

TARTU ÜLIKOOL  
FÜÜSIKA–KEEMIA TEADUSKOND  
ORGAANILISE KEEMIA INSTITUUT

**J a a n L e h t a r u**

**PABERI STRUKTUURI MUUTUSTE UURIMINE  
OKSÜDEERIJATE JA REDUTSEERIJATE TOIMEL  
PABERI PLEEGITAMISE PROTSESSIS**

MAGISTRITÖÖ  
ORGAANILISE KEEMIA ERIALAL

Juhendajad:

keem.kand. TULLIO ILOMETS  
keem.dr., prof. ANTS TUULMETS

TARTU 1997

# SISUKORD

1. SISSEJUHATUS .....	3
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	5
2.1. Kromfooride mõiste .....	5
2.2. Tselluloosi kromfoorid .....	5
2.3. Hemitselluloosi kromfoorid .....	7
2.4. Ligniini kromfoorid .....	7
2.5. Ligniini mittesisaldavad polüfenoolsed kromfoorid flavanoidid) .....	11
2.6. Vaikudes sisalduvad kromfoorid .....	11
2.7. Kromfooride teke paberi foto-keemilisel lagunemisel .....	12
2.8. Kromfooride teke paberi oksüdatsioonil ning happelisel hüdrolüüsil .....	14
2.9. Mikroorganismide poolt põhjustatud värviliste ühendite tekkimine paberis .....	15
2.10. Raua- ja vasekationide katalüütiline toime tselluloosi destruktsiooni protsessidele .....	15
2.11. EDTA kui kompleksimoodustaja kasutamine raua- ja vasekatioonide sidumisel või välja viimisel paberist .....	16
2.12. Pleegitamine .....	21
2.13. Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidiga...	23
2.14. Pleegitamine naatriumboorhüdriidiga .....	26
2.15. Karbonüül- ja karboksüülrühma sisaldus kui tselluloosi destruktsiooni iseloomustavad suurused. Määramise meetodid .....	29
3. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	31
3.1. Lühiülevaade .....	31
3.2. Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidi abil erinevate stabilisaatorite juuresolekul .....	32
3.3. Kaltsupaberi pleegitamine ja stabiliseerimine redutseerijatega kompleksimoodustaja EDTA juuresolekul .....	40
3.4. Kasutatud meetodite täpsuse hindamine .....	47
4. KOKKUVÕTE .....	49
5. SUMMARY .....	52
6. KIRJANDUSE LOETELU .....	53
7. LISA	
8. PUBLIKATSIOONID	

## 1. SISSEJUHATUS

Paljud arhiivi töötajad ning paberi konservatorid on märganud, et paber muutub aja jooksul kollakamaks. Samuti on sagedased juhud, kui paberile tekivad pruuni värvusega piirkonnad. Restaureerimisalases kirjanduses on viimased tuntud "rebase plekkide" (*foxing stains*) nime all (LISA 1. ja 2.).

Värvuse muutused paberis sõltuvad väga paljudest erinevatest faktoritest: toormaterjalist, paberi valmistamise tehnoloogiast, säilitustingimustest ning paberi konservatorite poolt kasutatavatest meetoditest. Osa paberis sisalduvatest kromofooridest kiirendavad tselluloosi fotokeemilist oksüdatsiooni ja happelist hüdrolüüsi. Seega õigesti valitud pleegitaja abil pole võimalik mitte ainult parandada paljude kunstilist väärtust omavate pabermaterjalide (graafika jms.) väljanägemist, vaid ka pidurdada paberis toimuvaid destruktsiooniprotsesse. Kromofooride eemaldamine või nende keemilise struktuuri muutmine pleegitamise abil on tänapäeval leidnud laialdast käsitlemist pabermaterjalide konserveerimise teaduses.

Kuna analoogilised probleemid on kultuurivarade säilitamisel tekkinud ka eesti raamatukogudes ja muuseumides, siis kerkis esile vajadus uurida lähemalt erinevate pleegitajate mõju paberi struktuurile ning säilivusele. Praegune riigi majanduslik olukord ei võimalda paberil oleva väärtusliku informatsiooni edasikandmist moodsamatele ja kättesaadavamatele infokandjatele sellises mahus nagu see vajalik oleks. Magistritöö teema valimisel mängis erilist rolli ka see, et Eestis pole põhjalikke uurimusi selles vallas tehtud.

Eeltoodud põhjustel valmis käesolev uurimistöo, mille tulemusi on osaliselt avaldatud järgmistes trükistes:

- Lehtaru, J. Changes of content of carboxyl groups on different kinds of paper during accelerated aging. Acta et Comment. Univ. Tartuensis, 966. Publication on Chemistry XXI. Tartu, 1993, 197–210.

- Lehtaru, J., Ilomets, T Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidi abil erinevate stabilisaatorite juuresolekul. XXVII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekannete referaadid. Tartu, 1996.
- Lehtaru, J. Conservation of 19<sup>th</sup> century graphic. Abstracts of Scientific Seminar "Problems in Practical Conservation" Riga, 1996.
- Lehtaru, J., Ilomets, T Stabilization of cellulose fibres with sodium borohydride. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences on Chemistry, 1996, 45, 3/4.
- Lehtaru, J., Ilomets, T Bleaching of lignin containing papers by stabilized hydrogen peroxide. Book – Time – Restoration. Collection of articles VIII. Tartu, 1997 (trükkimisel).
- Lehtaru, J., Ilomets, T EDTA kasutamine tselluloosi pleegitamise ja stabiliseerimise protsessis. XXVIII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekannete referaadid. Tallinn, 1997

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1. Kromofooride mõiste

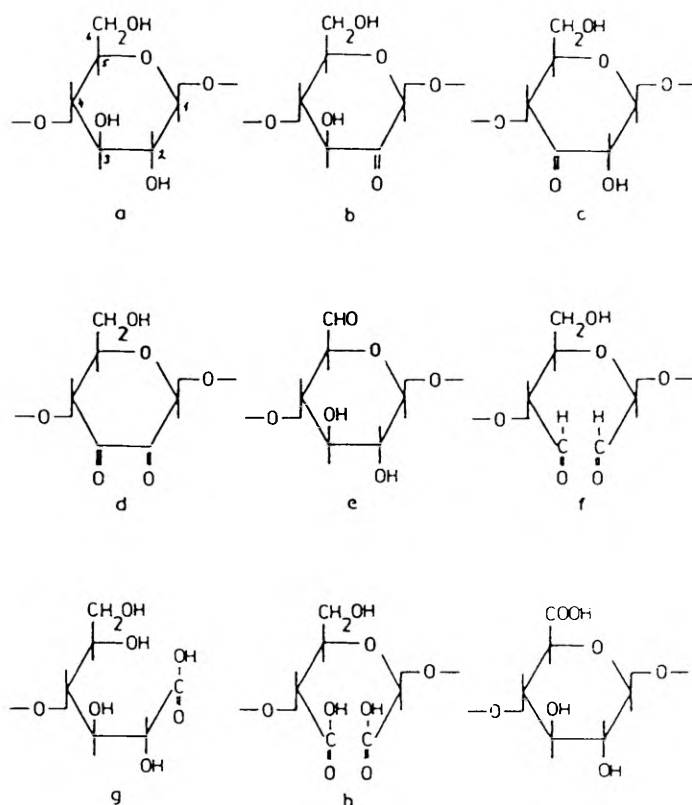
Aine näib värvilisena, kui ta absorbeerib valgust üksikus nähtavas spektri osas. Ka värvita ühendid absorbeerivad valgust, kuigi ainult spektri nähtamatus, ultravioletses osas (benseen, antratseen). Teatavate, nn. **k r o m o f o o r s e t e** aatomirühmade sisseviimisel molekuli neeldumispiirkond nihkub nähtava valguse spektri piirkonda ja aine muutub värviliseks. Neist rühmadest on tähtsamad:  $>C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-HC=N-$ , kinoonid j.t. Kromofoorsetel rühmadel puudub aga näiteks omadus kiudaineid värvida. Need omadused ilmnevad alles nn. **a u k s o k r o o m s e t e** aatomirühmade olemasolul või sisseviimisel molekuli, põhjustades värvaine lahustuvuse vees, absorbeerumise kiul ja värvuse intensiivsuse kasvu. Auksokroomsetest rühmadest on tähtsamad:  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $NH(CH_3)$ ,  $NH(CH_3)_2$  jne.

### 2.2. Tselluloosi kromofoorid

Tselluloos on valge lineaarne polüsahhariid, mis on üles ehitatud  $\beta$ -D (1–4) glükopüranoosetest jääkidest (Joonis 2.1., a). Glükopüranoosessed jäägid sisaldavad kolme OH rühma:  $C_6$  juurde kuuluvat primaarset OH rühma ja kahte  $C_2$  ja  $C_3$  juurde kuuluvat sekundaarset rühma. Lisaks eelpoolnimetatud rühmadele asub tselluloosi ahela alguses  $C_4$  juures veel üks sekundaarne OH rühm ning ahela viimase lüli  $C_1$  juures aldehüüdrühm poolatsetaalsel kujul.

Oksüdatsiooni või foto-keemiliste protsesside tulemusel muudetakse hüdroksüülrühmad tselluloosi ahelas ketoon-, aldehüüd- ja karboksüülrühmadeks. Ketoonrühmad võivad tekkida  $C_2$  või  $C_3$  juurde (b, c, d). Aldehüüdrühmad võivad moodustuda  $C_6$  (e) või  $C_2$  ja  $C_3$  juurde (f). Hüdroksüülrühmad, mis asetsevad  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  ja  $C_6$  juures, võivad oksüdeeruda karboksüülrühmadeks (g, h, i).

Otsustavat mõju  $C_2$ ,  $C_3$  ja  $C_6$  juures olevate OH rühmade foto-oksüdatsioonile tselluloosi kiududes avaldab vesi. Kuni teatud kriitilise niiskuse sisalduseni (puuvilla tselluloosi puhul on see näitaja 5–6% absoluutselt kuiva tselluloosi kohta) foto-oksüdatsioon inhibeeritud.



**Joonis 2.1.** Tselluloosi lagunemine oksüdatsiooni ja foto-keemiliste protsesside tagajärjel

Daruwalla [1] seletab seda nähtust sellega, et vee molekulide ja tselluloosi OH rühmade vaheliste vesiniksidemete lõhkumisel esmaste fotonite energia väheneb sellise tasemeni, mis pole piisav foto-oksüdatsiooni reaktsiooni käivitamiseks. C<sub>6</sub> juuresolev OH rühm oksüdeeritakse madala suhtelise õhuniiskuse (RH~0%) korral, C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juuresoleva OH rühma oksüdatsioon kulgeb kõrgematel RH-del [2].

Tselluloosis sisalduvate funktsionaalsete rühmade mõju vananemise käigus toimuvatele värvuse muutustele võib kokku võtta järgmiselt:

- β-D glükopüraanoos on väga stabiilne ega põhjusta tselluloosi värvuse muutumist.
- C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juures tekivad ketoonrühmad on ühed peamistest tselluloosi värvuse muutumise põhjustajateks.
- Madalatel RH-del C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juuresolevad OH rühmad ei põhjusta värvusemuutusi, küll aga oksüdeeruvad need OH rühmad kõrgemate RH-de väärtuste korral.

- COOH rühmad C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juures mõjutavad värvuse muutumist küllalt vähesel määral ning nende mõju ei sõltu RH-st.
- Kui karboksüül-, ketoon- ja aldehüüdrühmad paiknevad β-D glükopüranooses tsüklis kõrvuti C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> ja C<sub>6</sub> juures, siis värvuse muutumise efekt on märgatavam kui nende funktsionaalsete rühmade toime eraldi.  
[2, 3].

### 2.3. Hemitselluloosi kromfoorid

Hemitselluloos koosneb heteropolüsahhariididest ning erineb tselluloosist selle poolest, et tema ahelad on lühemad (polümeerisatsiooniate 100–200). Hemitselluloosi makromolekulid sisaldavad järgmisi sahhariide:

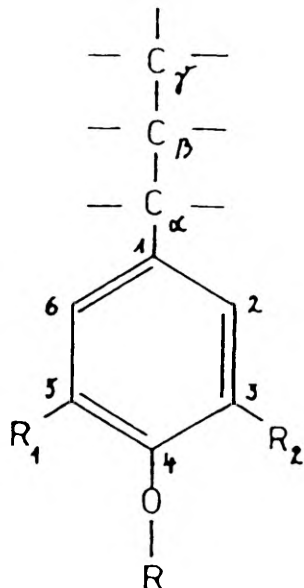
D-glükoosi, D-mannoosi, D-galaktoosi, D-ksüloosi,  
L-arabinoosi, D-galakturoon- ja 4-O-metüül-D-glükoroonhapet.

Sarnaselt tselluloosiga ei põhjusta hemitselluloos oksüdeerimata kujul värvuse muutusi paberis. Kuna hemitselluloos on vähem vastupidavam oksüdatsioonile ja hüdrolyüsile kui tselluloos, siis põhjustab ta ka rohkem paberi esialgse valgeduse vääruse vähenemist.

- Põhilisteks kromfoorideks on C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juures paiknevad aldehüüdrühmad.
- Hemitselluloosi oksüdeerumisel tekkinud uroonhape ja 4-O-metüül-D-glükoroonksülaan on peamisteks värvuse muutuse põhjustajateks.
- Furaanaldehüüdid, mis on hemitselluloosi lagunemisproduktideks, võivad samuti põhjustada värvuse muutusi [2].

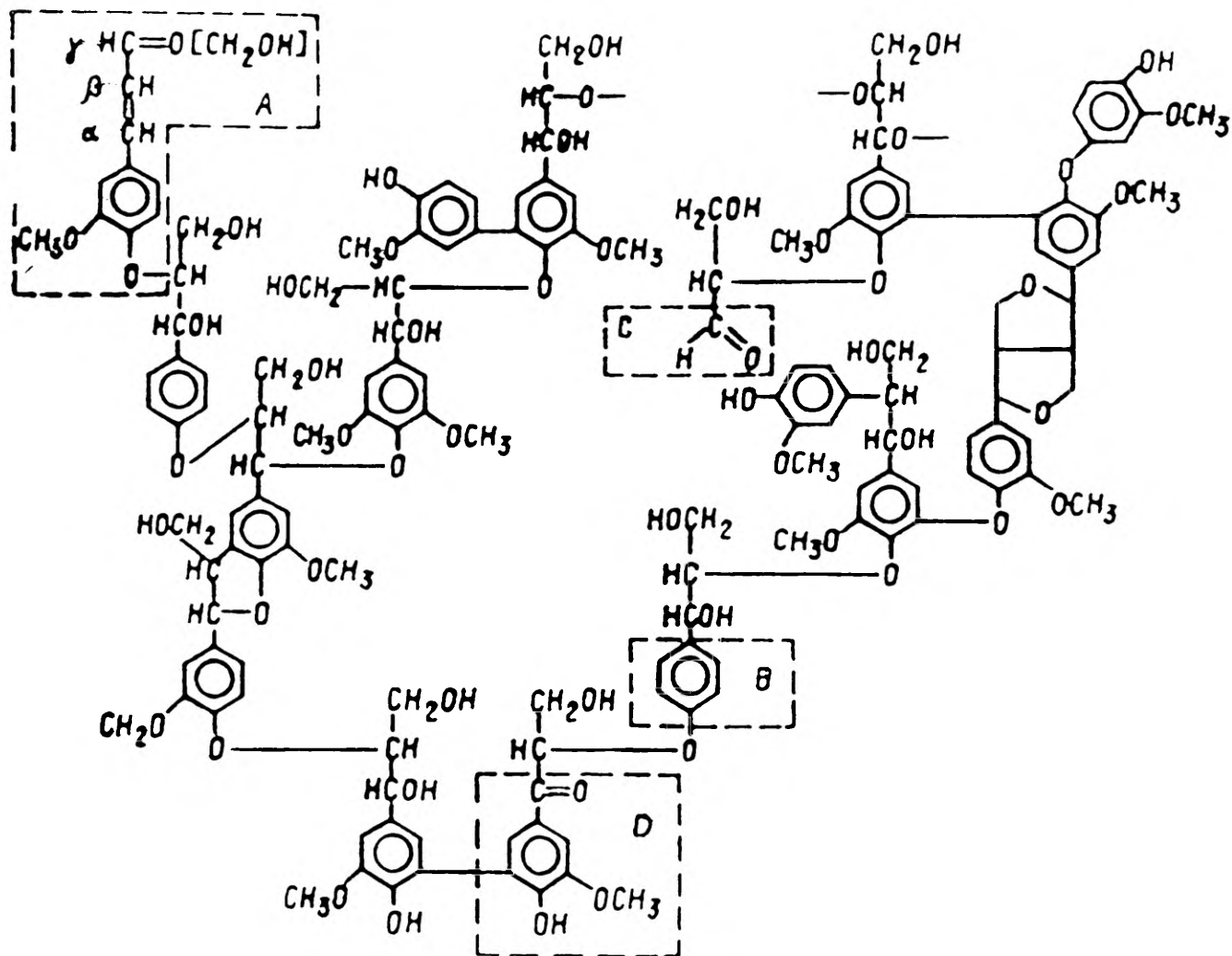
### 2.4. LIGNIINI kromfoorid

Ligniin on keerulise struktuuriga aromaadne ühend, mille makromolekulid on üles ehitatud **koniferüüli tüüpi fenüülpropaani struktuurühikutest** (joonis 2.2. ja 2.3., A), [3, 4].



$R_1$  (H;  $OCH_3$ )  
 $R_2$  (H;  $OCH_3$ , C-)  
 $R$  (H, alküül, arüül, jne.)

Joonis 2.2. Koniferüüli tüüpi fenüülpropani struktuurühik



Joonis 2.3. Ligniini struktuuri mudel Adleri järgi

Ligniin on väga tundlik foto-keemilisele oksüdeerimisele. Fenüülrühmad (B) neelavad intensiivselt UV-kiirgust maksimumiga 260–280 nm. Samuti omavad olulist rolli fotokeemiliste protsesside initsiaatoritena karbonüülrühmad  $\alpha$  (D) ja  $\gamma$  (A) asendis benseenituumaga ja isoleeritud aldehüüdrühma kujul (C).

Karbonüülrühmad nihutavad ligniini neeldumisspektrit tugevalt pikemate lainete piirkonda (maksimumid vahemikus 330–360 nm). See võimaldab ligniini kergelt määrata UV spektromeetri abil [3]. Durovici järgi käituvad hüdroksüül- ja alkoksüülrühmad orto ja para asendis kromofooridena.

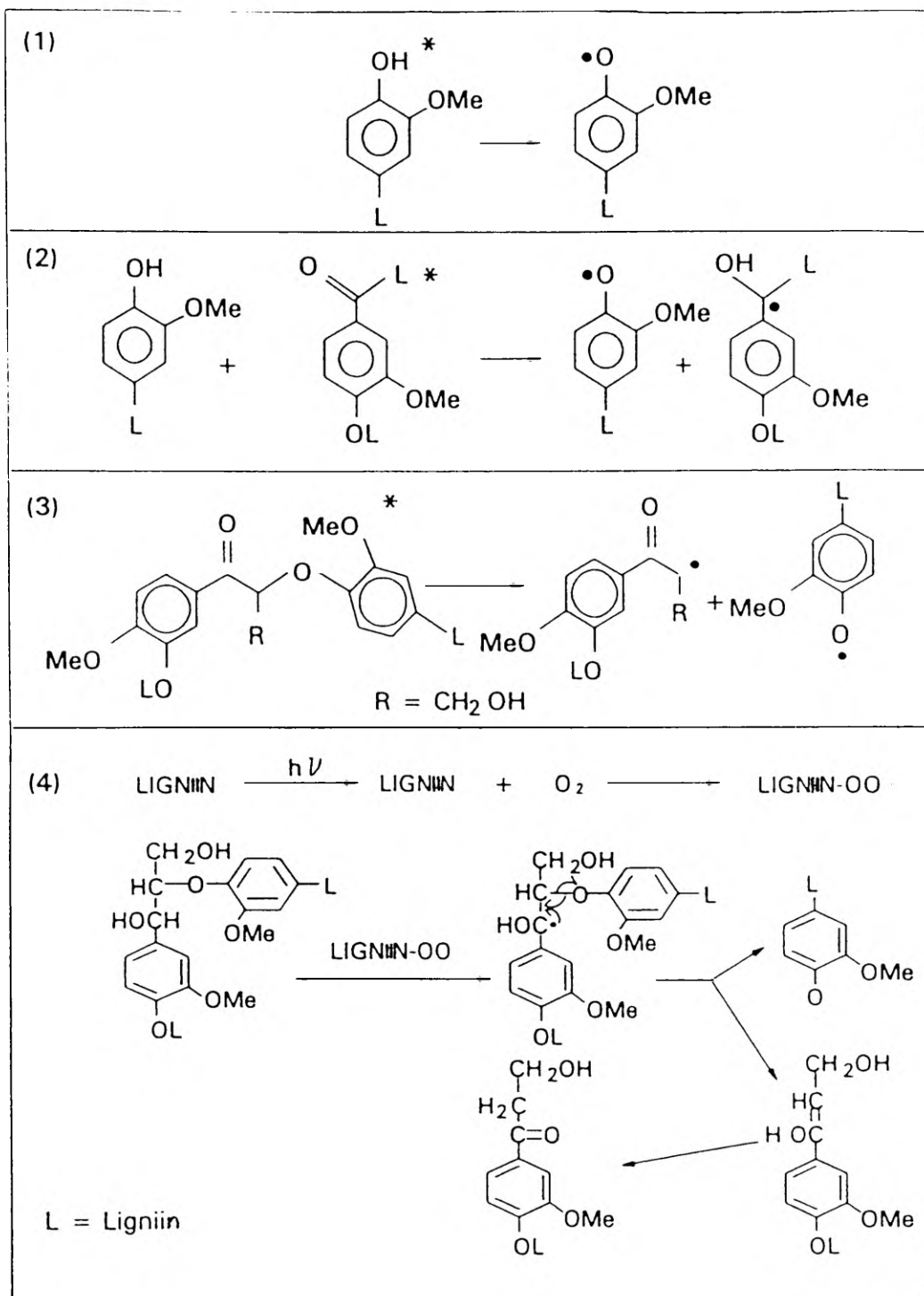
$\lambda_{\max_1} = 233 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\max_2} = 278 \text{ nm}$  (2 hüdroksü-1-propüülbenseen)

$\lambda_{\max_1} = 227,5 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\max_2} = 282 \text{ nm}$  (4 hüdroksü-3-metoksü-1-propüülbenseen).

Kromofoorina esineb ka benseeni tuuma juures olev  $C_\alpha$  kaksikside.

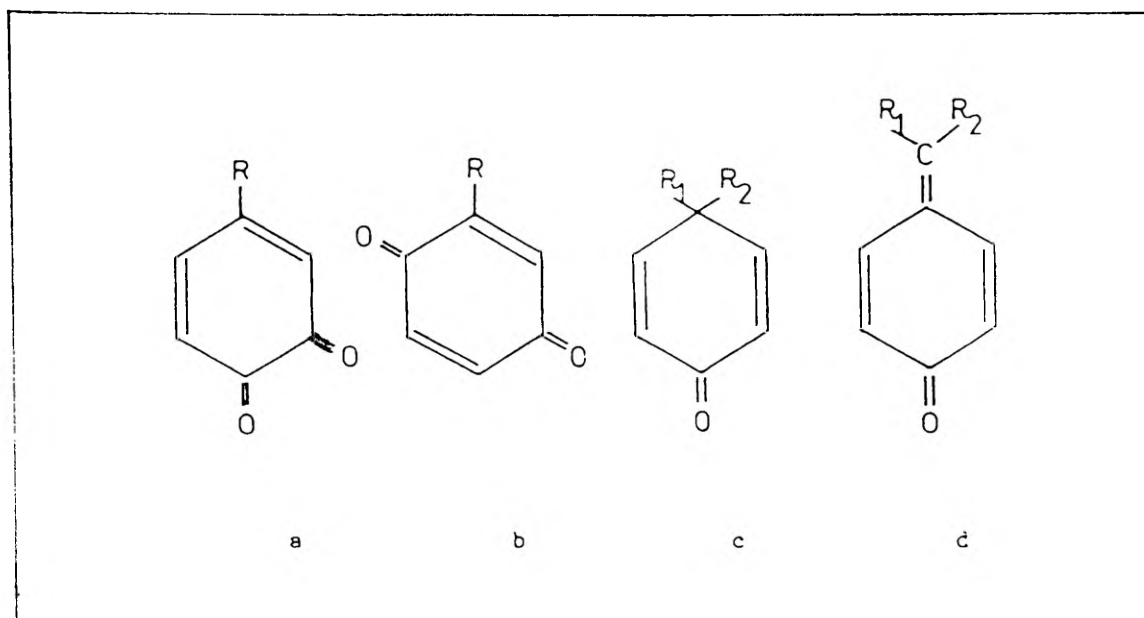
$C_3$  juuresoleva kaksiksideme tekkimise korral on viimase kromofoorne efekt väike [2].

