, H. D. (1987). Proceedings of International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts; Petherbridge, G., Ed.; Butterworths: London,; pp 57-70.
59. Rapson, W. H.; Anderson, C. B.; Maged, A. (1990). Paper Preservation: Current Issues and Recent Developments; Luner, P., Ed.; TAPPI: Washington, DC. pp 58-62.
60. Carter, H. A. (1970). Ph.D. Thesis, University of British Columbia.
61. Gordon, G.; Kieffer, R. G.; Rosenblatt, D. H. (1972). Progress in Inorganic Chemistry; Lippard, S. J., Ed.; Wiley: New York. Vol. 15, pp 201-286.
62. Shriver, D. E.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. (1994). Inorganic Chemistry, 2nd ed.; Freeman: New York. pp B10-B11.
63. Carter, H. A. (1990). J. Chem. Educ., 67, 3-7.
64. Voelker, M. H. (1979). The Bleaching of Pulp; Singh, R. P., Ed.; TAPPI: Atlanta. 337-356.
65. Freemantle, M. (1994). Chem. Eng. News 72(42), 49-52.
66. Burgess, H. D. (1981). ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting, Ottawa; ICOM: Paris,; No. 81 14/12, pp 1-15.
67. Burgess, H. D. (1980). Preprints of the 1980 International Conference on the Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts; Institute of Paper Conservation: Cambridge,; pp 447-452.
68. Tang, L. C. (1986). Historic Textile and Paper Materials: Conservation & Characteristics; Needles, H. L.; Zeronian, S. H., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Chapter 24.
69. Pascoe, M. W.; Skinner, C. (1994). Conservation of Historic and Artistic Works on Paper; Burgess, H. D., Ed.; Canadian Conservation Institute: Ottawa, Canada,; pp 209-213.
70. Carter, H. A. (1995). J. Chem. Educ. Pp 72, 651.