Paljud teadlased on jõudnud järeldusele, et valgusest (300–400 nm) põhjustatud ligniini lagunemine ning värvuse muutused on initiseeritud  $\alpha$ -karbonüülrühma poolt absorbeeritud valgusest. Antud rühm ( $\alpha$ -karbonüülrühm) lõhub ligniini juurde kuuluvas vabas hüdroksüülrühmas sideme O ja H vahel, H eraldub, mis lõpptulemusena viib fenoksüradikaalide tekkele, põhjustades omakorda kromofooride teket (joonis 4) [2, 5]



**Joonis 2.4.** Fenoksüradikaalide tekkimise reaktsioonid

Samuti käituvad kromfooridena kinoidse päritoluga ühendid: kinoonid (a, b), hemikinoon (c) ja kinoonmetiid (d) (joonis 2.5.) [2, 6].



**Joonis 2.5.** Kinoonide (a, b), hemikinooni (c) ja kinoonmetiidi (d) struktuurivalemid

## 2.5. Ligniini mittesisaldavad polüfenoolsed kromfoorid (flavanoidid)

Sellist tüüpi fenoole saadakse puidukiudude ekstraheerimise polaarsete lahustitega, kusjuures eelnevalt on eemaldatud terpeenid, rasvad ja vahad mittepolaarsete lahustite abil. Need ühendid omavad fenüülbensopüraani struktuuri. Nende põhilisteks kromfoorideks on konjugeeritud karbonüülid, kaksikside ja kinoidsed struktuurid OH rühmadega.

## 2.6. Vaikudes sisalduvad kromfoorid

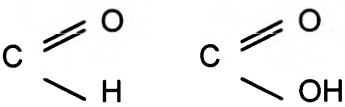
Eksisteerib lineaarne sõltuvus paberi kolletumise ning vaikude sisalduse vahel. Paberis esinevad vaigud on pärit puidumassist ning neid kasutatakse liimainetena. Vaikhapped, millede peamisteks kromfoorideks on konjugeeritud kaksikside, võib jagada kahte gruppi: primaarset ja abietiinset tüüpi. Viimast tüüpi vaikhappe konjugeeritud kaksikside on väga tundlik oksüdeerimisele õhuhapniku toimel. [2].

## 2.7. Kromofooride teke paberi foto-keemilisel lagunemisel

Üheks peamiseks paberi lagunemise põhjustajaks on valgus. Paberi lagunemise kiirus sõltub paberile langeva valguse intensiivsusest ja spektraalsest koostisest ning paberi komponentide võimest absorbeerida antud valguskiirgust. Pabermaterjalide lagunemise sisukohalt omab suuremat tähtsust UV-kiirgus (üle 200 nm) ning nähtava valguse violetne ja sinine spektri piirkond, kuna antud kiirguse kvandid omavad suuremat energiat ning on võimelised esile kutsuma tselluloosi foto-keemilist destruktsiooni.

Näiteks paberi peamine komponent tselluloos puhastatud kujul ei oma võimet neelata intensiivset UV-kiirgust (üle 200 nm). Neeldumist intensiivse UV-kiirguse piirkonnas põhjustavad eelkõige paberis esinevad lisandid (täidis-, liim- ja värvained, keemiliste reaktsioonide tagajärjel tekkinud vaheühendid, radikaalid ja laguproduktid, katalüsaatorid jne.). Puidumassist paberi puhul omavad olulist tähtsust lisaks nimetatutele ligniini, ekstraktiivainete, valkude ja rasvade sisaldus. Samuti leidub paberis alati teatud koguses lisandeid, mis satuvad sinna tootmisprotsessi käigus. Viimaste hulka kuuluvad ka mitmesuguste metallide jäägid, mis põhjustavad või kiirendavad paberis toimuvaid destruktsiooniprotsesse.

Keemilise sideme ja elektromagnetlainete kiirguse energiatega vahel valitseb järgmine seos [7]:

elektromagnetlainete kiirguse E	keemilised sidemed
alla 380 nm	C–C (346 kJ/mool) C–O (358 kJ/mool) C–H (408 kJ/mool) ( $\sigma$ -side)
380–700 nm	–CH=CH–  ( $\pi$ -side)

Et lõhkuda keemilisi sidemeid peab elektronmagnetlainete kiirguse energia ületama keemilise sideme energia või olema vähemalt samal tasemel [5].

Olulisemate ühendite ja aatomirühmade neeldumiskiirguste maksimumid paberis on [2, 3, 7]:

tselluloos	180–190 nm
hüdroksüülrühm	330–360 nm
atsetaalrühm	260–270 nm
kampol nihutab neeldumisspektri vahemikku	330–440 nm
ligniin	330–360
ligniinis tekkivad	
koniferüülaldehüüdid	320–400 nm
kinoonid	>400 nm
aromaatsed karbonüülid	320 nm
fenüülid	260–280 nm

Paberi fotokeemiline lagunemine toimub kahes osas:

1) **primaarne protsess** — footoni neeldumisel aatomis või molekulis tekivad aktiivsed osakesed (aktiveeritud molekulid, vabad radikaalid, aatomid või ioonid);

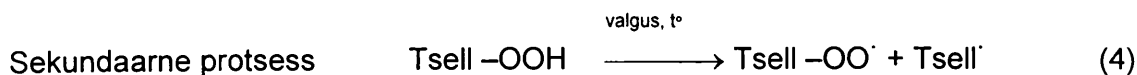
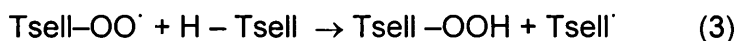
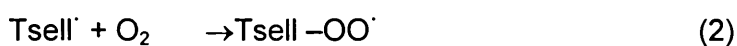
2) **sekundaarne protsess** — aine keemiline lagunemine (fotolüüs) või ühinemine (fotosüntees). Sekundaarne protsess kujutab endast keemilisi reaktsioone, mis ei olene otseselt kiiritamisest. Kuna reaktsiooni astuvad primaarses protsessis tekkinud aktiivsed osakesed, siis sekundaarne keemiline muundumine on üldiselt kiire.

Hapnik moodustab radikaalidega kiiresti sidemeid ning algab tselluloosi fotokeemiline oksüdeerimine.

Tselluloosi pindmistes kihtides kulutatakse enamus hapnikust reaktsioonidele radikaalidega ning seetõttu on hapniku difusioon sisemistesse kihtidesse piiratud. Temperatuuri mõju fotokeemiliste reaktsioonide kiirusele on suhteliselt väike.

Primaarses protsessis lõhutakse tselluloosis O–H side, millega kaasneb molekulaarse vesiniku moodustumine radikaalide osavõtul ning peroksiidide ja hüdroperoksiidide teke.

Tselluloosi fotokeemilist destruktsiooni võiks iseloomustada lihtsustatult järgmise skeemiga:



Üldse tekib tselluloosi fotolüüsil üle 20 erineva radikaali ( $\dot{\text{O}}\text{H}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{HO}$ ,  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$  jne.), mis lõppkokkuvõttes viib peaaegu kõigi C–H, C–O ja C–C sidemete lõhkumiseni. D-glükosiidsete sidemete lõhkumisel tekivad nn. tselluloosi makroradikaalid. Paralleel-

selt radikaalide fotosünteesiga toimub ka produktide fotolüüs, mille tulemusel tekivad karbonüülrühmad ( $C_6$  juures moodustuvad aldehüüdrühmad;  $C_2$  ja  $C_3$  juures tekivad ketorühmad). Karbonüülrühmad on fotokeemiliselt aktiivsed, nad on võimelised aktiveerima edasist tselluloosi fotokeemilist muundumist, moodustades seejuures üha uusi karbonüülrühmi, kindlustades sellega tselluloosi fotokeemilise lagunemise autokatalüütilist iseloomu. [2, 3].

## **2.8. Kromofooride teke paberi oksüdatsioonil ning happelisel hüdrolüüsil**

Paberi oksüdatsiooni ning happelise hüdrolüüsi protsesside toimumise kiirus ning ulatus omavad suurt tähtsust pabermaterjalide säilivuse seisukohalt. Võrreldes paberi foto-keemilise lagunemisega on need protsessid aeglasemad, eriti kui meil on tegemist kaltsupaberiga.

Oksüdeerimise ja happelise hüdrolüüsi peamisteks mõjutajateks on paberi valmistamise tehnoloogiline protsess (eriti pleegitamise protsess), paberi struktuur ning säilitamistingimused.

Kuna nii paberi oksüdatsiooni- kui ka happelise hüdrolüüsi protsesse on kirjeldatud väga laialdaselt ja üksikasjaliselt [9, 10, 11], siis piirdume siin juhul vaid oluliseima esile toomisega.

Kokkuvõtvalt võib mõlemat protsessi iseloomustada järgmiselt:

- mõlemad protsessid viivad tselluloosi ahela katkemiseni, mille käigus suureneb karbonüül- (peamised värvuse muutuse põhjustajad) ja karboksüülrühmade sisaldus;
- väheneb tselluloosi polümeerisatsiooniaste;
- kuna mõlemad protsessid toimuvad eelistatult tselluloosi amorfsetes piirkondades, siis väheneb amorfsete piirkondade sisaldus võrreldes kristalsete piirkondadega. See ongi põhjuseks, miks paber lisaks sellele, et muutub happelisemaks ja kollasemaks, muutub veel ka rabedamaks;
- oksüdatsiooni- ja hüdrolüüsi protsesside kiirus suureneb temperatuuri kasvades.

## 2.9. Mikroorganismide poolt põhjustatud värviliste ühendite tekkimine paberis

### a) Bakterid

vajavad kasvamiseks ja paljunemiseks 70–80% RH, opt. t°-i, toitekeskkonda ning kergelt aluselise pH-d. Kuna vanemate raamatute pH on 4,0–6,0, siis nende levik on seetõttu piiratud. Sellest hoolimata on leitud neis tingimustes *Cellvibrio*, *Cellfalcicula* ja *Cytophaga* perekonda kuuluvaid baktereid. Need bakterid lisaks tselluloosi kahjustamisele põhjustavad kollakasoranže plekke.

### b) Seened

Üldjuhul vajavad kasvamiseks niisket (üle 65% RH) ja happelist keskkonda. Paljud seeneliigid kahjustavad tselluloosi ning kutsuvad esile paberi värvumist. See protsess sõltub paljudest tingimustest ning on iga seeneliigi puhul erinev. Mõju avaldab ka raua- ja vaseioonide sisaldus.

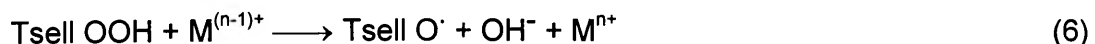
## 2.10. Raua- ja vasekatioonide katalüütiline toime tselluloosi destruktsiooni protsessidele

Raua- ja vasekatioonid omavad suurt tähtsust tselluloosi lagunemisprotsesside toimumisel.

Raua ja vase sisaldus on tingitud:

- tselluloosi puhastamisel pole võimalik tagada täielikku metalliioonide kõrvaldamist;
- paberi tööstusliku tootmise protsessist;
- paberi konserveerimise protsesside käigus (pesemine) võidakse viia juurde metallioone.

Raua- ja vaseioonide mõju paberis toimuvatele destruktsiooniprotsessidele on uuritud paljude teadlaste poolt. Nimetatud ioonid kiirendavad tselluloosi fotokeemilist lagunemist.



Tekivad väga ebapüsivad ja reaktsioonivõimelised tselluloosiperoksiidid, mis põhjustavad tselluloosi edasist katalüütilist lagunemist [12].

Raud (II) ioonide katalüütilist toimet tselluloosi oksüdeerimisele võib iseloomustada kahe etapina

1) raud (II) ioonid oksüdeeruvad raud (III) ionideks; reaktsiooni tulemusel tekivad reaktsioonivõimelised radikaalid



2) vesinikperoksiidi tekkimine, mis laguneb raud (II) iooni toimel hüdroksiidiooniks ja hüdroksüülradikaaliks (Fentoni reaktsioon)



Teadlaste arvates on hüdroksüülradikaalid üheks peamiseks tselluloosi oksüdatsiooni põhjustajaks. Oma suure liikuvuse ja reaktsioonivõime tõttu eraldavad  $\text{HO}\cdot$  radikaalid kergesti tselluloosist vesiniku, kutsudes esile orgaaniliste radikaalide tekkimise. Vesiniku eraldumine süsiniku aatomite juurest viib lõppkokkuvõttes tselluloosi ahela katkemiseni, põhjustades polümerisatsiooniastme vähenemist [13].

Lisaks eelpoolnimetatule, peetakse raua- ja vasekatioone *foxing* plekkide põhjustajateks [14], (LISA 1 ja 2.).

## 2.11. EDTA kui kompleksimoodustaja kasutamine raua- ja vasekatioonide sidumisel või välja viimisel paberist

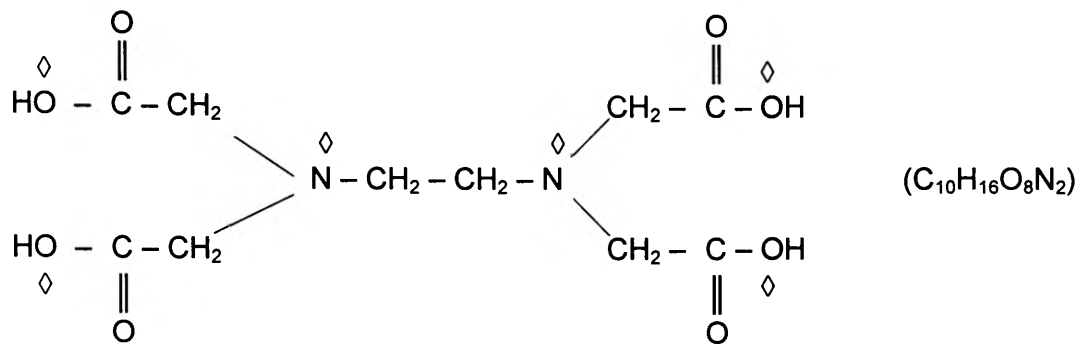
Kõige efektiivsem meetod Fe- ja Cu-ionide eemaldamiseks oleks happemeetod. Praktikas on see meetod välistatud oma kahjustava toime tõttu. Laialdaselt on levinud (ka pabermaterjalide restaureerimises) kompleksimoodustajate kasutamine [15, 16].

Õige kompleksühendi valimisel Fe- ja Cu-ionide eemaldamiseks või sidumiseks kompleksi on olulised järgmised aspektid:

- kompleksimoodustaja võime siduda metallioone ning moodustada nendega püsivaid komplekse;
- kompleksimoodustaja lahustuvus vees;
- kompleksimoodustaja peab olema võimalikult ohutu töödeldava objekti suhtes ning vajadusel kergesti väljapestav.

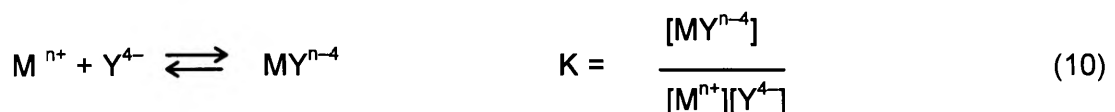
Pikka aega on olnud restaureerimises kompleksimoodustajana kasutusel etüleendiiamiintetraäädikhape (EDTA). Seda ühendit tuntakse ka triloon-B nime all. EDTA moodustab püsivaid komplekse enamike metallidega suhtes 1:1, kusjuures keemilise

sideme moodustamisest võtab osa neli hapniku ja kaks lämmastiku aatomit (seega on EDTA heksadentaatne ligand).



EDTA kelaatefekt põhineb sellel, et multidentaatsel ligandil moodustab ta märksa püsivamaid komplekse kui monodentaatsed ligandid. EDTA sisaldab nelja happelist karboksüülrühma ja kahte aluselise aminorühma, mis võtavad osa keemilise sideme moodustamisest positiivselt laetud metalli aatomiga **doonor-aktseptor** mehhanismi abil.

Lahustes esineb EDTA H<sub>6</sub>Y<sup>2+</sup>, H<sub>5</sub>Y<sup>+</sup>, H<sub>4</sub>Y, H<sub>3</sub>Y<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, HY<sup>3-</sup>, Y<sup>4-</sup>-ioonidena, vastavalt lahuse pH-le (kusjuures Y-ga tähistatakse EDTA-d). Metall / EDTA komplekside põhilisemaks suuruseks on püsivuskonstant **K**, mis arvutatakse järgmise võrrandi järgi



Kuna antud võrrand ei kajasta teiste EDTA ionide (HY<sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> jne.) osalust kompleksi tekkimisel, siis viiakse läbi järgmine teisendus, mille abil vaadeldakse EDTA-d lahuses ainult ühel ioonsel kujul (Y<sup>4-</sup>).

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} [\text{EDTA}] \quad (11)$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{[H_6Y^{2+}][H_5Y^+][H_4Y][H_3Y^-][H_2Y^{2-}][HY^{3-}][Y^{4-}]} = \frac{[Y^{4-}]}{[\text{EDTA}]} \quad (12)$$

Võrrandi (10) võib nüüd kirjutada ümber järgmisel kujul

$$K = \frac{[MY^{4-}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \alpha_{Y^{4-}} [EDTA]} \quad (13)$$

Kui pH on fikseeritud mingi puhvri abil, siis suurus  $\alpha_{Y^{4-}}$  on konstantne ning kompleksi efektiivse püsivkonstandi  $K'$  saab leida seosest

$$K' = \alpha_{Y^{4-}} K = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] [EDTA]} \quad (14)$$

Me/EDTA komplekside püsivus sõltub suurel määral metalli koordinatsiooniarvust ning lahuse pH-st, viimane määrab ära ka kelaatühendi selektiivsuse erinevate metalli-kationide vahel. Restaatoritele huvipakkuvate metallide kationide ja EDTA komplekside efektiivse püsivuskonstandi logaritmilised maksimumväärtused sõltuvalt lahuse pH-st on toodud ära tabelis 2.1. [17].

Tabel 2.1. Me/EDTA efektiivsete püsivuskonstantide väärtused

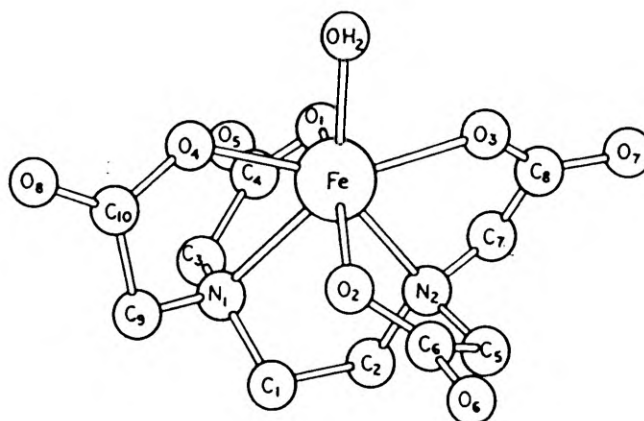
Me kation	Koordinatsiooniarv	log K'	pH
Fe <sup>3+</sup>	4 või 6	25,16	0,5–1
Cu <sup>2+</sup>	4 või 6	18,80	8–11
Fe <sup>2+</sup>	4 või 6	14,33	4–6
Ca <sup>2+</sup>	4 või 5	10,70	9–13
Mg <sup>2+</sup>	4 või 5	8,69	9–13

Töötlemisel leelises keskkonnas on oht, et aluselise reservi tagavad leelis-metallide kationid (Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup>) seotakse ka kompleksi ning viiakse paberist välja. Seepärast on peale EDTA-ga töötlemist Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> ionide sisseviimine paberisse vajalik.

Teadlaste arvates kõige püsivamad kompleksühendid moodustavad need metalli-ioonid, mis omavad suuremat laengut ja väiksemat ioonraadiust. Ioonraadiusest ja kationi ionisatsioonipotentsiaalst tulenevalt reastatakse ülemineku- ja kahe-laengulised kationid komplekside püsivuse järgi: Mn < Fe < Co < Ni < Cu.

Olulist osa komplekside moodustamisel etendavad veel ka tsentraalaatomi ja ligandi elektronstruktuur, oksüdatsiooni-aste, elektronegatiivsus ja polariseeritavus. Kõik see määrab ära tekkiva kompleksi stereokeemilise ülesehituse, millest omakorda oleneb antud kompleksi püsivus. Termodünaamika seaduste järgi toimub kompleksi moodustamine  $\Delta H$  vähenemise ja  $\Delta S$  suurenemise arvel, mille resultaadina on reaktsiooni  $\Delta G < 0$  [18].

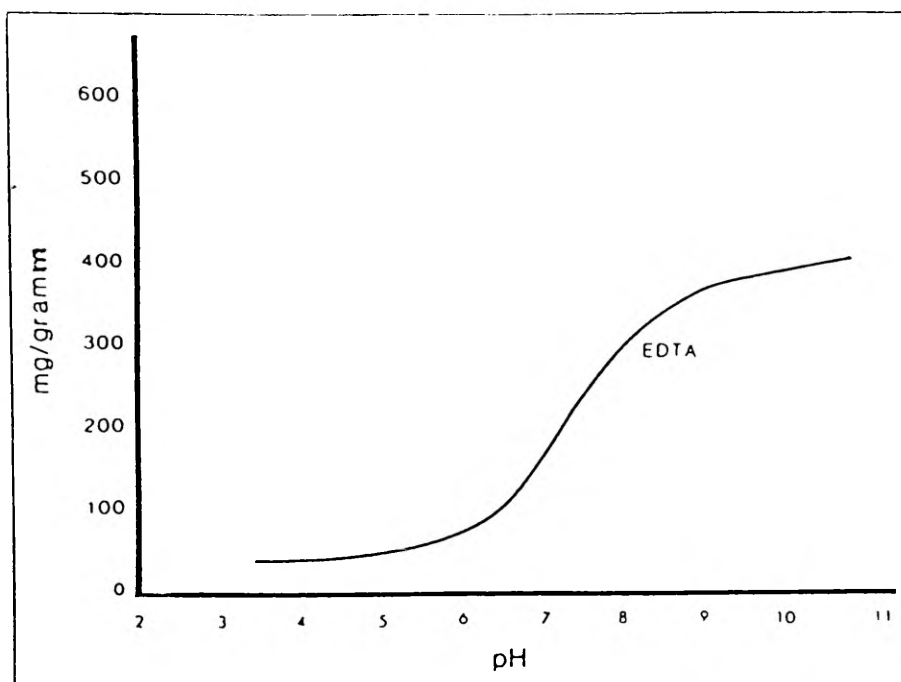
Iseloomustamiseks paremini tekkivate Me/EDTA komplekside stereokeemilise struktuuri keerulisust, toome näitena  $\text{Fe(EDTA)(H}_2\text{O)}^-$  geomeetrilise mudeli [19].



Joonis 2.6. Heksadentaatse seitsme koordinatsiooniarvuga  $\text{Fe(EDTA)(H}_2\text{O)}^-$  kompleksi mudel

Me/EDTA kompleksühendite moodustamisel peab tähelepanu pöörama ka lahustuvusele. EDTA ei lahustu etanoolis ega atsetoonis ning vees lagustub suhteliselt halvasti. EDTA lahustuvus vees on 25°C juures 0,5 g/l (Merck index, 11<sup>th</sup> ed. Rahway, USA, 1989).

Joonisel 2.7 on ära toodud EDTA lahustuvus vees sõltuvalt lahuse pH-st.



**Joonis 2.7.** EDTA lahustuvus (mg/g) vees 25° juures sõltuvalt lahuse pH-st

$H^+$  ja  $OH^-$ -ioonid mõjutavad metalli aatomi võimet moodustada komplekse. Samuti oleneb lahuse pH-st ka metallikatsioonide lahusesse viimine. Näiteks raud III-ioonid moodustavad aluselises keskkonnas raskesti lahustuvaid hüdroksiide ning seetõttu on raskendatud Fe/EDTA komplekside teke. Samuti on raud III ühendid ka üheks pruunide plekkide põhjustajaks paberis. Selleks, et muuta rauaioonid paremini lahustuvateks kompleksi moodustamise jaoks, redutseeritakse Fe III  $\rightarrow$  Fe II-ks. Pabermaterjalide restaureerimises leiab sel eesmärgil sageli kasutamist naatrium-tiosulfaat ja naatriumditionit.

EDTA ja teised kompleksimoodustajad leiavad kasutamist veel ka vesinikperoksiidi stabiliseerimisel, kuna tekivad eriti püsivad Me- $H_2O_2$ -kelaat kompleksid [18, 20].

Kuigi EDTA on aastaid olnud asendamatu kompleksimoodustaja ning leidnud laialdast praktilist kasutamist, on tal ka puudusi. Peamiseks puuduseks loetakse tema vähest lahustuvust ning kitsast pH intervalli kompleksi moodustamisel. Paberi restaureerimises ei kõlba EDTA käsikirjade töötlemiseks, kuna ta soodustab

raudgallustintide lahustumist paberis, põhjustades edasist tselluloosi katalüütilist oksüdeerimist [13].

Viimasel ajal on teadlaste poolt esitatud üsna vastakaid seisukohti EDTA mõjust paberi tugevusele. Graf ja Mahoney [21] on seisukohal, et EDTA ei suuda blokeerida rauaioonide poolt põhjustatud hüdroksüülradikaalide teket. Porck ja Casteljins [22] väidavad, et EDTA põhjustab paberi mehhaaniliste omaduste (rebimis-, tõmbe-, murdetugevus jne.) mõningase languse. Praeguseeni pole EDTA kasutamise suhtes paberi restaureerimises kindlatele seisukohtadele jõutud, seega peaks antud uurimistöo pakkuma huvi paljudele selles valdkonnas töötavatele teadlastele ja restaatoritele.

## 2.12. Pleegitamine

Pleegitamine on oma olemuselt protsess, mille abil lagundatakse kromofoorseid rühmi sisaldavad ühendid või muudetakse viimaste struktuuri, eesmärgiga parandada teatud materjali või aine valgedust.

Pleegitamise protsessi võib jagada kaheks:

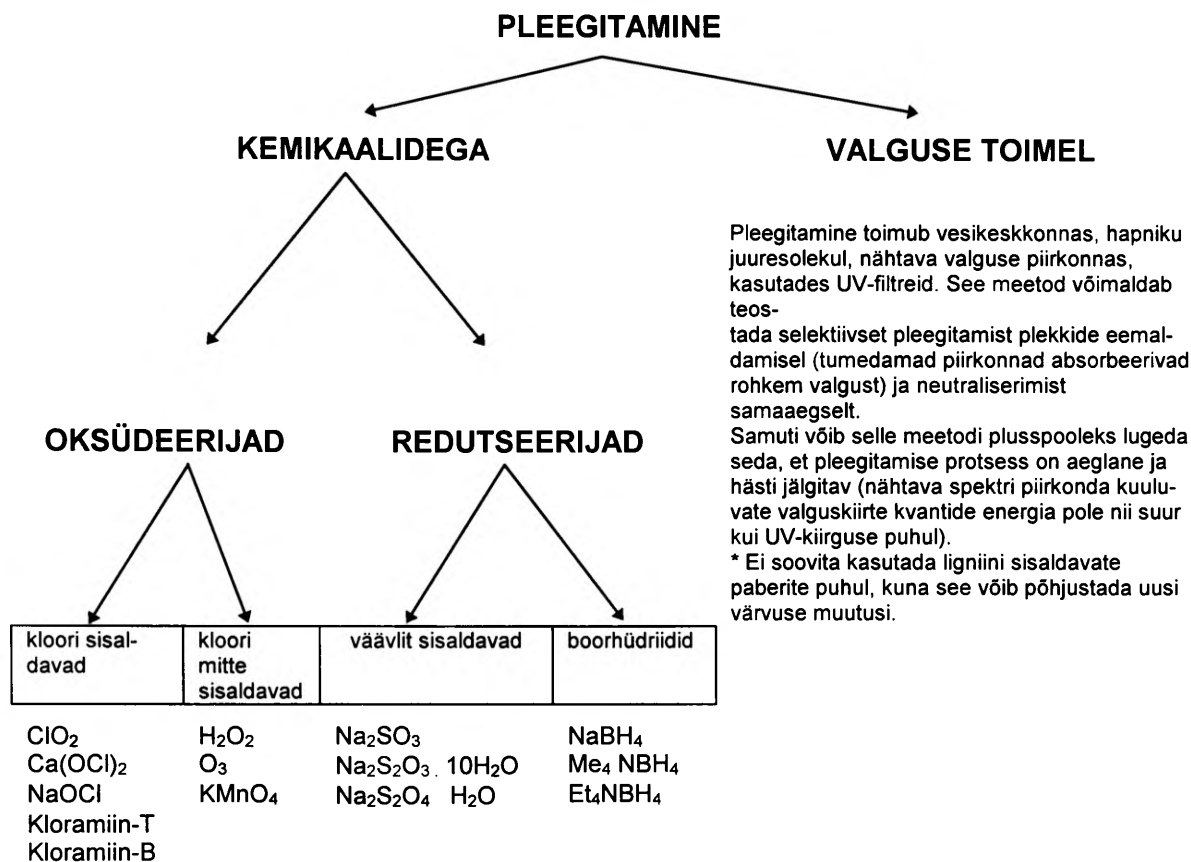
1) Pleegitamine, mille käigus lagundatakse kromofoorseid rühmi sisaldavad või nende tekkimist põhjustavad ühendid.

Näitena võiks tuua ligniini eraldamist paberi tööstuslikul valgendamisel kloori, kaltsium- või naatriumhüpokloriti, klooridioksiidi ja hapnikuga [23, 24].

2) Pleegitamine, millega kaasnev aine struktuuri muutumine kutsub esile kromofoorsete rühmade sisalduse vähenemise või nende kromofoorse efekti kadumise.

Näitena võiks tuua puidumassist valmistatud paberi valgendamise vesinikperoksiidiga, säilitades põhilise osa ligniinist. Viimane meetod pakub huvi eelkõige paberi konservaatoritele, kuna ligniini eemaldamise protsess põhjustab paberi täieliku hävimise.

Pleegitamist võiks iseloomustada järgmise skeemi abil:



Kuna tselluloosi kahjustusastme suurenemise ja pleegitamise stabiilsuse vähenemise vahel eksisteerib otsene korrelatsioon, siis võib stabiliseeritud vesinikperoksiidi pidada suurepäraseks pleegitajaks, eriti puidumassist valmistatud paberi puhul [25]. Kloori baasil valmistatud pleegitajate (eriti kloramiin-B, kloramiin-T) puhul on raskendatud kloorijääkide välja pesemine kampoliga liimistatud paberist. See põhjustab tselluloosi edasist oksüdatsiooni ning paberi mehhaanilise vastupidavuse vähenemist [26].

Pleegitamisel kasutatavaid redutseerijaid nimetatakse kirjanduses sageli ka anti-kloori nime all. Antud nimetus tuleneb sellest, et redutseerijaid kasutatakse kloori jääkide poolt põhjustatud oksüdatsiooniprotsesside pidurdamisel [27].

Pleegitamise efektiivsuse ja stabiilsuse järgi reastatakse redutseerijatest pleegitajad järgmiselt:

- naatriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- naatriumtiosulfaat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- naatriumdioniit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- tetraetüülammooniumboorhüdriid ( $\text{Et}_4\text{NBH}_4$ )
- tetrametüülammooniumboorhüdriid ( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )
- naatriumboorhüdriid ( $\text{NaBH}_4$ )

redokspotentsiaali,  
pleegitamise  
efektiivsuse,  
stabiilsuse kasv

Oluline on siin märkida, et pleegitamise efektiivsuse ja tselluloosikiudude kahjustusastme vahel ei ole korrelatsiooni.

Boorhüdriidid on võimelised redutseerima ligniinis sisalduvaid  $\alpha$ -karbonüülrühmi, kinoon- ja kinoonmetiid struktuure, seetõttu kasutatakse neid sageli peale oksüdeerijatega pleegitamist [28].

Väävlit sisaldavad pleegitajad omavad suhteliselt nõrkade redutseerijatena madalat pleegitusefektiivsust, seetõttu kasutatakse neid kombineeritult koos teiste pleegitajatega.

Järgnevalt peatutakse pikemalt pleegitamisel vesinikperoksiidi ja naatriumboorhüdriidiga, sest neid kasutatakse ka antud uurimistöös.

### 2.13. Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidiga

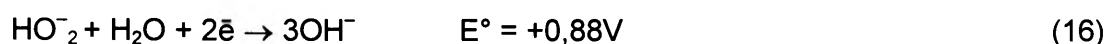
Ligniini sisaldavate puidumassist valmistatud paberite puhul leiab eelistatult kasutamist stabiliseeritud vesinikperoksiid, sest ta omab spetsiifilist toimet ligniinile ja

ligniinhenditele ning reageerib minimaalselt tselluloosiga. Kloorisisaldavate pleegitajate kasutamisel tekivad värvilised kloroligniinhendid, mis raskendavad kloori baasil valmistatud pleegitajate kasutamist. Kloroligniini lahustumine leelise toimega toimub paberi tööstuslikul valgendamisel kuni 70°C juures. Selline meetod osutub täiesti kõlbmatuks pabermaterjalide restaureerimisel.

Vesinikperoksiid laguneb vees ning tema vesilahus on nõrgalt happeline



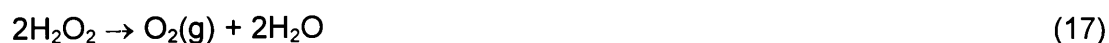
Tekkinud peroksiidaniooni ( $\text{HO}_2^-$ ) oksüdeerimisvõimel põhineb pleegitamise efekt.



Pleegitamise efektiivsus on suurem leeliselises keskkonnas ning kõrgematel temperatuuridel.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vesilahuste stabiilsus kasvab happelises keskkonnas, saavutades maksimumi pH 3,5–4,5 juures [29].

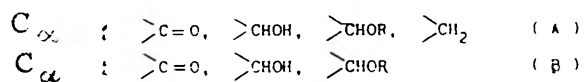
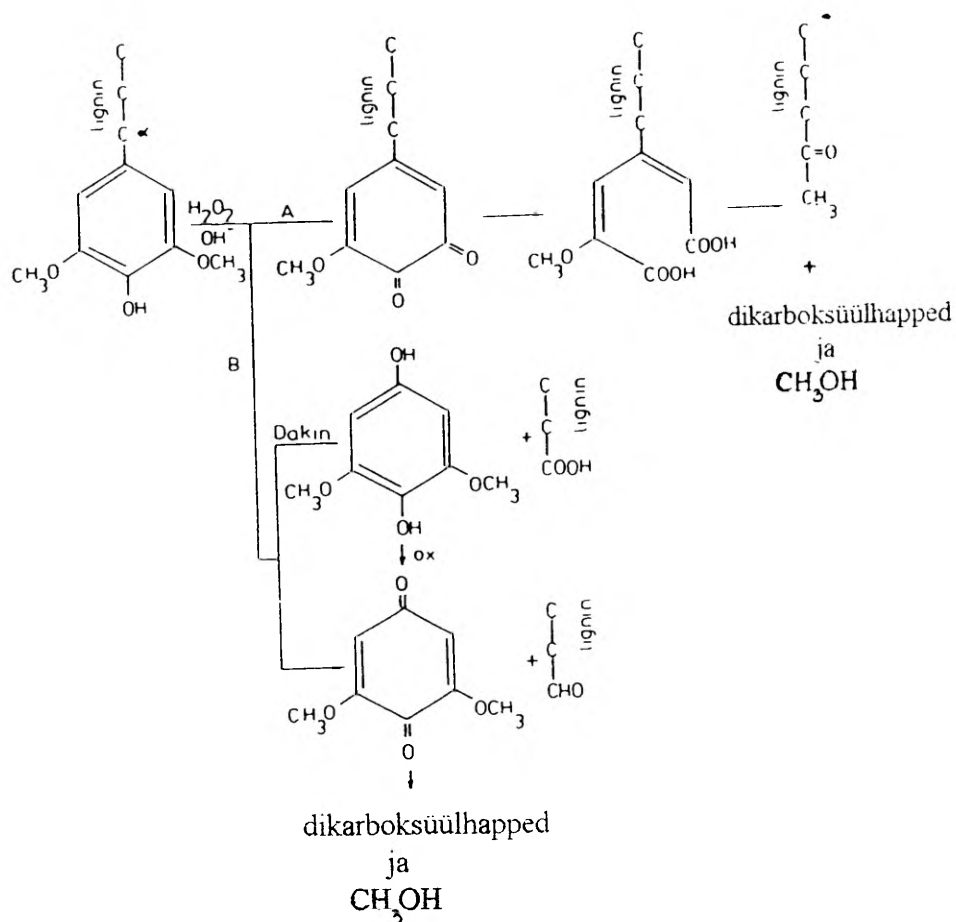
Restaureerimisel peetakse optimaalseks pleegitamislahuse pH-ks 9–10. Neis tingimustes kahjustub tselluloos kõige vähem ja pleegitamise efektiivsus ning stabiilsus on parem. Kõige sagedamini kasutatakse 1–2% pleegituslahust [25, 30, 31, 32].

Vesinikperoksiidi vesilahus laguneb pöördumatult hapnikuks ja veeks



Seda protsessi kiirendavad  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Mn}^{2+}$ - ja  $\text{Cu}^{2+}$ -katioonid. Vesinikperoksiidi lagunemisel eralduv hapnik põhjustab tselluloosi lagunemise radikaalmehhanismi abil. See ongi põhjuseks, miks vesinikperoksiidi on vaja stabiliseerida [2, 20].

Vesinikperoksiid reageerib ligniinikromofooridega ja mitte ligniinsete polüfenoolidega [2.4 ja 2.5] (joonis 2.8):



**Joonis 2.8.** Vesnikperoksiidi reageerimine ligniiniga pleegitamise protsessis

$\alpha$ -karbonüülrühm reageerib vesnikperoksiidiga eelistatult, kui vaba hüdroksüülrühm on para-asendis.

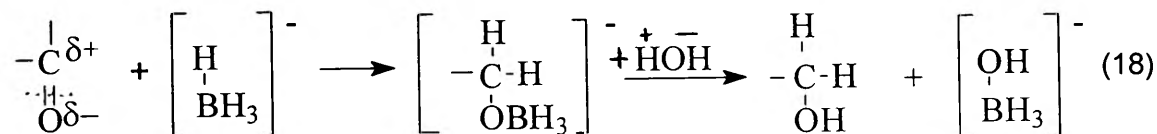
Dakini reaktsiooni tagajärjel tekib metoksühüdrosükinoon, mille edasise oksüdeerimise produktideks on diakarboksüülhapped ja  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Ligniinisaldavate paberite pleegitamisel stabiliseeritud vesnikperoksiidiga on oluline, et pleegitamise protsess viiakse läbi optimaalsetes tingimustes. Vesnikperoksiidi poolt lõhutud  $\alpha$ -karbonüül-

rühmadest võivad pleegitamise tagajärjel tekkida uued sekundaarsed  $\alpha$ -karbonüülstruktuuriga kromofoorid [28]. Seepärast soovitatakse peale vesinikperoksiidiga töötlemist pleegitada redutseerijaga ( $\text{NaBH}_4$ ), mille tagajärjel karbonüülrühmad redutseeritakse ning paraneb mitte ainult pleegitamise efektiivsus vaid ka stabiilsus [2, 33].

#### 2.14. Pleegitamine naatriumboorhüdriidiga

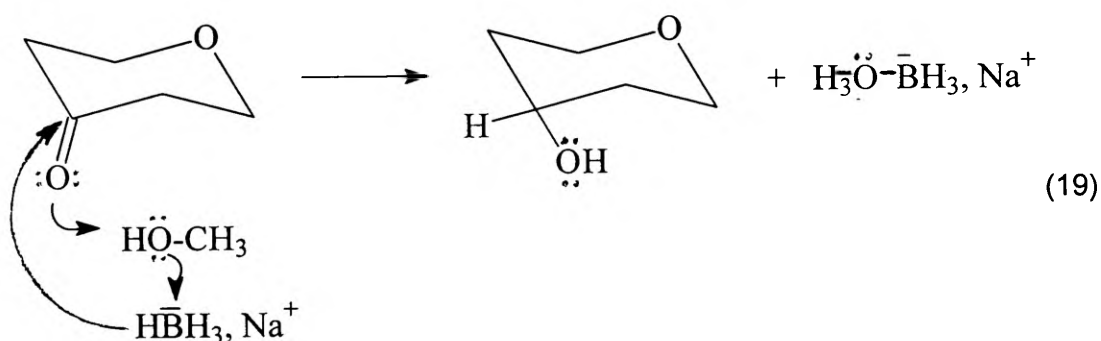
Boorhüdriidid reastatakse redutseerimisvõime ja pleegitusefektiivsuse järgi:  $\text{Et}_4\text{NBH}_4 < \text{Me}_4\text{NBH}_4 < \text{NaBH}_4$ , kusjuures erinevused pole märkimisväärsed [27].

Naatriumboorhüdriidi pleegitamise efekt põhineb sellel, et tugeva redutseerijana on ta võimeline redutseerima tselluloosi karbonüülrühmad hüdroksüülrühmadeks [34], kusjuures eelistatult toimub see reaktsioon  $\text{C}_6$  juures, mille tagajärjel tekivad primaarsed alkoholid:



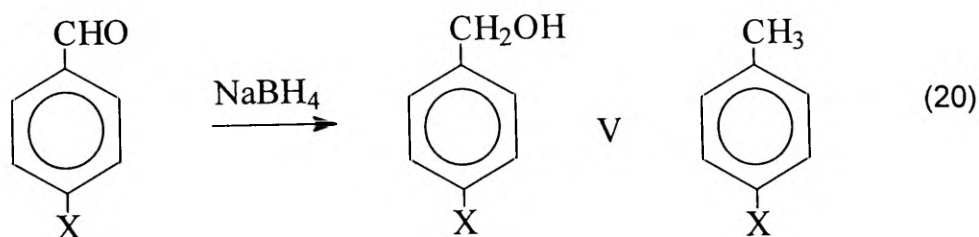
Redutseerimise mehhanism põhineb hüdriidiooni ( $:\text{H}^-$ ) üleminekul polariseeritud karbonüülrühma süsiniku juurde, kusjuures boori aatom ühineb karbonüülrühma hapniku aatomiga. Tekkinud vaheprodukt laguneb hüdroolüüsil ning reaktsiooni tulemuseks on polüoolide teke [35].

Karbonüülrühmade redutseerimine C<sub>2</sub> ja C<sub>3</sub> juures on aeglasem, kuna NaBH<sub>4</sub> juurdepääs on raskendatud tselluloosi stereokeemilise struktuuri iseärasuste tõttu. Naatriumboorhüdiidi alkoholilahuses toimub see protsess järgmiselt:

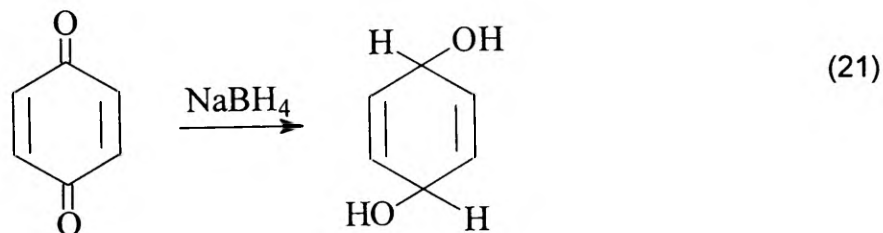


NaBH<sub>4</sub> hüdiidioon ühineb karbonüülrühma süsinikuga. Redutseerimisprotsessi toimumiseks vajalik teine vesiniku aatom saadakse metanoolilt. Üks mool naatriumboorhüdiidi redutseerib neli mooli aldehüüdi või ketooni, kusjuures NaBH<sub>4</sub> ei reageeri karboksüülhapete, amiidide ja süsinik – süsinik kaksiksidemega [36].

Aromaatsed karbonüülrühmad redutseeritakse NaBH<sub>4</sub> poolt alkoholideks või metüülrühmadeks vaid väga vähesel määral (see reaktsioon toimub märksa edukamalt diboraani kasutades) [34].



Kinoonide redutseerimine  $\text{NaBH}_4$  toimel kulgeb järgmiselt:



Naatriumboorhüdrüidi kasutatakse sageli ka ligniini sisaldavate paberite pleegitamisel kombineeritult peale stabiliseeritud vesinikperoksiidiga töötlemist [37].

Boorhüdrüidid ( $\text{BH}_4^-$ ) lagunevad vees või alkoholis, eraldades vesinikku ning moodustades mitmesuguseid boori ühendeid.



Reaktsioonil eralduv vesinik põhjustab lahuses gaasimullide teket ning eriti intensiivsel reaktsiooni toimumisel viib see paberi struktuuri lõhkumiseni. Seetõttu on oluline saavutada  $\text{NaBH}_4$  aeglane lagunemine. Samuti ei tohiks kasutada värskelt valmistatud pleegituslahuseid, vaid lasta lahustel seista kuni reaktsioon aeglustub. Vesiniku eraldumine ei ole nii energiline kui kasutada alkoholilahuseid.

Naatriumboorhüdrüidi lagunemine kiireneb happelisemas keskkonnas ja kõrgematel temperatuuridel.



Kõige optimaalsemateks peetakse 0,5–1%-list  $\text{NaBH}_4$  kontsentratsiooni ja pH vahemikku 9,0–9,5. Neis tingimustes on  $\text{NaBH}_4$  pleegituslahuse efektiivsus kõrge, seejuures vesiniku eraldumine on küllaltki aeglane [25, 30, 31, 32, 38]. Naatriumboorhüdrüidi lagunemisel vees tekivad naatriumboraadid käituvad puhvritena, hoides pleegituslahuse pH 9 lähedal. Naatriumboraatide hüdrolüüsil moodustub  $\text{NaOH}$ . Seepärast peab olema ettevaatlik naatriumboorhüdrüidi kasutamisel nende materjalide puhul mis on tundlikud naatriumhüdroksiidi toimele (käsikirjad, värvilised trükised jne.)

[31, 32]. Peale pleegitamist tuleb paber korralikult pesta 1%-lise äädikhappega eemaldamiseks boorhüdriidi ja naatriumboraatide jäägid. Seejärel pestakse paber uuesti ning neutraliseeritakse kaltsiumhüdrosiidiga.

Boorhüdriidide lagunemist kiirendavad järgmised metalliioonid:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  [12, 25]. Seetõttu on oluline pleegituslahuste valmistamisel kasutada deioniseeritud või destilleeritud vett. Kasulikuks võib osutada samuti kompleksühendite kasutamine [2.11.]

Naatriumboorhüdriidi negatiivne mõju paberi tugevusele (rebimis-, tõmbe-, murde-tugevus) pole siiani erialases kirjanduses kajastamist leidnud [14]. Kuna naatriumboorhüdriidiga saavutatakse väga kõrge valgusus, siis on mõnel juhul täheldatud peale termilist vanandamist pleegitusstabiilsuse langemise kiiremat tempot võrreldes teiste pleegitajatega [39].

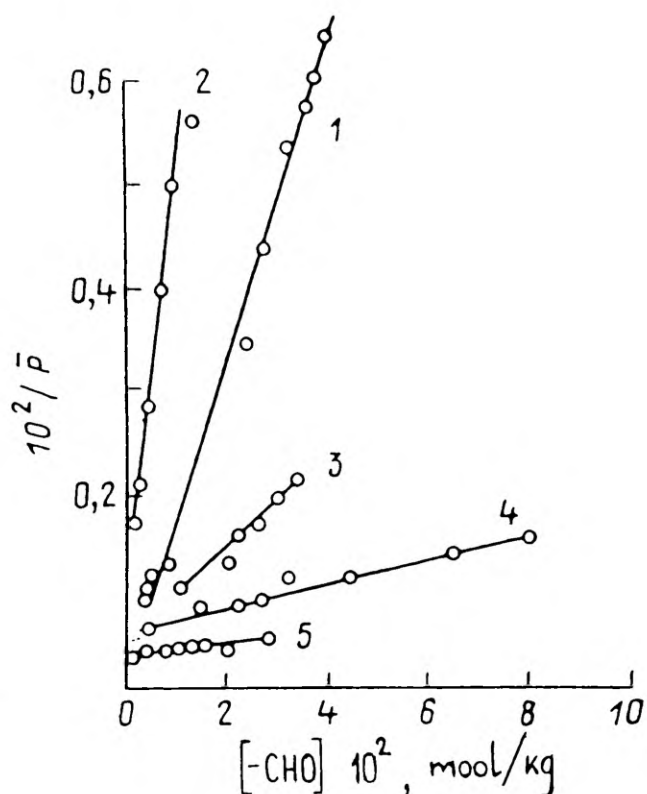
Kokkuvõtvalt võib öelda, et naatriumboorhüdriid on suurepärase pleegitamise omadustega ning tselluloosi stabiliseeriv reagent, mille õigel kasutamisel on võimalik saavutada väga häid tulemusi [40].

## **2.15. Karbonüül- ja karboksüülrühmade sisaldus kui tselluloosi destruktsiooni iseloomustavad suurused. Määramise meetodid**

Tselluloosi destruktsiooniastet iseloomustatakse nii keemiliste kui ka füüsikaliste suurustega. Füüsikalistest näitajatest on tuntumad paberi rebimis-, tõmbe- ja murdumistugevus. Keemilistest suurustest võiks nimetada tselluloosi viskoossust, molekulmassi, karbonüül- ja karboksüülrühmade sisaldust, mis kõik kokku iseloomustavad tselluloosi polümerisatsiooniastet.

Antud uurimustöös valiti tselluloosi destruktsiooni iseloomustavateks suurusteks karbonüül- (CHO) ja karboksüül- (COOH) rühmade sisaldus, kuna antud rühmade sisaldus annab meile olulist informatsiooni ka pleegitamisprotsesside efektiivsuse ja stabiilsuse kohta. Karbonüül- ja karboksüülrühmade sisalduse kaudu iseloomustatakse sageli tselluloosi fotokeemilist destruktsiooni, kuna CHO- ja COOH-rühmade sisaldus on proportsionaalne peale langeva valguse kiirguse hulgaga. Karbonüülrühmade sisalduse muutumise uurimine erinevate destruktsiooniprotsesside käigus on viinud järeldusele, et eksisteerib lineaarne sõltuvus CHO-rühmade sisalduse ja polümerisatsiooniastme pöördväärtuse vahel [3].

- |                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------|
| 1 – hüdroolüüs (1 N HCl)                                             |
| 2 – termiline lagunemine (109°C)                                     |
| 3 – foto-oksüdatsioon (sensibilisaatoritena kasutati küüpvärvaineid) |
| 4 – fotolüüs (254 nm, vaakumis)                                      |
| 5 – foto-oksüdatsioon (365 nm)                                       |



**Joonis 2.9.** Polümerisatsiooniastme pöördväärtuse ( $1/\bar{P}$ ) ja karbonüülrühmade sisalduse  $[-CHO]$  vaheline sõltuvus tselluloosi erinevate destruktsiooni protsesside korral

Karbonüülrühmade sisalduse määramisel on enam levinud **vasearvu meetod** [41]. Kasutamist on leidnud ka spektraalanalüüs. Kuid näiteks IP-spektroskoopia järgi saadud CHO-rühmade sisaldus on väiksem keemiliste meetoditega saadud tulemusest. Põhjus on siin see, et oksüdeerunud tselluloosi aldehüüdrühmad moodustavad molekulisiseseid ja molekulidevahelisi atsetaal- või poolatsetaalseid sidemeid, kusjuures spektraalanalüüsi meetoditega määratakse see osa aldehüüdrühmadest, mis on vabas olekus. Keemiliste meetoditega aga lõhutakse need keemilised sidemed ning saadakse ka atsetaal- või poolatsetaalsel kujul esinevate aldehüüdrühmade sisaldus. Viimased on aga ühed peamised kromofoorid, mis põhjustavad värvuse muutumisi paberis [3]. Karboksüülrühmade määramismeetodeid on kirjeldatud magistritöö juurde lisatud artiklis "Changes in the content of carboxyl groups on different kinds of paper during accelerated aging" (PUBLIKATSIOONID P-1).

## 3. EKSPERIMENTAALNE OSA

### 3.1. Lühiülevaade

Antud magistritöö eksperimentaalses osas uuriti kolme erinevat paberisorti:

1. Kirjapaber
2. Ajalehepaber
3. Kaltsupaber

Paberisortide selline valik on põhjendatud järgmiselt:

- Ligniini sisaldavad paberid (paber 1 ja 2) alluvad rohkem foto-keemilistele destruktsiooni protsessidele ning oksüdeerimisele ja happelisele hüdroolüüsile. Tartu Ülikooli Raamatukogus ongi põhiprobleemiks just ajalehtede ja ligniini sisaldavale paberile trükitud kirjanduse (alates 1860ndatest) säilitamine.
- Kaltsupaberile trükitud kirjandus on palju paremas seisukorras, kuid siingi on täheldatud nn. "foxing" plekkide esile tulemist, seda eriti ülikooli raamatukogu graafika kogus. Kuna graafiliste lehtede trükkimisel on kasutatud enamasti kaltsupaberit, siis leiti, et paber 3 osutub heaks võrdlusmaterjaliks.

Eksperimentaalses osas määrati paberitel järgmised suurused:

- niiskuse sisaldus,
- mineraalainete sisaldus,
- liim- ja ekstraktiivainete sisaldus (paber 3),
- liimaine kvalitatiivne analüüs (paber 3),
- ligniini kvalitatiivne (paber 1, 2 ja 3) ja kvantitatiivne (paber 2) määramine,
- raua, vase ja alumiiniumi kvantitatiivne analüüs (paber 3),
- karbonüül- (CHO) ja karboksüül- (COOH) rühmade sisaldus,
- valgedus.

Eksperimentaalse osa võib jagada kaheks. Esimeses osas uuriti stabiliseeritud  $H_2O_2$  toimet ligniini sisaldavate paberite struktuurile valgendamise protsessis. Teises osas oli peaarõhk kaltsupaberi struktuuri muutuste uurimisel, kasutades redutseerijaid ( $NaBH_4$  ja  $Na_2S_2O_3$ ), kusjuures eraldi vaadeldi raua- ja vaseioonide sidumist kompleksi EDTA toimel.

### 3.2. Ligniini sisaldavate paberite pleegitamine vesinikperoksiidi abil erinevate stabilisaatorite juuresolekul

Vesinikperoksiidi stabiliseerimiseks on mitu võimalust:

1. Metallioonid deaktiveeritakse neutraliseerimise abil, kuna aluselises keskkonnas tekivad nende metallide vees raskestilahustuvad oksiidid ja hüdroksiidid.
2. Naatriumsilikaat ja magneesiumsulfaat moodustavad metallioonidega koordinaatsioonilisi ühendeid, deaktiveerides viimased. Magneesiumhüdroksiidi ja magneesiumsilikaadi kasutamisel moodustub kolloidne suspensioon, mis adsorbeerib metallioone.
3. EDTA (etüleendiamiintetraädikhape e. triloon-B) kui kompleksimoodustaja kasutamine koos redutseerijaga ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) nii lahuses kui ka paberis olevate raua- ja vasekatioonide eemaldamisel või sidumisel kompleksi.

#### Uurimustöö eesmärk

1. Võrrelda vesinikperoksiidi pleegitusefektiivsust ning stabiilsust, kasutades selleks erinevaid stabilisaatoreid.
2. Uurida erinevate pleegituslahuste kahjulikku toimet paberile ja võrrelda seda pleegitamata paberiga. Paberit kahjustavat toimet iseloomustatakse karbonüül-(CHO) ja karboksüülrühmade (COOH) määramise kaudu.
3. Selgitada välja, milliste stabilisaatoritega stabiliseeritud vesinikperoksiid kahjustab puidumassi paberit vähem, omades samaaegselt kõrget pleegitusefektiivsust ning pleegitusstabiilsust.

Antud töö eesmärgiks ei olnud uurida vesinikperoksiidi poolt põhjustatud füüsikalisi kahjustusi tselluloosikiududele, samuti pleegitaja mõju tintidele ja pigmentidele.

#### Eksperimendi kirjeldus

Antud eksperimendi läbiviimiseks valiti kirja- ja ajalehepaber (tabel 3.1.).

**Paberi pH, niiskuse- ja mineraalainete sisalduse määramise meetodikat on üksikasjalikult kirjeldatud publikatsioonis (PUBLIKATSIOONID P 1).**

**Ligniini kvalitatiivsel määramisel kasutati floroglutsiini testi [41]. Mõlema paberi puhul andis test positiivse tulemuse.**

Ajalehepaberis määrati ligniini sisaldus ka kvantitatiivselt. **Ligniini kvantitatiivsel määramisel töödeldi ajalehepaberit (ca 1 g) enne ekstraktsiooniaparaadis benseeni ja etanooli seguga. Selle töötlemise tulemusel eemaldati vaigud ja rasvad. Seejärel asetati paber kolbi, milles oli 15 ml 75% väävelhappe ja 80% fosforhappe segu (6 1). Segu kuumutati  $35^\circ \pm 5^\circ\text{C}$  juures 45 minuti jooksul, aeg-ajalt klaaspulgaga segades. Peale 45 minuti möödumist lisati kolbi 400 ml destilleeritud vett ja keedeti 15 minutit. Seejärel jahutati ja segu jäeti seisma 10 minutiks.**

Sademena eralduv ligniin filtreeriti eelnevalt kaalutud klaasfiltril. Filtrile jäänud ligniin kuivatati, pesti 0,5%lise kuuma naatriumkarbonaadi lahusega hapete jälgede kadumiseni. Pesemist teostati nõrgas vaakumis.

Ligniini kuivatati kuivatuskapis  $103^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$  ja kaaluti. Täpsemate tulemuste saavutamiseks määratakse ligniinis soolade sisaldus. Selleks kuivatatud ligniini põletati ja asetati seejärel muhvelahju, kus hoiti temperatuuril  $572 \pm 25^{\circ}\text{C}$  juures kuni püsiva kaalutiseni.

Ligniini sisaldus pabermaterjalis arvutati järgmise valemi järgi:

$$x = \frac{(L-z) \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot (100-w) \cdot (100-E)} = \dots\dots \%$$

- L — ligniini mass (g)
- z — mineraalainete mass (g)
- g — õhkuuiva paberi kaalutis (g)
- w — paberi niiskuse sisaldus (%)
- E — ekstraheeritud ainete sisaldus (%)

Kahe paralleelkatse tulemusel saadi ajalehepaberi keskmiseks ligniini sisalduseks 28,16%.

**Tabel 3.1. Analüüsitavad paberid**

	Paberi number	
	1.	2.
Paberi sort	Kirjapaber 50% pleegitatud sulfit-selluloos, 50% pleegitamata sulfit-selluloos	Ajalehepaber
Valmistamise koht	Venemaa	Venemaa
Valmistamise aeg	19.03.1989. a.	28.08.1992. a.
Kaal ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	63	45–48
Niiskuse sisaldus	3,30	5,77
Mineraalaine sisaldus (%)	15,82	0,83
Ligniini sisaldus fluoroglütisinooli test	+	+
pH	6,5	6,4

Ekspereimendis kasutati järgmisi pleegitamislahuseid:

A. 2% stabiliseeritud vesinikperoksiid:

- 67ml                    30%  $\text{H}_2\text{O}_2$
- 7,5 ml                 4,9M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
- 925 ml                 dest.  $\text{H}_2\text{O}$
- 5 g                         $\text{MgSO}_4$
- 5 g                         $\text{NaOH}$
- 5 g                         $\text{Na}_2\text{CO}_3$

B. 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 2%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (1/1)

C. 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  / 2%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  / 0,1M EDTA (1/1/1)

Lahust B kasutati pleegitamislahuse C võrdluslahusena. Lahuste B ja C selline valik põhines vajadusel uurida, kuidas mõjutab Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EDTA süsteem, mida kasutatakse paberis olevate raua- ja vaseioonide sidumisel kompleksi, vesinikperoksiidiga pleegitamise protsessi.

Pleegitati 22°C ning pH 9,5 juures. Pleegitamise pH väärtusi kontrolliti pidevalt ning hoiti stabiilsena äädikhappe või naatriumhüdroksiidi lisamise abil. Pleegitamise ajaks valiti 2, 4, 8 ja 16 minutit. Peale pleegitamist pesti pabereid 15 min. jooksul kolmes erinevas 1,5 l destilleeritud veega täidetud vannis, eemaldamaks pleegitusjäakaineid. Seejärel kuivatati pabereid kuivatuspaberite vahel ja mõõdeti paberi valgedus ning CHO- ja COOH-rühmade sisaldus.

Paberi valgeduse mõõtmiseks kasutati spektrofotomeetrit koos hajutamissfääriga. Võrdlusstandardina kasutati baariumsulfaati. Paberi valgedus mõõdeti 457nm juures (LISA 7). Aldehüüdrühmade sisaldus määrati vasearvu kaudu (TAPPI Standard T 340) [41]. Karboksüülrühmade sisalduse määramiseks kasutati kaltsiumatsetaadi meetodit [10].

Hindamaks stabiliseeritud vesinikperoksiidi toimet ligniini sisaldavale paberile ning erinevate pleegitamislahuste efektiivsust, viidi läbi paberi termiline vanandamine pimedas 28 päeva jooksul 75°C ja 40% relatiivse õhuniiskuse juures. Peale termilist vanandamist mõõdeti paberite valgedus, CHO- ja COOH-rühmade sisaldus.

## Tulemuste arutelu

Erinevate pleegitamislahuste efektiivsust iseloomustab tabel 3.2. ja joonis 3.1.

**Tabel 3.2.** Valgeduse mõõtmise tulemused peale 16 min. pleegitamist

Paber	Pleegitamislahus	Peale pleegitamist mõõdetud valgedus	Valgeduse väärtuse suurenemine, %
1	A	87,03	21,82
	B	77,88	12,64
	C	75,71	10,13
2	A	84,86	25,78
	B	78,64	19,91
	C	69,83	9,81

Kirjapaberil tõusis paberi valgedus peale pesemist 68,04%-lt 71,44%-ni (4,76%) Ajalehepaberil mõõdeti valgeduseks 62,98%, peale pesemist tõusis vastav näitaja 66,80%-ni (5,72%).

Kui suurimat valgeduse väärtuse tõusu täheldati kirjapaberi puhul lahuse A ja ajalehepaberi puhul lahuse B kasutamisel, siis nende lahustega pleegitatud paberite valgeduse stabiilsus jäi alla pleegituslahusega C töödeldud paberitele (tabel 3.3. ja joonis 3.2). Seega annab kompleksimoodustaja EDTA kasutamine positiivseid tulemusi paberite valgeduse stabiilsuse parandamisel.

**Tabel 3.3.** Valgeduse mõõtmise tulemused peale termilist vanandamist

Paber	Pleegitamislahus	Peale 16 min. pleegitamist mõõdetud valgedus (%)	Peale termilist vanandamist (28 p.) mõõdetud valgedus (%)	Valgeduse väärtuse vähenamine peale termilist vanandamist
1	A	87,03	68,14	21,71
	B	77,88	65,01	16,53
	C	75,71	64,11	15,33
2	A	84,86	50,35	40,67
	B	78,64	58,88	25,13
	C	69,83	65,14	6,72

Karbonüül- ja karboksüülrühmade sisalduse muutused kirja- ja ajalehepaberis ei langenud kokku. Kui kirjapaberis CHO-rühmade sisaldus kasvas peale pleegitamist lahustega A, B ja C mõnevõrra, siis karbonüülrühmade sisaldus peale termilist vanandamist jäi siiski madalamale tasemele võrreldes pleegitamata paberiga. Ajalehepaberis aga saadi lahusega A töötlemise tulemusel kõrgem karbonüülrühmade sisalduse väärtus kui pleegitamata paberis (tabel 3.4. ja joonis 3.3.). See näitab, et ligniini sisaldavate paberite puhul vasearvu määramisel saadud muutused karbonüülrühmade sisalduses ei korreleeru valgeduse väärtuste muutustega. Valgeduse väärtuste suurenemine on siis tingitud ligniinis olevate teiste kromofooride oksüdeerimisega vesinikperoksiidi toimel (Dakini reaktsioon, joonis 2.8.).

**Tabel 3.4.** COOH- ja CHO-rühmade sisalduse määramise tulemused

Paber	COOH $10^{-3}$ (%)		CHO sisaldus (vasearv)	
	Peale pleegitamist	Peale termilist vanandamist (28 p.)	Peale pleegitamist	Peale termilist vanandamist (28 p.)
1	2.84	4.78	0.91	2.49
1A <sub>2</sub>	2.82	4.05	1.16	1.75
1A <sub>3</sub>	2.97	3.96	1.16	1.80
1A <sub>4</sub>	3.00	4.05	1.20	1.90
1A <sub>5</sub>	3.00	4.05	1.20	1.88
1B <sub>2</sub>	3.26	3.71	1.08	1.91
1B <sub>3</sub>	3.21	3.76	1.20	1.90
1B <sub>4</sub>	3.32	3.80	1.27	1.62
1B <sub>5</sub>	3.67	3.94	1.27	1.41
1C <sub>2</sub>	4.45	5.94	1.06	1.58
1C <sub>3</sub>	4.38	5.82	1.02	1.52
1C <sub>4</sub>	4.65	6.15	1.21	1.63
1C <sub>5</sub>	4.80	7.72	1.24	1.71
2	4.01	7.76	2.27	2.61
2A <sub>2</sub>	4.59	6.15	2.30	2.52
2A <sub>3</sub>	4.93	6.40	2.35	2.70
2A <sub>4</sub>	5.43	6.84	2.42	2.81
2A <sub>5</sub>	5.48	6.83	2.47	2.84
2B <sub>2</sub>	6.07	6.90	2.03	2.60
2B <sub>3</sub>	6.21	7.08	2.05	2.64
2B <sub>4</sub>	6.49	7.31	2.15	2.70
2B <sub>5</sub>	6.77	7.49	1.92	2.78
2C <sub>2</sub>	5.07	5.81	1.94	1.99
2C <sub>3</sub>	5.05	5.84	1.88	2.00
2C <sub>4</sub>	5.22	6.19	1.86	2.06
2C <sub>5</sub>	5.50	7.74	1.67	1.92

1A<sub>2</sub> — Paber 1. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 2 min.

2A<sub>2</sub> — Paber 2. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 2 min.

1A<sub>3</sub> — Paber 1. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 4 min.

2A<sub>3</sub> — Paber 2. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 4 min.

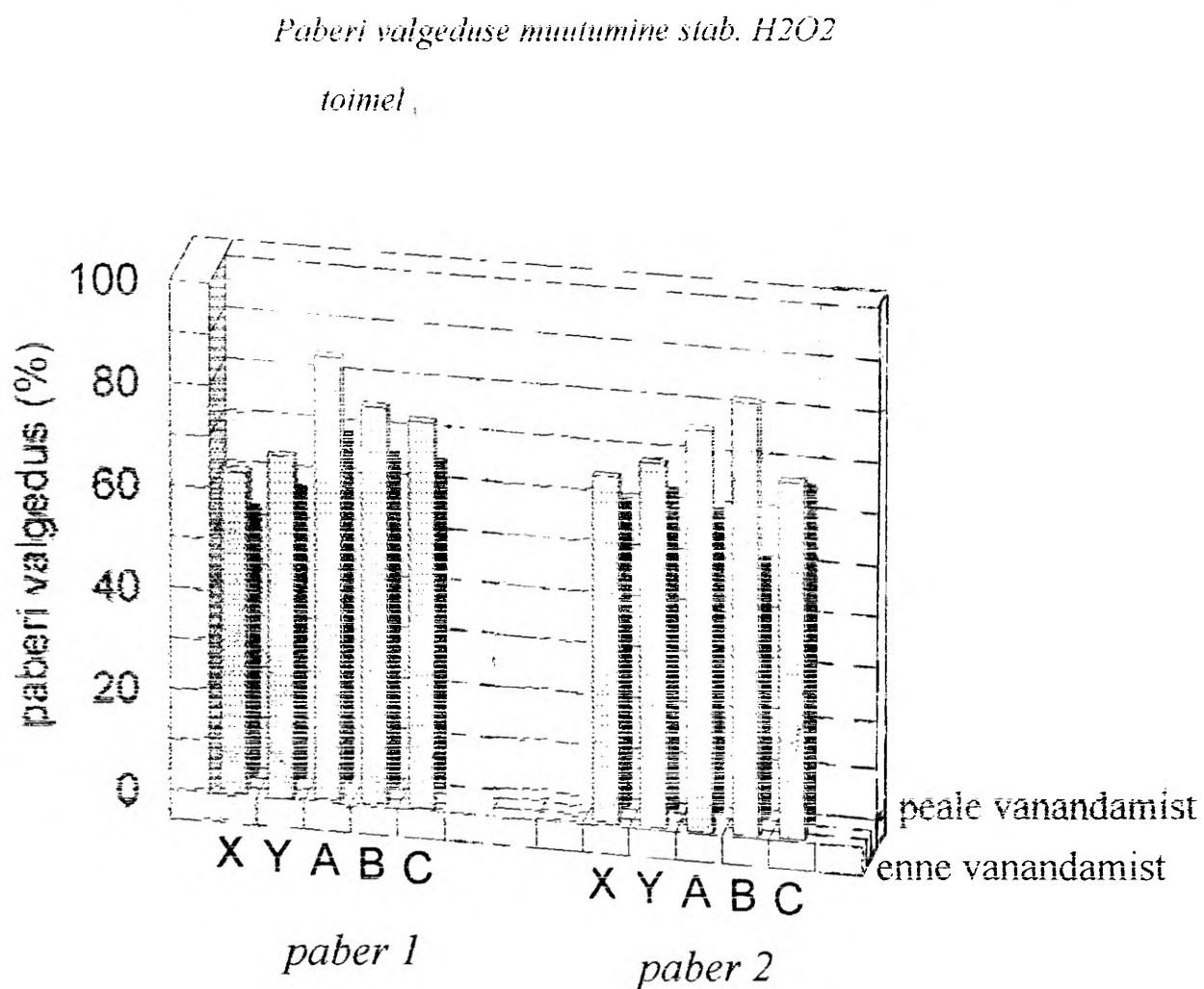
1A<sub>4</sub> — Paber 1. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 8 min.

2A<sub>4</sub> — Paber 2. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 8 min.

1A<sub>5</sub> — Paber 1. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 16 min.

2A<sub>5</sub> — Paber 2. pleegitatud lahusega A pleegitamise aeg — 16 min.

Joonis 3.1.

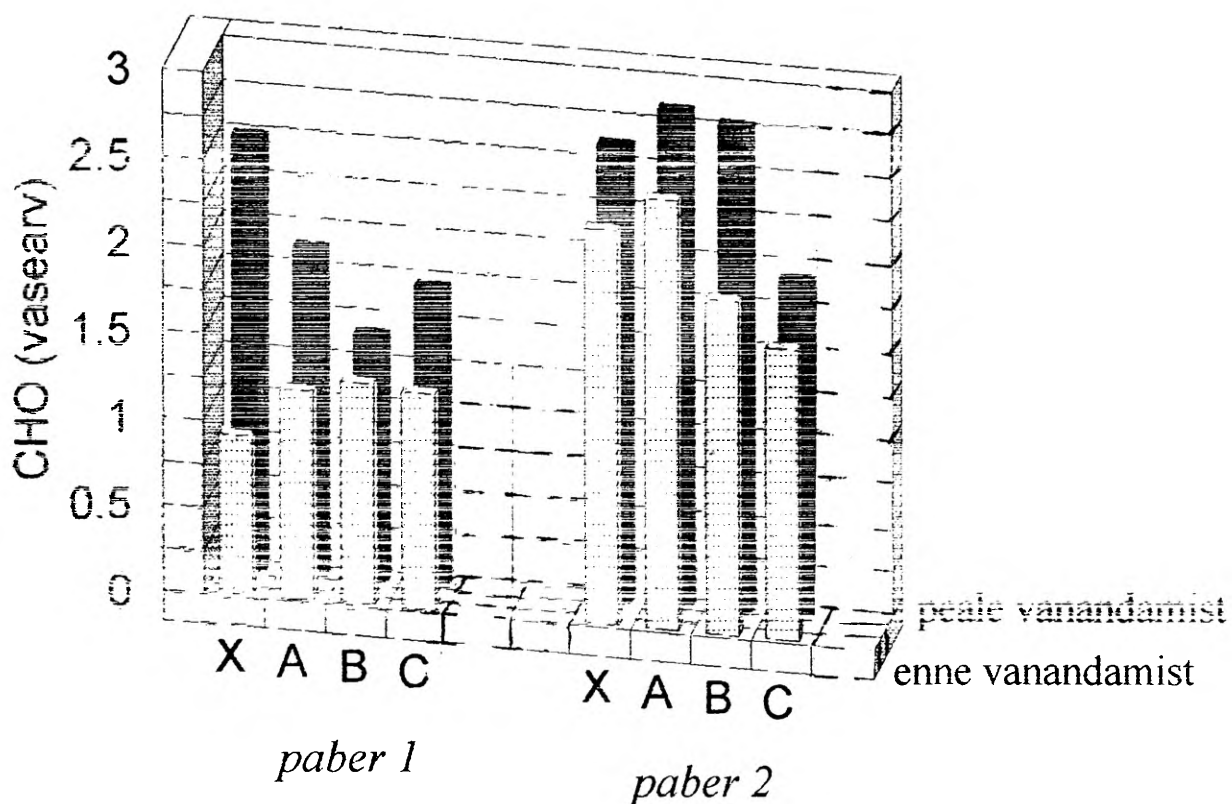


Pleegitamise aeg 16 minutit (X-pleegitamata paber, Y-pleegitamata pestud paber)

Joonis 3.2.

*Aldehüüdrühmade sisalduse muutumine*

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>toimel*

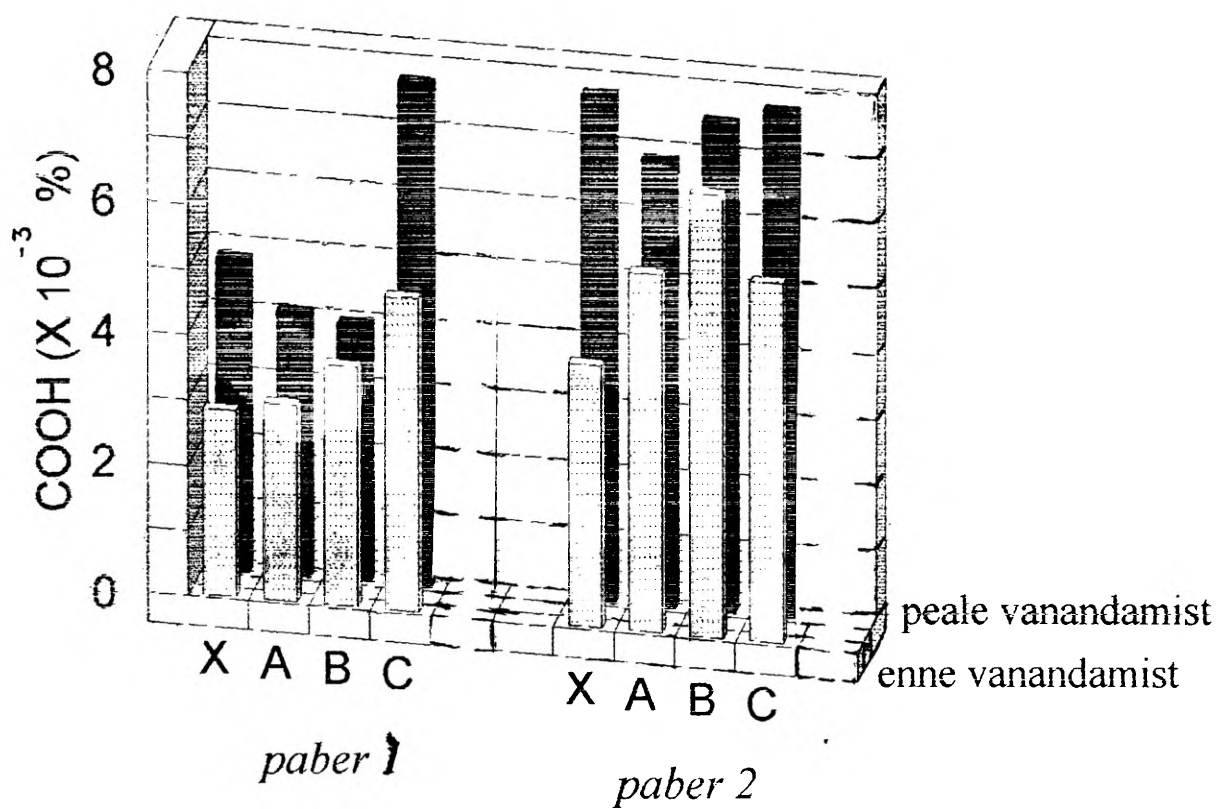


Pleegitamise aeg 16 minutit (X-pleegitamata paber)

Joonis 3.3.

Karboksüülrühmade sisalduse muutumine

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>toimel



Pleegitamise aeg 16 minutit (X-pleegitamata paber)

### 3.3. Kaltsupaberi pleegitamine ja stabiliseerimine redutseerijatega kompleksimoodustaja EDTA juuresolekul (PUBLIKATSIOONID P 2)

Eksperimendi eesmärgiks oli uurida pleegitamise protsessis redutseerijate poolt põhjustatud struktuuri muutusi kaltsupaberis ning EDTA efektiivsust raua- ja vaseioonide sidumisel. Kuna kaltsupaber koosneb peaaegu 100%-liselt tselluloosist, siis seetõttu võib eksperimendis saadud tulemusi rakendada tselluloosi struktuuri muutuste uurimisel pleegitamise ja stabiliseerimise protsessil.

Lisaks niiskuse ja mineraalainete sisaldusele määrati kaltsupaberis ekstraktiivainete sisaldus ning teostati paberi liimaine kvalitatiivne ja kvantitatiivne analüüs.

Liim- ja ekstraktiivainete kvantitatiivsel määramisel asetati 0,0002 g täpsusega kaalutud paber Soxleti ekstraheerimisaparaati ja töödeldi etanooli-benseeni seguga suhtes 2 : 1. Pärast 4,5 tunnist ekstraheerimist 85°C juures aurutati solvent 5–7 ml-ni rotaatoraurutil. Kolbi jäänud ekstrakt asetati kuivatuskappi ja hoiti seal püsiva kaalutiseni 103°C juures ning kaaluti.

Liimainete sisaldus (%) leiti valemist

$$E = \frac{(g_1 - g) \cdot 100}{g_2 (100 - w)} \cdot 100$$

E — liimainete sisaldus

g — kuiva kolvi kaal

g<sub>1</sub> — kolvi mass kuivatatud ekstraktiga

g<sub>2</sub> — paberi kaalutis õhus

w — tselluloosi niiskuse sisaldus (%)

[42]

Kolme mõõtmise tulemusel saadi ekstraktiiv- ja liimainete keskmiseks sisalduseks 0,91%.

Paberi liimaine kvalitatiivne analüüs viidi läbi kahes etapis. Esimeses etapis uuriti paberi ekstraheerimisel saadud liimainet IP-spektroskoopia abil. Kasutati PFS-2020 spektromeetrit. Liimaine spektreid võrreldi kahe kampoli proovi ja abietiinhappe omaga. Tulemustest selgus, et tegemist ei ole kampolliimidega (LISA 3–8).

Teises etapis määrati proteiini kvalitatiivne sisaldus [43]. Määramisel kasutati indikaatorina p-dimetüülaminobensaldehüüdi küllastatud lahust kontsentreeritud äädikhappes. Proteiini olemasolu korral värvuvad tselluloosikiud punakasvioletseks. Rektsioon andis positiivse tulemuse. Proteiini sisaldavatest liimainetest kasutatakse paberi liimistamiseks želatiini. Seega võib väita, et tegemist on želatiini baasil valmistatud liimiga. Tulemus langeb kokku ka kirjanduses kajastatud andmetega, mis kirjeldavad väga üksikasjalikult paberi tootmist ja liimistamist tolle aja Venemaal [Журнал мануфактуры и торговли. Сборник производству бумаги. 1830-1850. С.-Петербург].

Kirjanduses esinevate faktide tõepärasust aitas tõsta see, et paberi vesimärgi järgi õnnestus kindlaks teha antud paberit tootev tehas [44].

Hindamaks kompleksimoodustaja EDTA efektiivsust paberisolevate metalliioonide sidumisel kompleksi või eemaldamisel paberist viidi läbi raua, vase ja alumiiniumi kvantitatiivne analüüs.

Raua, vase ja alumiiniumi määramisel kasutati leekaatomabsorptsioon spektrometrit (VARIAN Spectr AA 250 Plus). Raua ja vase sisaldus määrati kahe erineva meetodi abil.

1. Happemeetod (Soome Standard SFS).
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /EDTA meetod.

Kindla kaalutisega paberit töödeldi 2%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (50 ml) ja 0,1 M EDTA (50 ml) lahusega 14 min (segamise aeg 3 min).

Raua määramisel hoiti lahuse pH 5,0, vase määramisel aga pH 9,5 [2.11.]. Peale filtreerimist pesti paberit 100 ml destilleeritud veega ning ekstrakt kanti üle 200 ml mõõtekolbi. Fe ja Cu sisalduse määramiseks leekaatomabsorptsioon spektrometriga võeti 5 ml uuritavat lahust.

Määramise tulemused on toodud ära tabelis 3.5.

**Tabel 3.5.** Raua, vase ja alumiiniumi sisaldus paberis

Katse nr.	Element	Sisaldus (mg/1 g paberis)	
		Happemeetod	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /EDTA meetod
1	Fe	0,26	0,09
2	Fe	0,26	0,09
3	Cu	0,32	0,25
4	Cu	0,36	0,27
5	Al	0,32	
6	Al	0,30	

\* Al sisaldus määrati ainult happemeetodil

Ligniini määramise test floroglutsiiniga andis ligniini suhtes negatiivse reaktsiooni. Paberi analüüsil saadud tulemused on ära toodud tabelis 3.6.

**Tabel 3.6.** Andmed analüüsitava paberi kohta

Paberi sort	Valmistamise koht	Valmistamise aeg	Niiskuse sisaldus (%)	Mineraalainete sisaldus (%)	Ekstraktiivainete sisaldus (%)	Ligniini sisaldus (%)
Kaltsu-paber	Venemaa	1832. a.	3,62	1,16	0,91	–

### Eksperimendi kirjeldus

Pleegitamine viidi läbi 22°C juures. Kasutati seitset erinevat pleegitamislahust.

A – 1% NaBH<sub>4</sub> (pH 9,5)

B – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 H<sub>2</sub>O (pH 5,0)

C – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 H<sub>2</sub>O (pH 9,5)

D – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 H<sub>2</sub>O / 0,1 M EDTA (pH 5,0)

E – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 H<sub>2</sub>O / 0,1 M EDTA (pH 9,5)

F – lahus D (pH 5,0) + E (pH 9,5)

G – lahus F / 1% NaBH<sub>4</sub> (pH 9,5)

\* Naatriumboorhüdriidi sisaldavaid lahuseid ei kasutatud paberi pleegitamiseks kohe, vaid lasti lahustel seista 30 minutit, kuni vesiniku eraldumine oli aeglustunud.

Pleegitamislahuste pH-d reguleeriti ja hoiti vajalikul tasemel äädikhappe ja naatriumhüdrosiidi lisamise abil. Pleegitamise ajaks valiti 2, 6, 14 ja 26 minutit. Peale pleegitamist pesti pabereid 15 min. jooksul 3 erinevas destilleeritud veega täidetud vannis, et eemaldada paberisse jäänud pleegitusjääkained. Seejärel kuivatati paberid kuivatuspaberite vahel ja mõõdeti paberi valgedus ning CHO- ja COOH-rühmade sisaldus enne ja pärast paberite termilist vanandamist.

### Tulemuste arutelu

Naatriumboorhüdriidi kasutamise efektiivsus paberi pleegitamisel ja stabiliseerimisel on küllaldaselt kajastamist leidnud erialases kirjanduses. Antud uurimustöös saadud tulemused lisavad sellele veelkordselt kinnitust.

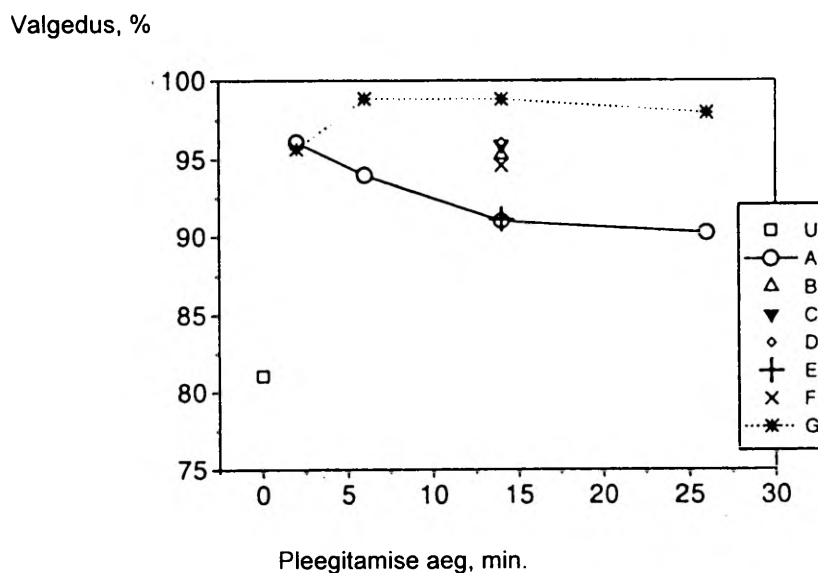
Erinevate lahuste pleegitamise efektiivsust iseloomustab tabel 3.7 ja joonis 3.4. Kõige suurem esialgne pleegitamise efekt saavutati lahuse G kasutamisel. Pabermaterjalide restaureerimisel osutub viimati nimetatud pleegitamise lahuse kasutamine vajalikuks vaid lokaalsel töötlemisel.

**Tabel 3.7.** Valgeduse mõõtmiste tulemused peale 14 min. pleegitamist

Pleegitamislahus	Peale pleegitamist mõõdetud valgedus (%)	Valgeduse väärtuse suurenemine (%)
G	98,81	17,95
D	96,08	15,63
C	95,89	15,45
B	95,28	14,92
F	94,61	14,31
E	91,11	11,02
A	91,00	10,91

Paberi pesemisel tõusis paberi valgedus 81,07%-lt 88,68%-ni (8,58%).

**Joonis 3.4.** Paberi valgedus peale pleegitamist



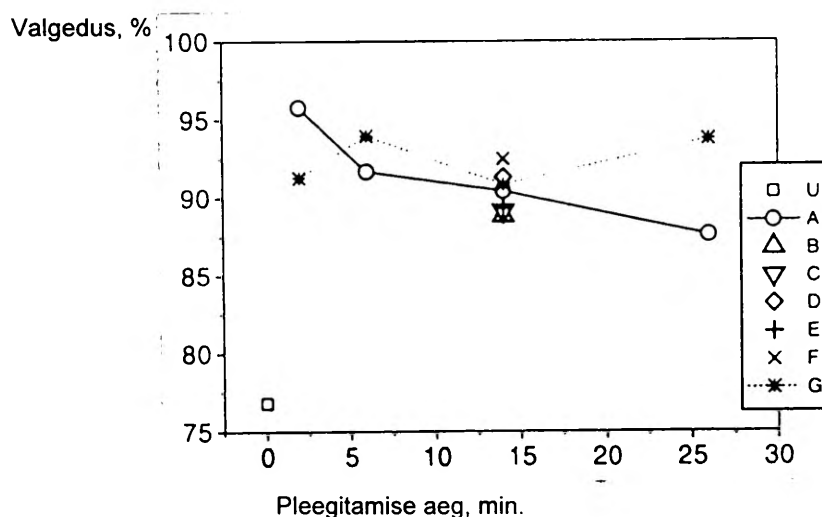
**U** — pleegitamata paber, **A–G** — erinevate pleegitamislahustega pleegitatud paber

Pleegitatud paberite **valgeduse stabiilsus** korreleerus valgeduse väärtuste muutumisega peale pleegitamist, s.t. mida suurem oli valgeduse väärtuse suurenemine peale pleegitamist, seda väiksem oli nende paberite valgeduse stabiilsus (tabel 3.8. ja joonis 3.5.). Kõige paremaid tulemusi saavutati naatriumboorhüdriidi kasutamisel. Peale termilist vanandamist vähenes nende paberite valgeduse väärtus vaid 0,63%.

**Tabel 3.8.** Valgeduse mõõtmiste tulemused peale termilist vanandamist (28 päeva)

Pleegitamislahus	Peale 14 min. pleegitamist mõõdetud valgedus (%)	Pleegitatud paberite valgeduse väärtuse vähenemine peale termilist vanandamist (%)
A	91,00	0,63
E	91,11	1,95
F	94,61	2,24
D	96,08	4,99
B	95,28	6,76
C	95,89	7,02
G	98,81	8,07

**Joonis 3.5.** Pleegitatud paberite valgeduse muutumine peale termilist vanandamist (28 päeva)



Erinevate pleegitamislahuste kasutamisel saadud **COOH-rühmade** sisaldused ei erinenud märkimisväärselt pleegitamata paberis määratud karboksüülrühmade sisaldusest (Tabel 3.9., joonis 3.6. ja 3.7.).

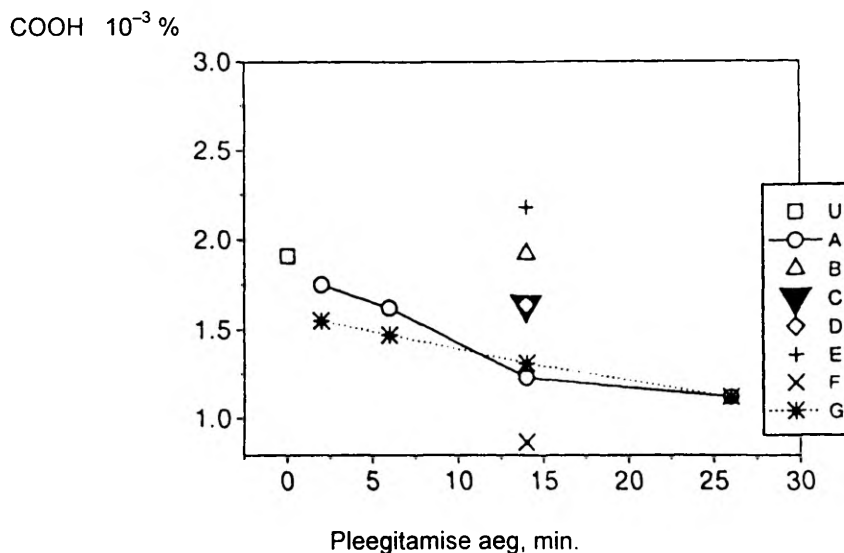
**Karbonüülrühmade** sisalduse muutumise kohta seda öelda ei saa, sest vasearvude erinevused olid küllalt suured (Tabel 3.9., joonis 3.8. ja 3.9.). CHO-rühmade sisaldus vähenes kõige rohkem pleegituslahuse G kasutamisel, saavutades vasearvu miinimumväärtuseks 0,19. Naatriumboorhüdriidi kasutamisel toimus karbonüülrühmade vähenemine alles peale 14 min. pleegitamist, mis näitab, et pleegitamise aeg naatriumboorhüdriidiga peaks olema vähemalt 15–20 min. NaBH<sub>4</sub> stabiliseerivat toimet iseloomustab ilmekalt peale paberi termilist vanandamist saadud CHO-rühmade sisaldus, kus vasearvu väärtuseks saadi vaid 0,29 (pleegitamata paberil oli vastav näitaja 1,01).

Naatriumtiosulfaati sisaldavate pleegitamislahuste kasutamisel saadi suuremad CHO-rühmade sisaldused kui naatriumboorhüdriidi kasutamisel, sest naatriumtiosulfaat ei ole võimeline karbonüülrühmi redutseerima hüdroksüülrühmadeks sellises ulatuses kui naatriumboorhüdriid.

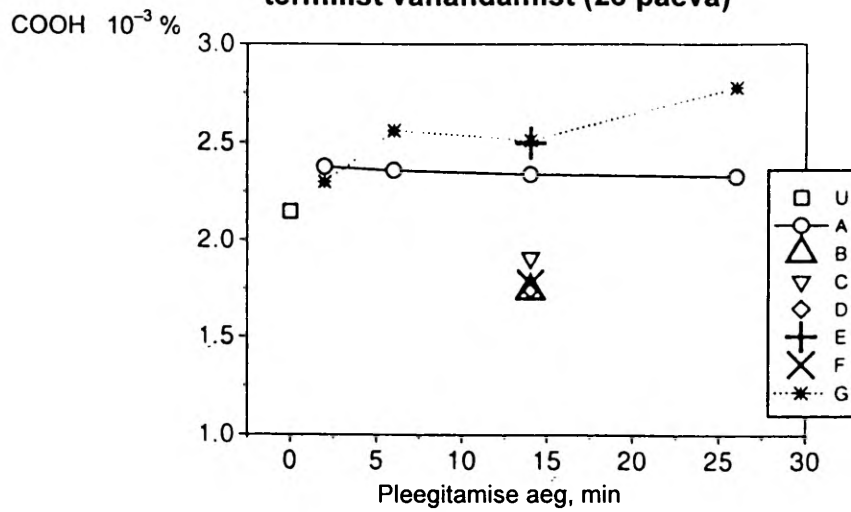
**Tabel 3.9.** Valgeduse, COOH- ja CHO-rühmade sisalduse määramise tulemused

Pleegitamine		Valgedus (%)		COOH rühmade sisaldus ( $\cdot 10^{-3}\%$ )		CHO rühmade sisaldus (vasearv)	
Lahus	Aeg (min.)	Peale pleegitamist	Peale termilist vanandamist (28 p.)	Peale pleegitamist	Peale termilist vanandamist (28 p.)	Peale pleegitamist	Peale termilist vanandamist (28 p.)
-	-	81.07	76.82	1.91	2.15	0.68	1.01
A	2	96.08	95.76	1.75	2.38	0.74	0.73
A	6	93.99	91.68	1.62	2.36	0.89	0.79
A	14	91.00	90.43	1.23	2.34	0.65	0.29
A	26	90.24	87.63	1.12	2.33	0.65	0.29
B	14	95.28	88.84	1.92	1.74	0.87	1.15
C	14	95.89	89.16	1.64	1.91	0.83	1.13
D	14	96.08	91.29	1.64	1.75	0.83	1.31
E	14	91.11	89.34	2.18	2.50	0.54	1.05
F	14	94.61	92.49	0.87	1.78	0.45	0.77
G	2	95.67	91.28	1.55	2.30	0.46	0.32
G	6	98.85	93.95	1.47	2.56	0.33	0.63
G	14	98.81	90.84	1.31	2.51	0.19	0.64
G	26	97.96	93.74	1.12	2.78	0.22	0.43

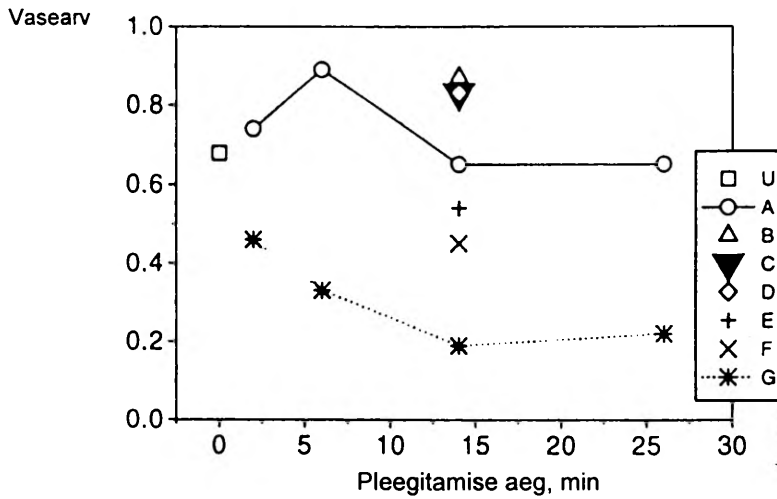
**Joonis 3.6.** COOH-rühmade sisalduse muutumine peale pleegitamist



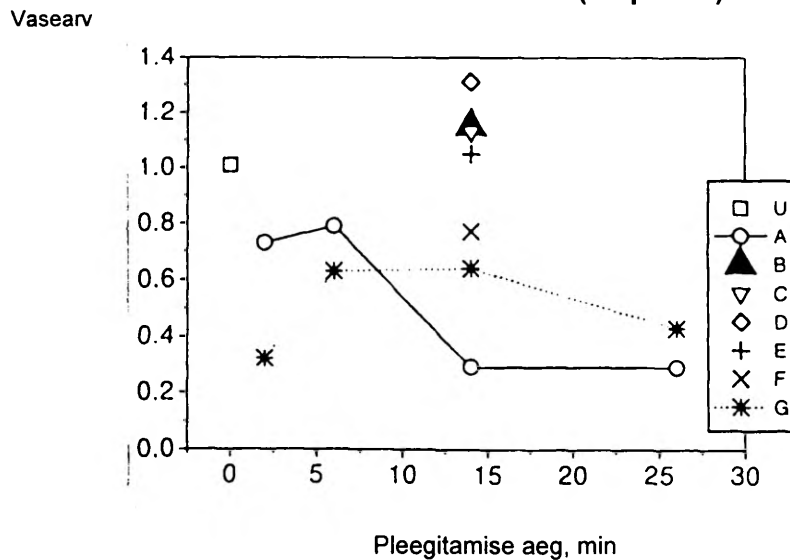
**Joonis 3.7. COOH-rühmade sisalduse muutumine pleegitatud paberites peale termilist vanandamist (28 päeva)**



**Joonis 3.8. CHO-rühmade sisalduse muutumine peale pleegitamist**



**Joonis 3.9. CHO-rühmade sisalduse muutumine pleegitatud paberites peale termilist vanandamist (28 päeva)**



**EDTA** metallikatioonide sidumisvõime iseloomustamiseks määrati leekaatom-absorptsioon spektromeetri abil raua ja vase sisaldus. Kasutati kahe erinevat meetodit. Happemeetodil kuumutati paberi proove kontsentreeritud  $\text{HNO}_3$ -s 60–80°C juures. Sellisel töötlemisel peaks enamus raua- ja vaseioone lahusesse minema. Võrdlemaks, kui efektiivselt on võimalik eraldada raua- ja vaseioone EDTA-d kasutades, määrati nende ionide sisaldus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /EDTA meetodil. Viimase meetodi puhul püüti eksperiment läbi viia võimalikult sarnastes tingimustes paberi pleegitamisega. Katsete tulemustest (tabel 3.5.) selgus, et EDTA-ga õnnestus paberist eraldada ligikaudu 1/3 happemeetodil eraldatud raua kogusest. Vase sisalduse erinevused kahel erineval meetodil saadud paberi ekstraktides olid väiksemad, vastavalt 0,34 ja 0,26 mg/1 g paberi kohta. See näitab, et EDTA kasutamine koos redutseerijaga võib osutada kasulikuks paberi pleegitamisel ja “foxing” plekkide eemaldamisel.

EDTA lisamine naatriumboorhüdriidi pleegitamislahusele ei anna erilist efekti paberi valgeduseastme tõstmisel, kuid tema lisamisel naatriumtiosulfaadi lahusele paraneb viimase pleegitamise efekt (tabel 3.7., joonis 3.4.). Karbonüülrühmade sisaldus  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ /EDTA lahusega töödeldud paberitel oli samas suurusjärgus nende paberite CHO-rühmade sisaldusega, mida töödeldi naatriumtiosulfaadiga (tabel 3.9.).

### 3.4. Kasutatud meetodite täpsuse hindamine

Uuritavate paberite niiskuse ja mineraalainete sisalduse täpsuse arvutamisel saadud tulemused on toodud tabelis 3.10.

**Tabel 3.10.** Paralleelmääramiste statistilised näitajad

Määratav suurus	Paberi nr.	Katsete arv	Keskmine	St. hälve	Suht. st. hälve, %
Niiskuse sisaldus	1	4	3,30	0,013	0,4
	2	4	5,77	0,019	0,3
	3	4	3,62	0,023	0,6
Mineraalainete sisaldus	1	4	15,82	0,046	0,3
	2	4	0,83	0,019	2,3
	3	4	1,16	0,066	0,6

Ekstraktiiv- ja liimainete, ligniini, raua, vase ja alumiiniumi kvantitatiivsel määramisel tehti 2–3 paralleelkatset ning seetõttu otsustati piirduda vaid aritmeetilise keskmise arvutamisega.

Karboksüülrühmade arvutamisel Davidsoni meetodit kasutades tehti eksperimendis kokku 336 määramist (paralleelkatsete arv 2–5) Erinevate paberisortide COOH-rühmade määramisel oli paralleelkatsete arv 5 (P 1). Määramistulemuste suhteliste standardhälvete keskmiseks väärtuseks saadi 3,77%. Seejuures vea arvutamisel ei

võetud arvesse indikaatorviga [45]. COOH-rühmade sisalduse arvutamisel peale vesinikperoksiidiga ja naatriumboorhüdriidiga pleegitamist oli paralleelkatsete arv vaid kolm (P 2). Seetõttu piirduti siin vaid aritmeetilise keskmise arvutamisega. Paralleelkatsete arvu vähesuse tingis eelkõige 1832. a. kaltsupaberi puudulik kogus. Kuna tiitrimise tingimusi prooviti hoida kogu eksperimendi käigus võimalikult identsetena, siis võiks määramise täpsust hinnata ligikaudu samas suurusjärgus eespool toodud standardhälvete keskmise väärtusega (3,77%).

Vasearvu määramisel puututi uurimustöös kokku sarnaste probleemidega nagu karboksüülrühmade määramiselgi. Määramiste üldarv oli 192 (3 paralleelkatset). Tulemuste aritmeetiliste keskmiste arvutamisel võis öelda, et paralleelmääramiste erinevus ei ületanud kirjanduses lubatud. Paralleelmääramiste lubatud erinevus kirjanduse järgi on 0,03 g juhul, kui vasearv on kuni 1,0 g, ja 0,2 g, kui vasearv on üle 1,0 g [46].

Paberi valgeduse mõõtmisel tehti keskmiselt 4–6 paralleelmõõtmist. Määramistulemuste suhteliste standardhälvete keskmiseks väärtuseks saadi 2,22%. Valgeduse mõõtmisel osutus oluliseks paberi pinna siledus. Paberi struktuuri mittehomoogeensus teeb tulemuste täpsuse hindamise komplitseeritumaks.

Lõppkokkuvõtteks võib öelda, et oluline oli antud uurimustöös eelkõige määramisel saadud tulemuste võrdlemine erinevate meetodite vahel leidmaks paberi säilivuse seisukohalt sobivamat meetodit. Selle ülesande antud eksperiment täitis, sest erinevused nii füüsikaliste kui keemiliste näitajate vahel lubasid selgelt välja tuua ühe või teise pleegitamismeetodi eelised ja puudused.

## 4. KOKKUVÕTE

Uurimustöö eesmärgiks oli leida paberile sobiv pleegitaja kromofooride eemaldamiseks või nende keemilise struktuuri muutmiseks, mis omaks üheaegselt tselluloosi minimaalselt kahjustavat toimet kui ka head pleegitamise efektiivsust.

Paberid pleegitati stabiliseeritud vesinikperoksiidi, naatriumtiosulfaadi ja naatriumboorhüdriidiga. Eraldi vaatluse all oli EDTA mõju paberi pleegitamise ja stabiliseerimise protsessile. Paberitel määrati niiskuse, mineraalainete, liim- ja ekstraktiivainete, ligniini, raua, vase ja alumiiniumi sisaldus. Paberi valgedus, karbonüül- (CHO) ja karboksüül- (COOH) -rühmade sisaldus määrati enne ja peale pleegitamist ning saadud tulemusi võrreldi paberi termilisel vanadamisel saadud tulemustega.

Käesoleva töö tulemusena selgusid järgmised olulised seisukohad paberi struktuuri muutuste uurimisel pleegitamise protsessis:

1. Stabiliseeritud vesinikperoksiid leiab eelistatult kasutamist ligniini sisaldavate paberite pleegitamisel, sest ta omab spetsiifilist toimet ligniinile ja ligniinühenditele. Ta reageerib minimaalselt tselluloosiga, kui pleegitamise protsess viia läbi optimaalsetes tingimustes.

2. EDTA kui kompleksimoodustaja kasutamine vesinikperoksiidi stabiliseerimisel andis häid tulemusi. Olulisemaks võib pidada nimetatud lahusega pleegitatud paberite valgeduse stabiilsust ning samaaegselt madalat CHO- ja COOH-rühmade sisaldust. Võib oletada, et mitte ainult lahuses, vaid ka paberi sees esinevate metallide (Fe, Cu, Mn) katalüütiline toime inhibeeritakse teatud määral EDTA-ga komplekside tekkimise kaudu.

3. Karbonüül-(CHO) ja karboksüül-(COOH) -rühmade sisalduse määramine on küll siiani levinud meetod paberi destruktsiooniprotsesside iseloomustamisel, kuid ligniini sisaldavates paberites toimuvate foto-keemiliste protsesside iseloomustamiseks sellest ainuüksi ei piisa. Seda näitavad ka CHO-rühmade sisalduse määramise tulemused. Puudus korrelatsioon karbonüülrühmade sisalduse ja valgeduse väärtuste vahel. Ka

on vasearvu määramise meetod väga töömahukas, mis nõuaks suurt paralleelkatsete arvu, saavutamaks paremat määramise täpsust. Spektraalanalüüsi teostamine oleks vajalik foto-keemiliste protsesside uurimisel (kromofoorsete rühmade määramisel) ligniini sisaldavates paberites.

4. EDTA kasutamine koos redutseerijatega paberi pleegitamise protsessis andis järgmisi tulemusi:

- EDTA lisamine naatriumboorhüdriidi pleegitamislahusele ei andnud erilist efekti paberi valgeduse stabiilsuse tõstmisel, kuid tema lisamisel naatriumtiosulfaadi lahusele parandas viimase pleegitamise efektiivsust.
- Parimaid tulemusi (kõrge pleegitamise efektiivsus, madal CHO- ja COOH-rühmade sisaldus) saadi pleegitamislahuse G kasutamisel. Nimetatud lahuse kasutamisel viidi pleegitamine läbi erinevate pH väärtuste juures (vastavalt pH 5,0 ja 9,5), et luua tingimused püsivate Fe/EDTA ja Cu/EDTA komplekside tekkeks. Peale pesemist töödeldi paberit naatriumboorhüdriidi lahusega.
- NaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EDTA ja happemeetodil määratud raua ja vase sisalduse võrdlemine näitas, et EDTA-ga õnnestus eraldada ligikaudu 1/3 happemeetodil eraldatud raua kogusest. Vase määramisel saadud tulemused olid vastavalt 0,26 ja 0,34 mg/1 g paberi kohta. See näitab, et EDTA kasutamine koos redutseerijaga osutub kasulikuks paberi pleegitamisel ja "foxing" plekkide lokaalsel töötlemisel.

5. Otsustamaks EDTA kasutamise üle pabermaterjalide restaureerimisel oleks vajalik:

- Määrata kõikide metalliioonide sisaldus paberis enne ja peale töötlemist EDTA-ga.
- Uurida, millised muutused toimuvad paberisse jäänud Me/EDTA kompleksidega paberi vananemisel, kasutades nii termilist kui ka foto-keemilist vanandamise meetodit.
- Selgitada välja, millist toimet avaldab EDTA paberi mehaanilisele tugevusele.

6. Naatriumboorhüdriidi kasutamise efektiivsus paberi pleegitamisel ja stabiliseerimisel tuli ilmekalt esile antud eksperimendi tulemustes:

- 1%-line NaBH<sub>4</sub> pleegitamislahuse efektiivsus jäi küll alla lahusele G, kuid valgeduse stabiilsus oli NaBH<sub>4</sub>-ga (lahus A) töödeldud paberitel parim (valgeduse väärtuse langus peale paberite termilist vanandamist oli vaid 0,63%).

- $\text{NaBH}_4$  tselluloosi stabiliseeriv toime ja eelis võrreldes naatriumtiosulfaadiga leidis kinnitust karbonüülrühmade määramisel peale paberite termilist vanandamist.  $\text{NaBH}_4$ -ga töödeldud paberitel saadi vasearvu väärtuseks 0,29,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ga töödeldud paberitel aga oli vastav näitaja vahemikus 1,13–1,15. Naatriumboorhüdriidi stabiliseeriv efekt põhineb tema võimel redutseerida karbonüülrühmad hüdroksüülrühmadeks. Naatriumtiosulfaat, olles nõrgem redutseerija, ei ole võimeline redutseerima karbonüülrühmi sellises ulatuses kui naatriumboorhüdriid.

Kokkuvõtteks võib öelda, et antud uurimistöö eesmärgiks oli eelkõige erinevate pleegitamislahuste mõju uurimine paberi struktuurile ning saadud tulemuste võrdlemine, leidmaks sobivamat pleegitamise meetodit, mida võiks kasutada pabermaterjalide restaureerimiseks. Antud eksperiment selle ülesande ka täitis. Eelistatult võiks ligniini sisaldavate paberite pleegitamisel kasutada EDTA-ga stabiliseeritud 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  lahust. Kaltsupaberi puhul oleks kõige otstarbekam kasutada 1%  $\text{NaBH}_4$  lahust.

Lõpetuseks tahan tänada oma juhendajaid T Ilometsa ja A. Tuulmetsa; M. Tarsi ja A. Kasikovi Füüsika Instituudist; Ü. Sõukandi ja V. Kimmelit Lõuna-Eesti Keskkonnakaitse Laborist ning oma kolleege-restauraatoreid TÜ Raamatukogust, tänu kellele antud magistritöö valmis.



## 5. SUMMARY

A suitably chosen bleaching agent not only improves the aesthetic impression of artifact on paper but raises its resistance against natural aging. Some chromophores promote photooxidation or acid hydrolytic decomposition of the glycosidic bond in cellulose. It is the reason why elimination of the chromophorically active substituent or change in the chemical structure of chromophore by bleaching is widely discussed topic in the conservation research.

Aim of this study — “Investigation of changes in paper structure using oxidizing and reducing bleaches” — was to find out suitable bleaching agent which have less degradative effect, good bleaching efficiency and lower colour reversion.

Degradative effect was characterized by measuring of carbonyl (CHO) and carboxyl (COOH) groups on paper. Brightness measuring was carried out using spectrophotometer fitted with an integrated sphere reflectance attachment using barium sulphate as a reference standard. The usual wavelength for detection of yellowing of paper 457 nm. was chosen.

Three different papers (writing-, newsprint- and rag paper) were used. Stabilized hydrogen peroxide, sodium tiosulphate and sodium borohydride were chosen for bleaching. EDTA was added as stabilizing and complexing agent.

Content of moisture, ash, extractive substances, lignin, iron, copper and aluminium were determined.

Brightness, CHO and COOH content were measured before and after bleaching and compared with results, which were obtained after aging.

High brightness level, low content of CHO and COOH groups were obtained for ligneous paper by using sodium silicate and magnesium sulphate for stabilizing of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Good stabilization and bleaching effect were obtained when reducing agent sodium borohydride was used for bleaching of rag paper. Using of EDTA for stabilizing of hydrogen peroxide and complexing metal ions needs much more investigations in the future.

## 6. KIRJANDUSE LOETELU

- 1 Daruwalla, E. H. Photochemistry of cotton and chemically modified cotton. *Textile Research Journal*, 1967, 37, 160.
- 2 Durovič, M., Zelinger, I. Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator*, 1993, 14, 2, 78–101.
- 3 Марголин А. Л. Фотохимия целлюлозы. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Москва, 1988, Том 24, 84–154.
- 4 Шорыгина Н. Н., Резников В. В. Реакционная способность лигнина. Наука. Москва, 1976, 368.
- 5 Heitner, C. Inhibition of light-induced yellowing of lignin-containing paper. *American Chemical Society Symposium Series 531*, Washington, DC, 1993, 192–204.
- 6 Ragauskas, A. J. Photoreactivity of ligninlike quinoid structures. *American Chemical Society Symposium Series 531*, Washington, DC, 1993, 77–85.
- 7 Брилл Т. Свет. Воздействие на произведения искусства. Мир. Москва. 1983, 304.
- 8 Holan, D. G., Heitner, C. The colour and UV-visible absorption spectra of mechanical and ultra-high pulps treated with alkaline hydrogen peroxide. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1992, 18, 5, 161–165.
- 9 Banik, G. Review on paper chemistry. ICCROM PCC. Vienna, 1993, 21–36.
- 10 Lehtaru, J. Erinevate paberisortide võrdlev keemiline analüüs. Diplomitöö. Tartu Ülikooli Füüsika-Keemiateaduskond, 1990, 69.
- 11 Szejtli, I. Säurehydrolyse Glykosidischer Bindungen. VEB Fachbuchverlag, Leipzig, 1976, 399.
- 12 Bicchieri, M., Pepa, S. The degradation of cellulose with ferric and cupric ions in a low-acid medium. *Restaurator*, 1996, 17, 3, 165–183.
- 13 Neevel, G. I. Phytate: a potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron galls. *Restaurator*, 1995, 16, 3, 143–160.
- 14 Hofmann, C., Flamm, V., Banik, G. Bleaching procedures to remove foxing stains from paper objects. *Winer Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*. 1989/90/91, 6–8.
- 15 Kask, U., Rawn, D. General chemistry. WCB communications, Inc., USA, 1993, 988.
- 16 Cotton, A., Wilkinson, G. Advanced inorganic chemistry. A Wiley-interscience publication. USA, 1988, 1455.
- 17 Harris, C. D. Quantitative chemical analysis. 4<sup>th</sup> ed. W. H. Freeman and Co., NY 1995, 837
- 18 Дятлова Н. М. Комплексоны. Химия. Москва, 1970, 417.

19. Lind, M. D. Stereochemistry of ethylenediaminetetraacetate complexes. American Chemical Society. Inorganic Chemistry. 1963, 3, 1, 34–43.
20. Abbot, J., Hobbs, G. C. The influence of metal ions on two-stage peroxide bleaching of radiata pine TMP. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1992, 18, 2, 67–70.
21. Graf, E., Mahoney, J. R. Iron-catalyzed hydroxyl radical formation. *The Journal of Biological Chemistry*. USA. 1984, 259, 6, 3620–3624.
22. Pork, H. I., Castelijns, W. Study of the effects of iron and copper on the degradation of paper and evaluation of different conservation treatments. Preprints, 7<sup>th</sup> International Congress of IADA, Uppsala, Sweden, (1991). Marburg: Internationale Arbeitsgemeinschaft der Archiv-, Bibliotheks-, und Graphikrestauratoren, 1991 1-7
23. Примаков С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлознобумажному производству. Лесная промышленность. Москва, 1980, 168.
24. Рошин В. И. Отбелка целлюлозы. Лесная промышленность. Москва, 1990, 232.
25. Burgess, H. Practical considerations for conservation bleaching. *J IIC–CG*, 1988, 13, 11–26.
26. Daniels, V. The elimination of bleaching agents from paper. *The Paper Conservator* 1976, 1, 9–12.
27. Burgess, H. The elimination of chloramine-T residues through the use of reducing agent anti-chlors. In Preprints, 6<sup>th</sup> Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation. Ottawa, 1981, 14, 12–15.
28. Heitner, C. Light-induced yellowing of wood-containing paper. American Chemical Society Symposium Series 531, Washington, DC, 1993, 2–25.
29. Bodner G. M., Pardue, H. L. Chemistry on experimental science. USA. 1989, 1039.
30. Baker, C. Bleaching handout. IICROM SPC. Vienna, 1993, 144–146.
31. Hey, M. Paper bleaching: Its simple chemistry and working procedures. *Paper Conservator*. 1979, 4, 10–23.
32. Lienardy, A., Van Damme, P. Bibliographical survey of the bleaching of paper. *Restaurator*, 1988, 9, 178–198.
33. Сихтола Х., Макконен Х. Химия древесины. Лесная промышленность. Москва, 1982, 399.
34. Hudlicky, M. Reductions in organic chemistry. ACS monograph 188, Washington DC, 1996, 429.
35. Степаненко Б. Н. Химия и биохимия углеводов. М. "Высш. школа" 1977, 224.
36. Mayo, D., Pike, R. Microscale organic laboratory. NY USA. 1994, 764.
37. Rapson, W. H. Natural aging of laboratory bleached pulps. Preprints of TAPPI Symposium. Paper Preservation. 1988, 53–58.
38. Sobucki, W. Borohydride — wertvolle Mittel zur Restaurierung von Papier. *Restaurator*, 1993, 4, 260–263.
39. Burgess, H. The colour reversion of paper after bleaching. In: Conservation of Library and Archives Materials and the Graphic Arts. (Peterbridge, G., ed.). Butterworth, London, 1987, 57–70.

40. Burgess, H. The stabilization of cellulosic fibres by borohydride derivatives. ICOM Committee for Conservation, Dresden, 1990, 447–452.
41. Browning, B. L. Analysis of paper. Dekker inc. NY, 1969, 335.
42. Овейдечук В. П. Лабораторный практикум по технологическому контролю целлюлознобумажного производства. Лесная промышленность. Москва, 1979, 231.
43. Schramm, H., Hering, B. Historische Malmaterialien und Möglichkeiten ihrer Identifizierung. Akademische Verlagsgesellschaft, Graz, 1988, 206.
44. Клепиков С. А. Филиграни и штемпели на бумаге Русского и иностранного производства XVIII–XX века. Изд. Всесоюзной книжной палаты. Москва, 1959.
45. Kuus, A. Arvutused kvantitatiivses analüüsis. TRÜ Analüütilise keemia kateeder. Tartu, 1984, 29–36.
46. Оболенская А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Экология, Москва, 1991, 320.

**7 LISA**

ники, кромѣ той иеремъны, что Апѣласт при-  
пѣлъ имя Исторіи, а таблицы названы ча-  
стями, по приличію. Сверхъ сего, напередѣ  
проспираниаго плана сего шворенія представ-  
ленъ сокращенный, дабы можно было однимъ  
взоромъ обнять содержаніе всѣхъ частей; а  
для скорѣйшаго обзора языковъ всего свѣта,  
приложены въ концѣ первой части синопли-  
ческія таблицы.

II. M.

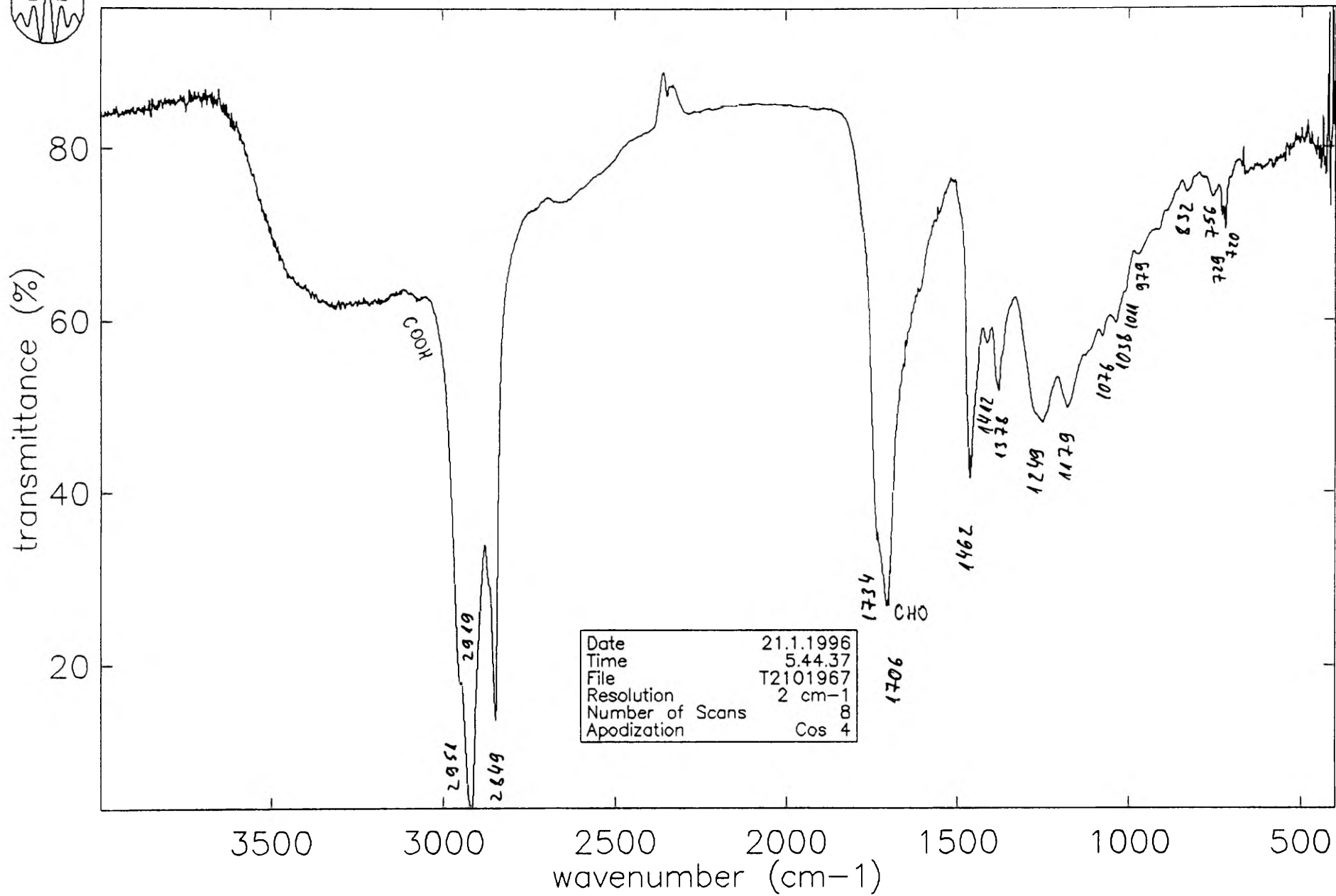
Траянтъ, Филиппъ Августъ и Людовикъ XIV,  
Густавъ Адольфъ, Фридрихъ II и великій  
Наполеонъ, вотъ вся почти Исторія, какой  
учили въ то время. Изъ училища поступали  
въ лагерь. — Офицеры наши на своихъ бивакахъ  
говорили, правда, на всѣхъ Европейскихъ язы-  
кахъ; но они совсѣмъ не имѣли времени заняться  
Литтературою.

Наступало мирное пятнадцатилѣтіе, от-  
крывающее новую эру просвѣщенія Франціи. Не  
смотря на присутствіе иностранныхъ войскъ,  
особенно же послѣ ихъ отбытія, Сѣверные  
Языки и Литтература, столь долго прези-  
раемые или пренебрегаемые между нами, вдругъ  
возвѣщенные и безъ мѣры превознесенные, на-  
конецъ были оценены по ихъ настоящему дос-  
тоинству, и рачительно обработаны. Съ нача-  
ла это было ничто иное, какъ нѣкотораго  
рода поклоненіе *Шекспиру* и *Шиллеру*, *Бай-  
рону* и *Гете*, самому *Вальтеру Скотту* до его  
пущенствія въ Парижъ. Переводы, подра-  
женія иностранныхъ сочинителей появились  
во множествѣ. Родился *Романтизмъ*. Соб-  
ранію *Сокращенныхъ Исторій Литтературъ*  
предоставлено было распространить между



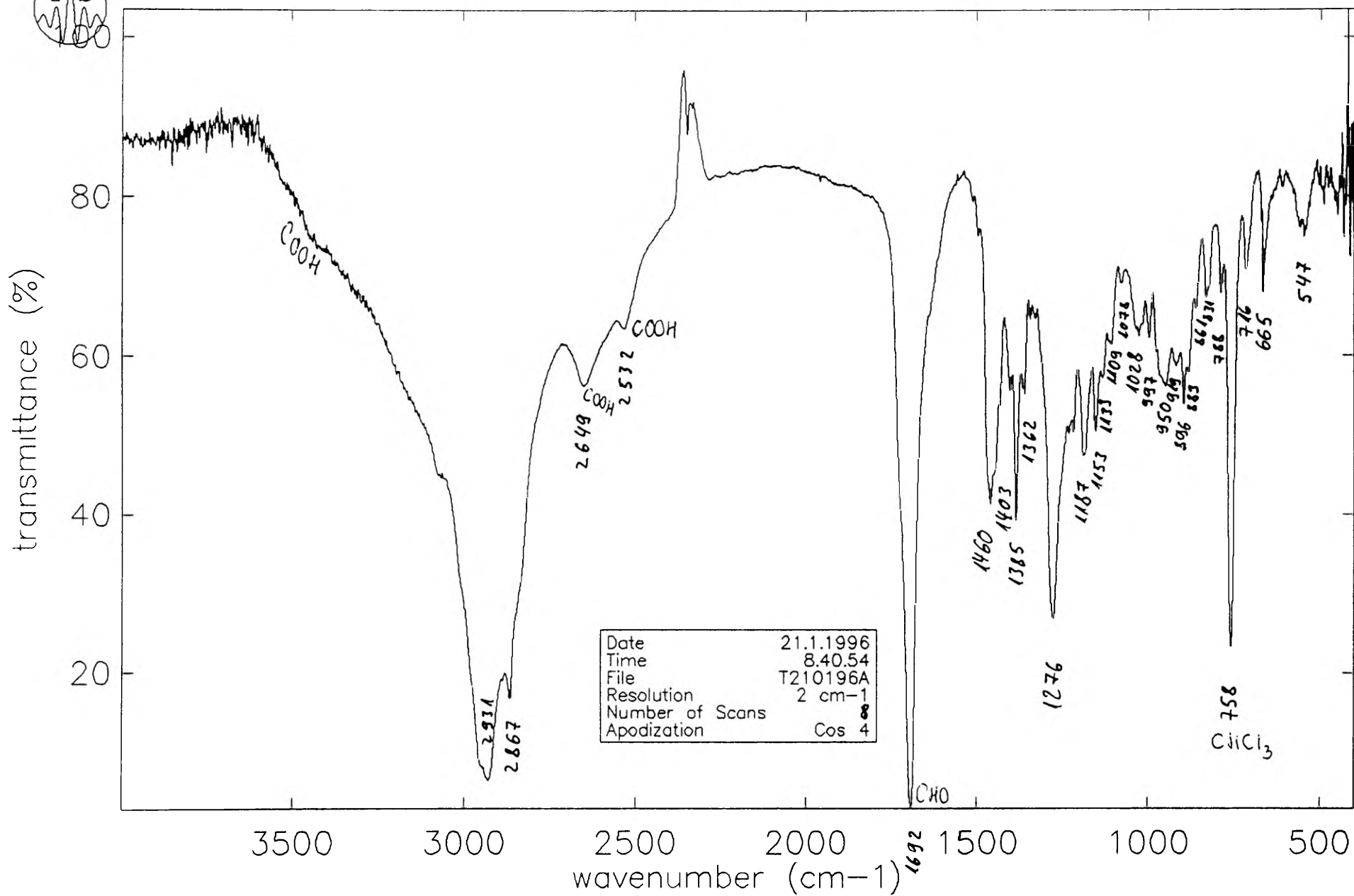
NÄIDIS 2. FOTO 19.SAJ. PÄRIT GRAAFILISE LEHE KAHJUSTUSTEST.

paberi liimaine

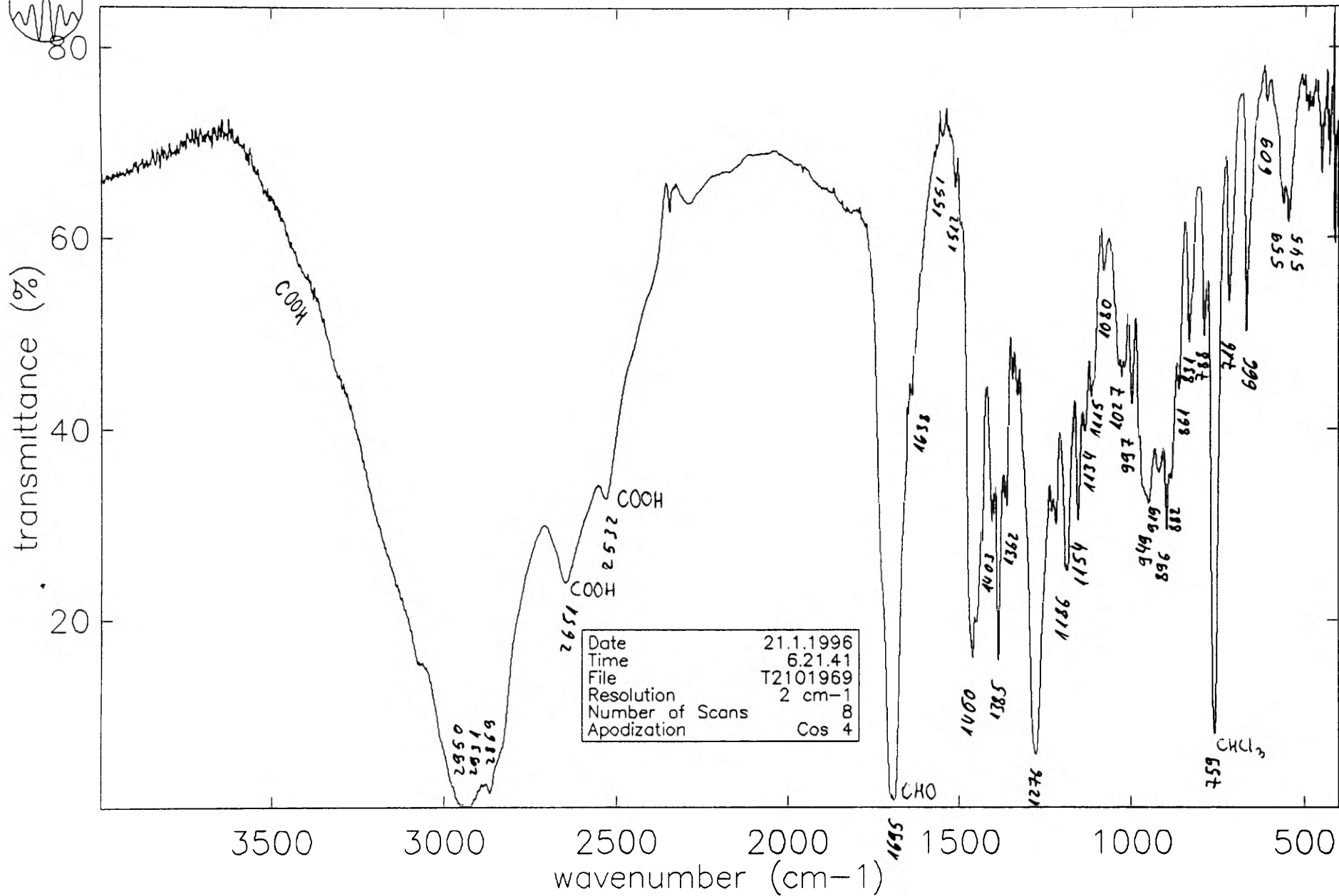




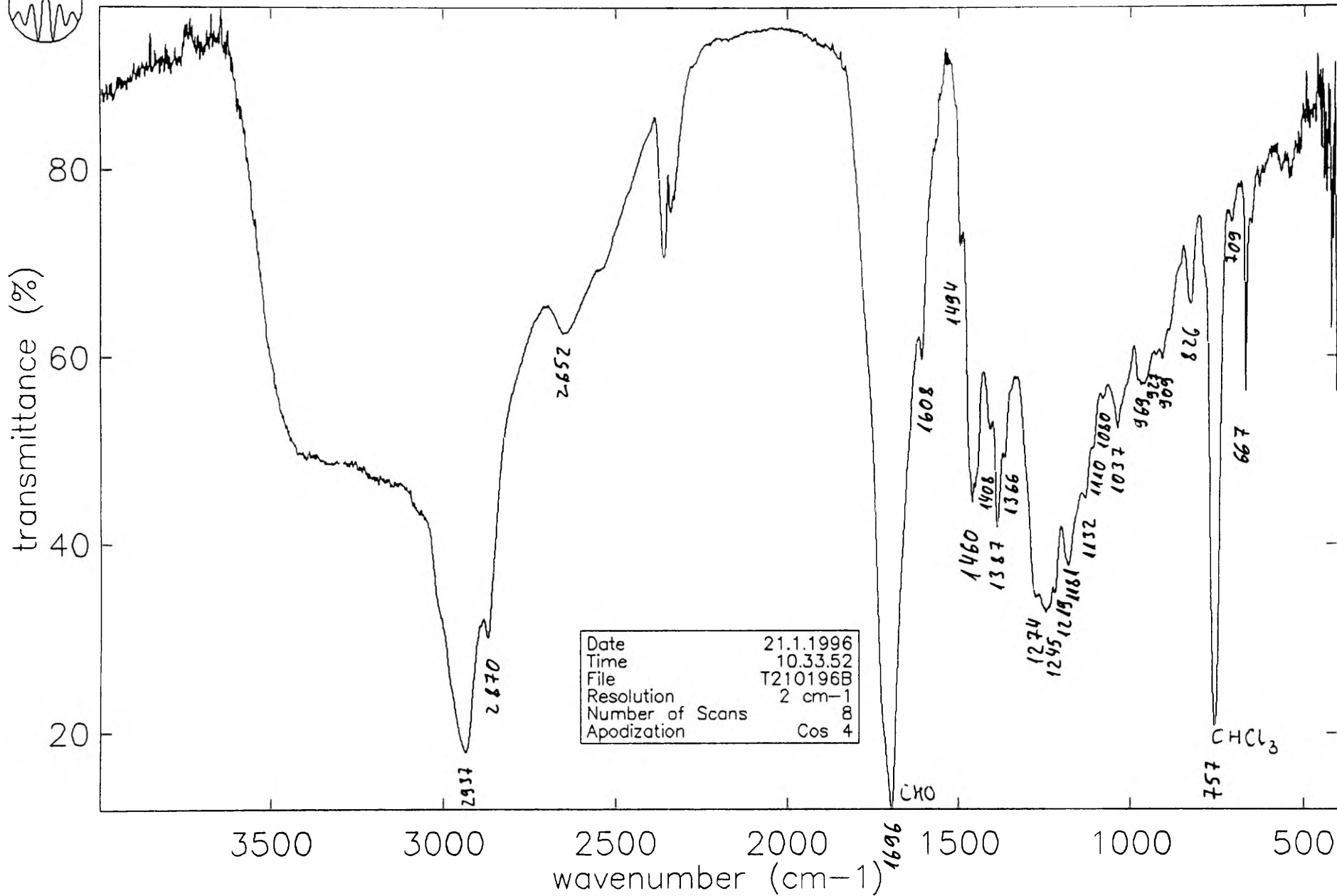
kampol I



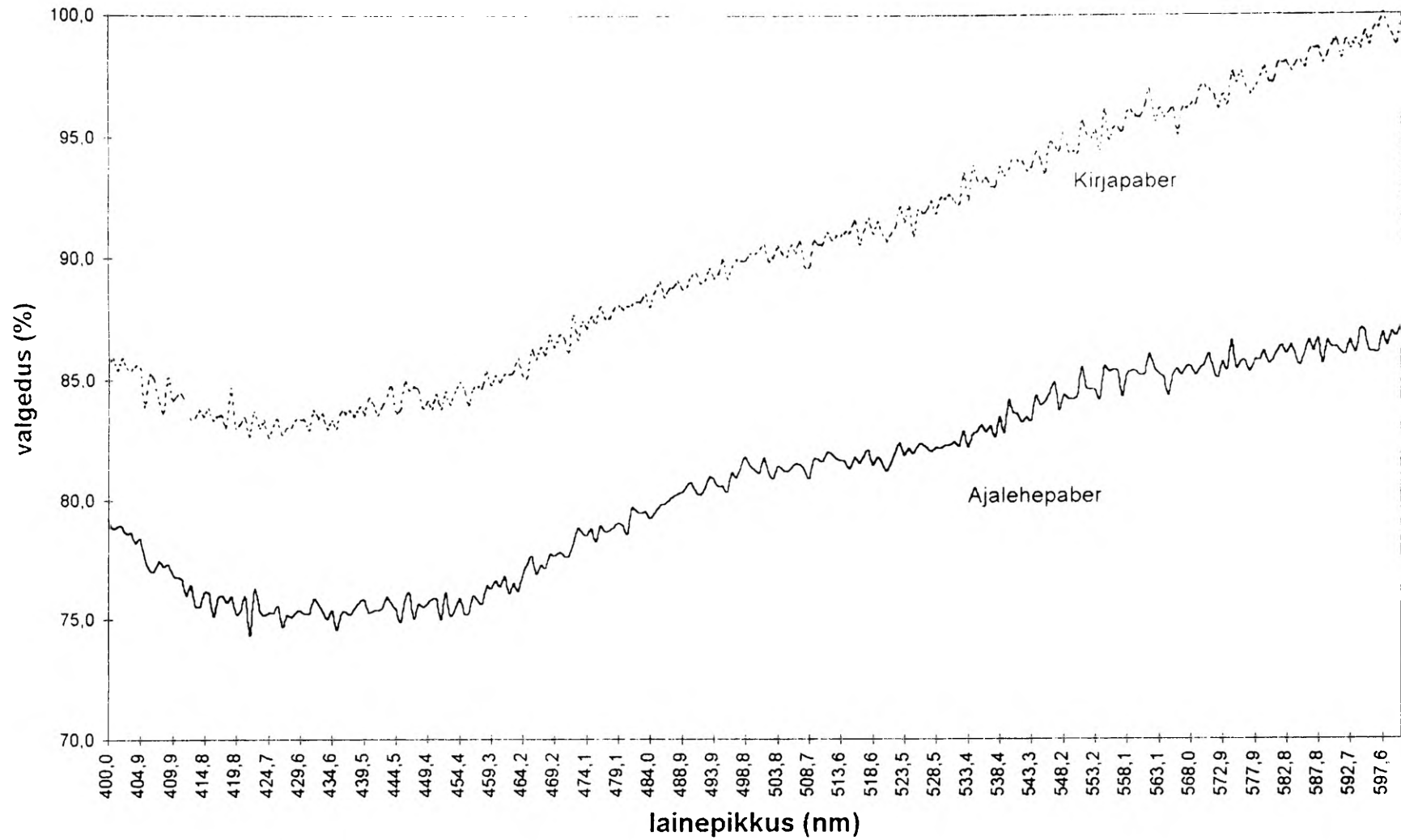
kampol II



abietinhape



# Paberite hajumisspektrid



## **8. PUBLIKATSIOONID**

# CHANGES OF CONTENT CARBOXYL GROUPS ON DIFFERENT KINDS OF PAPER DURING ACCELERATED AGING

**J. Lehtaru**

Department of Chemistry, University of Tartu

## **Abstract**

These 12 different kinds of paper were tested in the Tartu University Library (Estonia).

Content of moisture, fillers, lignin, carboxyl groups and cold water pH were determined.

The purpose of this investigation was to determine the changes of the content of carboxyl groups on different kinds of paper under accelerated aging and compare those results with the changes of cold water extract pH and find suitable paper for restoring. All the paper samples were tested before and after accelerated aging for 72 and 240 hours at 100°C and at 50% RH.

## INTRODUCTION

Hydrolytic degradation has historically been looked upon as the most important reason for the breakdown of cellulose during the aging of paper. What is important in this context is that the degradation processes, both the acid and the oxidation hydrolysis [1], are often very strongly related. The rate of the hydrolysis of cellulose thus increases strongly when it is oxidized. The acidhydrolysis leads similarly to the formation of reducing end-groups that can easily be oxidized to carboxyl groups which induce the autohydrolytical breakdown of cellulose. Hemicellulose is hydrolyzed more rapidly than cellulose, and the acidic degradation products, which are formed, accelerate the hydrolysis. A higher content of non-cellulosic material in the fibre leads to a higher

content of carboxyl groups.

If one starts from a fibre material with a higher content of carboxyl groups, this leads to an increased content of transition metals in the paper, because of the ion exchange with the acidic groups, and these transition metals (Fe, Mn, etc.) catalyze the oxidation process including the oxidation of sorbed  $\text{SO}_2$  to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (from environmental contamination).

Oxidation bleaching, by e.g.  $\text{Cl}_2$ , hypochlorite or oxygen is harmful because of the fact that the carboxyl content increases. The formation of chlorinated residual products (chlorinated lignin, chlorinated extractive substances) in the fibre during chlorine-based pulp bleaching makes possible the formation of HCl and a subsequent hydrolytic attack.

Photochemical attack leads mainly to the oxidation process of cellulose. An increase in the moisture content or in temperature increases the rates of both hydrolytic and oxidation degradation processes.

The breakdown and aging of paper therefore depends in a complex way on the chemical environment, the composition of the raw material etc. and can therefore in principle not be predicted from kinetic investigations (Arrhenius-extrapolation) unless the aging process is completely dominated by a single degradation process, e.g. the acid hydrolysis. Nevertheless, this seems to be the case since a correlation still seems to exist between accelerated and natural aging [2].

## SAMPLES

- 1 White handmade paper  
(Made in India)  

Weight:	67 G.SM.
Date:	14.02.76.
2. Chromatography-electrophorese paper  
(Made in USSR)  

Weight:	85 G.SM.
Date:	09.02.74.
3. Micalent paper (thin transparent repair paper)  
(Made in USSR)  

Weight:	15-20 G.SM.
Date:	16.06.70.

Treated with poly (vinyl alcohol) solution

- |                                        |                                        |
|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 4. Chalk paper<br>(Made in USSR)       | Weight: 240 G.SM.<br>Date: 14.11.88.   |
| 5. Newsprint paper<br>(Made in Russia) | Weight: 45–48 G.SM.<br>Date: 28.08.92. |
| 6. Writing paper<br>(Made in Russia)   | Weight: 63 G.SM.<br>Date: 19.03.89.    |
- 50% unbleached sulfitcellulose  
50% bleached sulfitcellulose
7. Book paper 1832  
(Manufactured and printed in Russia, Moscow)
  8. Book paper 1869  
(Manufactured and printed in Germany, Leipzig)
  9. Book paper 1917  
(Manufactured and printed in Germany, Bonn)
  10. Book paper 1936  
(Manufactured and printed in Germany, Berlin)
  11. Book paper 1948  
(Manufactured and printed in USSR, Omsk)
  12. Book paper 1955  
(Manufactured and printed in East-Germany, Berlin)

## METHODS OF TEST

### Determination of Moisture

There are a few principal methods for determining the moisture content of paper:

- 1) drying methods
- 2) distillation methods
- 3) titration methods [3]
- 4) infrared methods [4]

Drying method is the most commonly used procedure for determining the moisture content of paper because of its easiness and

simplicity. In these methods paper is exposed to relative humidity, and the decrease in weight occasioned by loss of moisture is determined. The common procedures are drying in an electrically heated oven, for general use, temperature of  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  is recommended (TAPPI T 412)

Calculation:

$$m(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100,$$

where  $W_1$  – weight of air dry paper sample;  $W_2$  – weight of dried paper sample [3].

In the present work the moisture content was determined by the drying method. Results are given in Table 2.

### Determination of Amount of Filler

The amount of the filler in paper is found from the ash content. The percentage of ash is always less than the percentage of the filler added to the paper stock or furnish since the complete retention during the forming of a sheet is rarely achieved.

On the other hand, the amount of ash may be greater than that corresponding to the filler content, because inorganic residues introduced to the pulp in processing (particularly alum) contribute to the ash content.

The ash content will be less than the amount of the filler in paper if the filler loses weight during ashing. For example, calcium carbonate is converted to calcium oxide (at  $925^\circ\text{C}$ ) and clay satin white lose water of hydration [3].

### Procedure

Paper samples in porcelain crucibles were ignited in an electric muffle furnace at  $575 \pm 25^\circ\text{C}$ , cooled in desiccator, and weighed to 0,1 mg. The heating, cooling and weighing were repeated until the weight was constant.

Ash content (F) was calculated [5] from

$$\text{Ash content } (\%) = \frac{\text{weight of ash} \times 100}{\text{weight of sample } (100 - m)} \times 100$$

Results are given in Table 2.

## Determinant of Lignin

Lignin is stained or coloured in the presence of HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by a large number of reagents (phenols, amines) (Table 1) [6].

Aniline sulfate and dimethyl p-phenylene diamine have been used for testing groundwood papers. Sulfanic acid as a solid or as a solution (20 g of sulfanilic acid, 40 g of urea, 40 g of glycerol and 900 g of water) gives an intensive yellow colour after 5 min. when applied to moist groundwood. This method has been treated in detail to moist groundwood. This method has been treated in detail by Brayns [3]. Phloroglucinol method is used primarily to indicate the presence of lignin.

In the present work lignin was determined by the Brayns method. The following paper samples gave an intensive yellow colour No. 5, 6, 11, 12 and papers No. 8, 9, 10 gave a pale yellow colour.

Table 1

Colour reactions, which indicate the presence of lignin			
Reagent	Colour	Reagent	Colour
phenol	greenish gray	aniline	yellow
o-cresol	greenish gray	o-aminophenol	yellow
m-cresol	gray	m-aminophenol	yellow
p-cresol	green	p-aminophenol	brownish yellow
resorcinol	gray	o-nitroaniline	yellow
hydroxyquinone	sorell-green	m-nitroaniline	orange
phloroglucinol	bright red or magenta colour	p-nitroaniline	orange
pyrogallol	green		
o-nitrophenol	yellowish green		
m-nitrophenol	yellowish green		
p-nitrophenol	yellowish green		

## Determination of carboxyl groups

There are many methods for determining the carboxyl groups content of paper

### 1) Alkalimetric method

Cellulose is treated with 0.01 M NaHCO<sub>3</sub> and 0.1 M NaCl mixture and the excess of alkali is titrated with 0.01 M HCl in the presence of methyl red indicator. It is a simple method but gives higher content of COOH<sup>-</sup> groups. In alkali conditions, carbonyl groups are oxidized to carboxyl groups [7].

## 2) Calcium acetate, zinc acetate method

A method based the exchanged reaction between carboxyl groups and calcium acetate results in the formation of acetic acid. Acetic acid is titrated with 0.01 M NaOH solution in the presence of phenolphthalein indicator. This method gives a lower content of COOH<sup>-</sup> groups because carboxyl groups, which are bound with lactate compounds, are not determined. The presence of carbonyl groups is ineffective [8].

## 3) Determination of COOH<sup>-</sup> groups by reaction with silver nitrophenolate (AgOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)

COOH<sup>-</sup> groups react equivalently with silver ions. Carboxyl groups are determined by the decreasing of silver ions. The presence of reducing groups (carbonyl groups) gives incorrect results [9].

## 4) Determination of COOH<sup>-</sup> groups by alkaline dyes

Reaction with methylene chloride is most widely used. Decrease of the concentration of methylene chloride indicates the COOH<sup>-</sup> groups content [10].

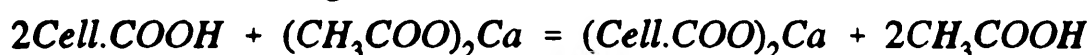
## 5) Determination of COOH<sup>-</sup> groups by reactions with amines

Presence of carbonyl groups gives incorrect results [6].

## 6) Spectroscopic (IR) (UV) methods

Spectroscopic methods give approximate results [6].

In this work the content of COOH<sup>-</sup> groups in cellulose was determined by the exchange reaction with calcium acetate which reacts quantitatively with COOH<sup>-</sup> groups in cellulose. The result of this reaction is the forming acetic acid.



(calcium acetate must be very pure and freshly prepared) Acetic acid is titrated with 0.01 M NaOH in the presence of phenolphthalein indicator

## Calculation

1) How many COOH<sup>-</sup> groups (g) is equal to 1 ml 0.01 M NaOH solution

$$P = \frac{45.01 \times 0.01M \times 1.000}{1000} = \dots (g)$$

$$E_{\text{COOH}} = 45.01 \text{ (equivalent weight)}$$

2) COOH<sup>-</sup> groups content (g) in air-dry cellulose

$$B = \frac{P(a-b) \times V_1}{V_2} = \dots (g)$$

where  $a$  – ml of 0.01 M NaOH required for the titration of COOH<sup>-</sup> groups in cellulose;  $b$  – ml of 0.01 M NaOH required for the titration in case of the absence of cellulose;  $V_1$  – ml of (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca (50 ml);  $V_2$  – ml of titrated (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ca solution (25 ml)

3) COOH<sup>-</sup> groups content (%) in absolutely dry cellulose

$$\frac{B}{G \times (100-m)} \times 100 = \dots (\%),$$

where  $G$  – air-dry cellulose sample weight;  $m$  – content of moisture in cellulose

### Procedure

1) Paper sample was treated with 0.5% HCl solution for 40 min. to avoid the formation of salts with COOH<sup>-</sup> groups

2) Cellulose was neutralized with water (congo red reaction)

3) Paper sample was dried in the air and defibred

4) Paper sample (~ 1g weighed to ± 0.01g) was placed in a flask (100–200 ml), added 50 ml 0.1 N calcium acetate solution and allowed to stand 12 hours (with stirring it several times).

5) 25 ml of the above-mentioned solution was taken from the flask with a pipette and titrated with 0.01 M NaOH solution in the presence of phenolphthalein indicator until the end point was reached ( the yellow colour of the solution turned to violet-pink)

6) Parallel titration was performed without paper sample [11].

Results are presented in Table 2.

### Accelerated aging

The aging stability of paper is usually characterized by exposing it to the so-called accelerated aging procedure [1, 2, 12, 13].

Although the Arrhenius approach towards estimating paper permanence appears simple and straightforward, predictions of permanence may be just as misleading as those obtained in the single temperature method. More than one reaction contributes to the

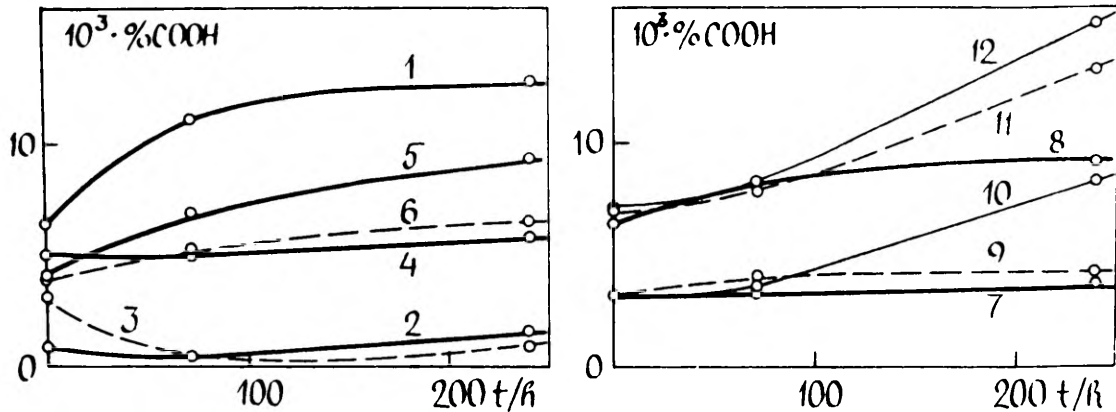


Fig. 1. Dependence between  $\text{COOH}^-$  content and time of accelerated aging

degradation of paper, while the Arrhenius concept is applicable in a simple manner only to single reactions. It became very clear that much information had to be developed on the effect of moisture in the accelerated aging of paper. In order to develop of humidities and temperatures [14].

In this work conditions were chosen to maintain the moisture content of paper as closely as possible at the existing level when paper is conditioned at 50% RH and  $19^\circ\text{C}$ . Twelve different sorts of paper samples sealed into glass tubes were aged in an oven at  $100^\circ\text{C}$  for 72 hours and 240 hours the contents of carboxyl groups determined. Results are given in Table 2. (Fig. 1).

In the end, pH of the cold water extract was measured (TAPPI (T435) and ASTM (D778)). Results are presented in Table 3. (Fig. 2).

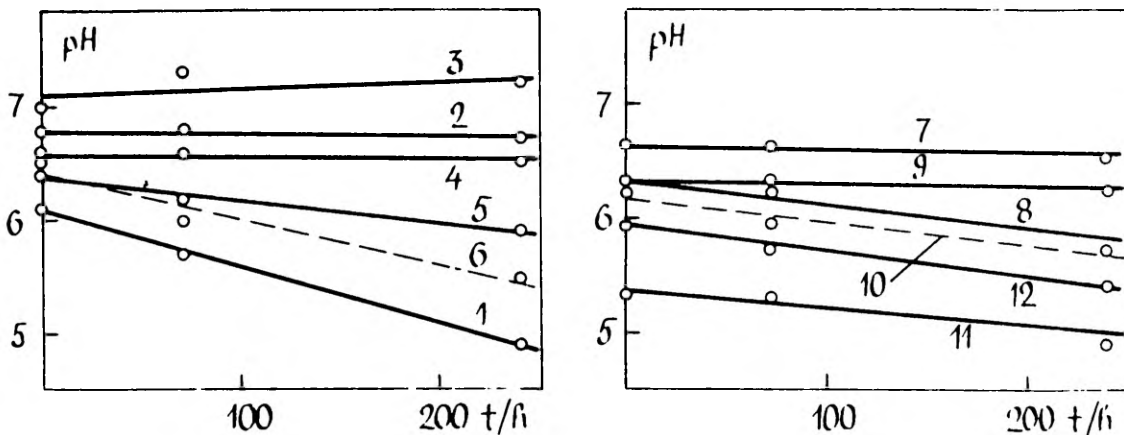


Fig. 2. Dependence between pH of cold water extract and time of accelerated aging

Table 2

**Content of moisture, filler, lignin and carboxyl groups**

No. of paper samples	Content of moisture m (%)	Content of filler F (%)	Lignin	Content of COOH <sup>-</sup> groups (10 <sup>-3</sup> %) before and after accelerated aging		
				72 h	240 h	
1	5.47	4.94	-	6.4017±0.1874	11.1136±0.0469	12.8626±0.0932
2	5.55	0.17	-	0.8460±0.1892	0.4373±0.1897	1.5080±0.1904
3	3.76	0.22	-	3.0981±0.1829	0.3887±1.9440	0.9230±0.2034
4	3.05	36.39	-	4.9396±0.1798	4.9810±0.1816	5.7826±0.1800
5	5.77	0.83	+	4.0140±0.1873	6.8853±0.1358	9.3257±0.1807
6	3.30	15.82	+	3.7853±0.1815	5.3009±0.1792	6.4951±0.1799
7	3.62	1.16	-	3.1491±0.1820	3.1695±0.1821	3.7089±0.1869
8	3.46	21.04	+	6.2404±0.1785	8.1058±0.1762	9.0883±0.0830
9	3.64	17.81	+	3.1278±0.1815	3.9694±0.1788	4.1796±0.1829
10	3.07	25.60	+	3.0468±0.1816	3.4199±0.1813	8.2991±0.1770
11	4.96	13.81	+	6.7086±0.1743	7.6077±0.1859	13.0948±0.1752
12	5.27	23.76	+	6.9150±0.1802	7.9771±0.1934	15.1621±0.1735

## DISCUSSION OF RESULTS

Tables 2, 3, 4 present the numerical data for the tests.

Table 3

pH of the cold water extract before and after accelerated aging

No. of paper samples	pH of the cold water extract before and after accelerated aging		
		72 h	240 h
1	6.1	5.7	4.9
2	6.8	6.8	6.7
3	7.0	7.3	7.2
4	6.6	6.6	6.5
5	6.4	6.2	5.9
6	6.5	6.0	5.5
7	6.6	6.6	6.5
8	6.2	6.2	5.7
9	6.3	6.3	6.2
10	6.2	5.9	5.7
11	5.3	5.3	4.9
12	5.9	5.7	5.4

The content of moisture, fillers, lignin and carboxyl groups are given in Table 2. Data on the carboxyl content of different paper samples indicate a small increase tendency [1], except for micalent paper (No. 3). This paper had been impregnated with polyvinyl alcohol which left the acidic properties and retained stability even during accelerated aging [15].

Increase of carboxyl content in chromatography-electrophoresis paper (No. 2) and chalk paper (No. 4) is insignificant. Calcium carbonate, the most widely used coating in chalk paper has been found to increase the stability of paper under accelerated aging [12, 16].

Papers No. 7, 9, give the smallest change of the COOH groups content out of book papers. Papers No. 1, 12, 5 indicate the biggest rise of the carboxyl content. (Table 4., Fig 3).

Results of the pH (cold water extract) measurements are given in Table 3. If the pH values of papers (No. 2, 4, 7, 9) decrease only 0.1

pH unit, then the rest of the paper samples indicate a bigger decrease tendency. Changes of pH of micalent paper are comparable with the changes of carboxyl content.

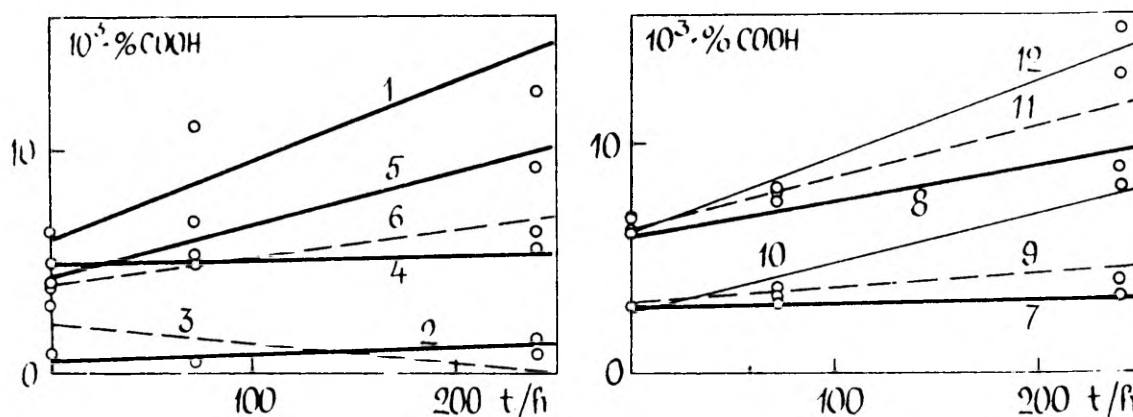


Fig. 3. Dependence between  $\text{COOH}^-$  content and time of accelerated aging

For explaining the correlation between changes in the carboxyl groups content and cold water extract pH, slopes were calculated ( $\tan \alpha = x/y$ ) and results are given in Table 4 (Fig. 3, 4).

Papers are presented in the order of slope size and it is observed whether the order of slopes is the same or not. Papers (No. 1–6) gave a surprisingly good correlation, but there are unremarkable changes, in the order of book papers.

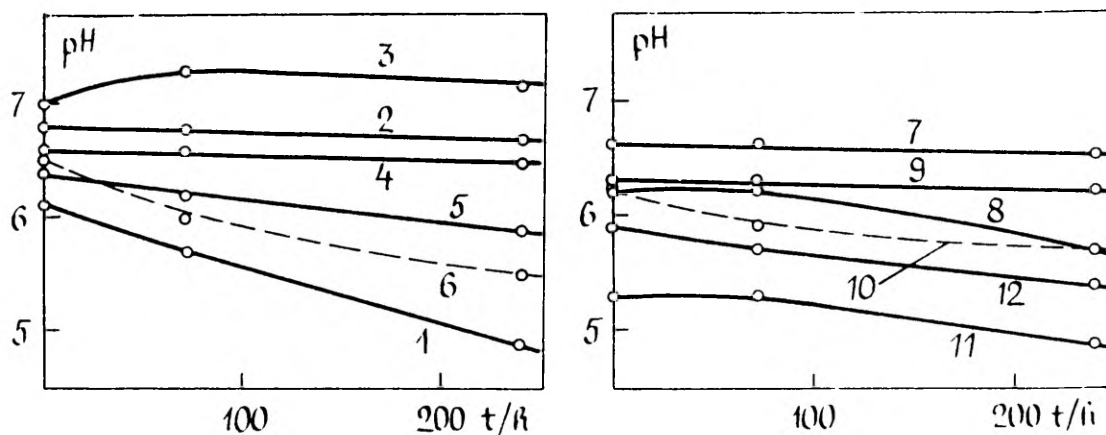


Fig. 4. Dependence between pH of cold water extract and time of accelerated aging

Table 4

**Correlation between changes in carboxyl groups content  
and cold water extract pH**

No. of paper samples	Slope of dependence between COOH <sup>-</sup> content and time	No. of paper samples	Slope of dependence between caold water extract pH and time
1	0.36	1	-0.50
5	0.24	6	-0.41
6	0.13	5	-0.21
2	0.04	2	-0.02
4	0.03	4	-0.02
3	-0.09	3	0.05
12	0.33	12	-0.23
11	0.22	8	-0.20
10	0.21	10	-0.20
8	0.16	11	-0.15
9	0.06	9	-0.05
7	0.02	7	-0.02

## CONCLUSIONS

1) Changes in the content and changes of carboxyl groups in cold water extract pH gave comparable results.

2) The content and increase tendency of carboxyl groups are small.

3) The analytical tools presently available are not likely to be capable of measuring, or detecting changes in carboxyl due to natural or accelerated aging.

4) A far more useful approach than Arrhenius plots should be to probe the reactions that occur during natural aging, and devise accelerated aging conditions that cause the same reactions to occur.

## REFERENCES

1. Wilson W.K. *Restaurator*, 3 (1979) 37
2. Fellers C. "Ageing / Degradation of Paper " "FoU-projektet for

- papperskonservering." Stockholm 1989 Report N 1E 132 p.
3. **Browning B.L.** "Analysis of Paper ", Dekker inc, NY 1969, 335 p.
  4. **Kuusela R.** "Infrared Moisture Measurement of Paper, Board and Pulp."  
Куоріо Ун. 1990, 176 p.
  5. **Овдейчук В.П.** "Лабораторный практикум по техническому контролю целлюлозно-бумажного производства." Москва.  
"Лесная промышленность 1979. 231 ст
  6. **Роговин З.А.** Химия целлюлозы и его спутников." Москва-  
Ленинград: "Госхимиздат" 1953, 678 ст
  - 7 **Wilson W.K.** "Bestämning av karboxylgrupper i cellulosa." Svensk  
papperstidn. 51 (1948) 45-49.
  8. **Карливан В.П.** "Методы исследования целлюлозы." Рига  
"Зинатне" 1981. 234 ст
  9. **Sooke A.** "Base-Combining Capacity of Cotton." J Res. Nat. Bur Stand.,  
26 (1941) 205-211.
  10. **Davidson G.F** J Text. Inst., 39 (1948) 65.
  11. **Davidson G.F.** J Text. Inst., 39 (1948) 102.
  12. **Barrow W.J.** "Deterioration of Book Stock Causes and Remedies." The  
Virginia State Library, Richmond 1959, 70 p.
  13. **Wilson W.K.** Restaurator, 4 (1980) 1.
  14. **Graminski E.L.** Restaurator, 2 (1978) 175.
  15. **Baer N.S.** Restaurator, 2 (1972) 5.
  16. **Wilson W.K.** Restaurator, 1 (1969) 79.

## STABILIZATION OF CELLULOSE FIBRES WITH SODIUM BOROHYDRIDE

Jaan LEHTARU<sup>a</sup> and Tullio ILOMETS<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Tartu Ülikooli Raamatukogu (Tartu University Library), Struve 1, EE-2400 Tartu, Eesti (Estonia)

<sup>b</sup> Tartu Ülikooli orgaanilise keemia instituut (Institute of Organic Chemistry, University of Tartu), Jakobi 2, EE-2400 Tartu, Eesti (Estonia)

Received 2 May 1996, accepted 3 June 1996

**Abstract.** This paper reviews briefly the stabilizing of cellulose fibres with sodium borohydride and sodium borohydride combined with sodium tiosulphate and chelating agent EDTA. A rag paper (1832) was chosen for bleaching and colour reversion experiments. Accelerated aging of paper was carried out during 28 days in the dark at 75°C and 40% of RH. Brightness and the content of CHO and COOH were measured. Good stabilization results were obtained when sodium tiosulphate and EDTA were used in combination with sodium borohydride.

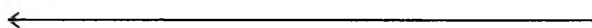
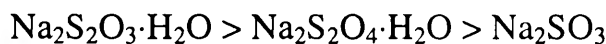
**Key words:** cellulose fibres, stabilization, sodium borohydride.

### INTRODUCTION

From the conservation point of view, chemical bleaching may be defined as a treatment capable of decolourizing unwanted coloured materials on or in an artifact. It involves chemically changing the stains from a coloured to a colourless state. The bleaching process should also include the solubilization and removal of the staining material. For bleaching operations in paper conservation, oxidizing and reducing bleaches are used. The bleaching agents used not only react with the stain, but also with paper support. Treating paper by oxidizing agents always includes the danger of cellulose oxidation and can be considered as destructive, especially if not applied properly. It is a reason why reducing agents are widely used in the paper conservation today. Reducing agents increase the resistance of the fibres to acid hydrolysis, oxidation, alkaline degradation, and the effects of short ultraviolet wavelengths [1–3].

Reducing agents used in the paper bleaching may be divided into two categories: sulphur containing compounds and tetrahydridoborates. Sodium

tiosulphate, sodium dithionite, and sodium sulphite are the most widely used sulphur containing compounds. The sulphur containing reducing agents are used dissolved in water and are stable enough in this form. The relative reducing power of these reagents is as follows [4]:

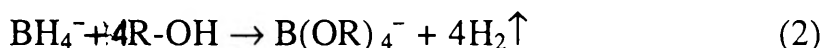
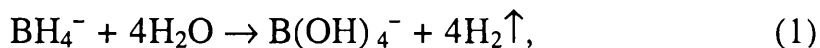


redox potential, bleaching effect

Sulphured reducing compounds are used as antichlors after treatment with chlorine bleaches and for stabilizing hydrogen boroxide. They can also reduce and hence decolourize organoferric complexes ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), but the reaction is reversible and the bleaching effect is thus paralyzed [3].

Three derivatives of borohydrides have been researched with conservation applications in mind. These are sodium, tetramethylammonium, and tetraethylammonium salts. Their reducing action is fairly similar, but the working properties are quite different [3]. In comparison with the sulphur compounds the reducing power of tetrahydridoborates is far more extensive [5]. In addition to the species mentioned above, they react with acyl chlorides, esters, aldehydes, and ketones. They reduce carbonyl groups responsible for yellowing to primary alcohol groups. Regeneration of oxidized terminal groups is limited and very slow [2, 6, 7]. In addition to their greater scope of reaction, borohydrides have the advantage of being soluble in many organic solvents besides aqueous media.

Tetrahydridoborates ( $\text{BH}_4^-$ ) decompose in water or alcohol to yield various boron products and hydrogen gas:



Evolution of hydrogen gas can lead to physical damage of the paper artifact [1–3, 6–9]. It is, therefore, very important to keep any decomposition of borohydride to a minimum. Borohydride solutions should not be used immediately after being made up but be allowed to equilibrate (by self-buffering) until the hydrogen evolution has slowed down (Eq. (3)).



An aqueous solution of sodium borohydride is alkaline, its pH is about 9.5. At this pH level the decomposition reaction is relatively slow and the most effective bleaching reaction occurs. Hydrogen gas formation may also be slowed down by using alcohol solvents but then the bleaching efficiency is lower than in case of aqueous solutions of sodium borohydride.

The decomposition reaction of tetrahydridoborates is increased also by metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) [6]. Therefore, it is

essential that only deionized or distilled water be used. The addition of chelation agents (e.g. 0.1 M EDTA) to aid in solubilizing and removing the metal ions can be helpful [3].

After treatment the paper must be well washed in order to remove all soluble sodium salts, because these lead to alkaline degradation of cellulose [2].

## EXPERIMENTAL METHODS

A rag paper (moisture content 3.62%, ash content 1.16%, content of extractives 0.91%, published in Moscow, Russia, in 1832) was used for bleaching and colour reversion experiments. The procedures were carried out at room temperature (22 °C) with less than 3 °C variation among the various treatments. Distilled water was used in the preparation of all the solutions. The pH values were checked and adjusted to 5.0 and 9.5 with acetic acid or sodium hydroxide. Paper samples were bleached with each solution for four different times (2, 6, 14, and 26 min). After bleaching the samples were transferred to three different washing trays (with 1.5 l of distilled water) and washed 10 min to remove residual chemicals. The paper was dried between acid-free blotters and after approximately 18 h the reflectance was measured.

Brightness was measured with a spectrophotometer fitted with an integrated sphere reflectance attachment using barium sulphate as a reference standard. The usual wavelength for the detection of the yellowing of paper – 457 nm – was chosen.

The degradative effect was found by measuring the aldehyde (CHO) and carboxyl (COOH) groups on paper. The content of aldehyde groups was determined by copper number (TAPPI Standard T 430) and the content of carboxyl groups by calcium acetate [10].

Accelerated aging of paper was carried out during 28 days in the dark at 75 °C and 40% of RH. After accelerated aging brightness and the content of CHO and COOH were measured.

### Bleach solutions

Seven different bleach solutions were used:

- A – 1% NaBH<sub>4</sub> (pH 9.5)
- B – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O (pH 5.0)
- C – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O (pH 9.5)
- D – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O / 0.1 M EDTA (pH 5.0)
- E – 2% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O / 0.1 M EDTA (pH 9.5)
- F – solutions D (pH 5.0) + E (pH 9.5)
- G – solution F / 1% NaBH<sub>4</sub> (pH 9.5)

Borohydride solutions were not used immediately but allowed to equilibrate (by self-buffering) for 30 min, until hydrogen evolution had slowed down.

## RESULTS

The results are presented in tables and graphs. The datapoints for the average value for unbleached and aged samples are shown. The brightness of rag paper rises after washing from 81.07 to 88.68% (8.58% increase of brightness value compared to the initial value).

### Brightness values after bleaching

The bleach solutions may be ranked in the following order of increasing brightness (Table 1, Fig. 1).

*Table 1*

**Results of the measurements of brightness after 14 min bleaching**

Bleach solution	Brightness value after bleaching, %	Increase in brightness value after bleaching, %
G	98.81	17.95
D	96.08	15.63
C	95.89	15.45
B	95.28	14.92
F	94.61	14.31
E	91.11	11.02
A	91.00	10.91

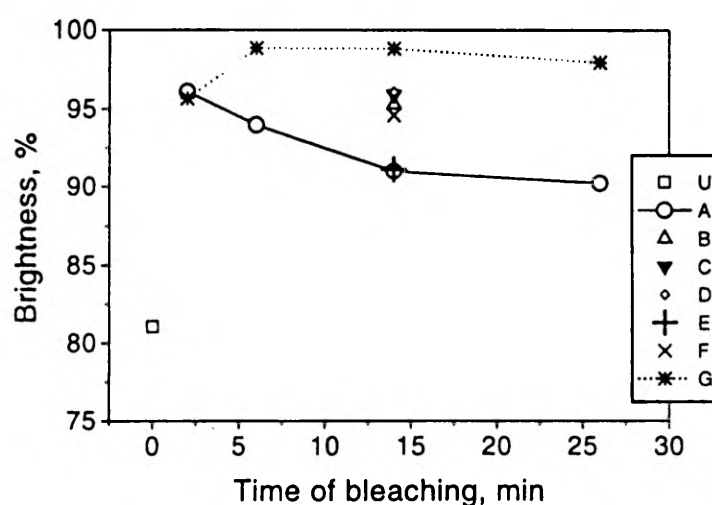


Fig. 1. Brightness of paper after bleaching. U, unbleached; A–G, bleached using different bleach solutions.

### Colour reversion of bleached samples

The rate of colour reversion can often be correlated to the total brightness change (Table 2, Figs. 1 and 2).

The paper samples treated with sodium borohydride solutions have a higher bleaching stability than those treated with sodium tiosulphate solutions. The washing procedure is very important, because some chromophores are soluble in water. Washed unbleached paper shows a good brightness level after aging compared to the unbleached sample. All paper samples have a higher brightness level after accelerated aging than the unbleached sample (Table 3, Figs. 1 and 2).

Table 2

Results of measurements of brightness after accelerated aging (28 days)

Bleach solution	Brightness value after 14 min bleaching, %	Decrease of brightness value after accelerated aging, %
A	91.00	0.63
E	91.11	1.95
F	94.61	2.24
D	96.08	4.99
B	95.28	6.76
G	98.81	8.07

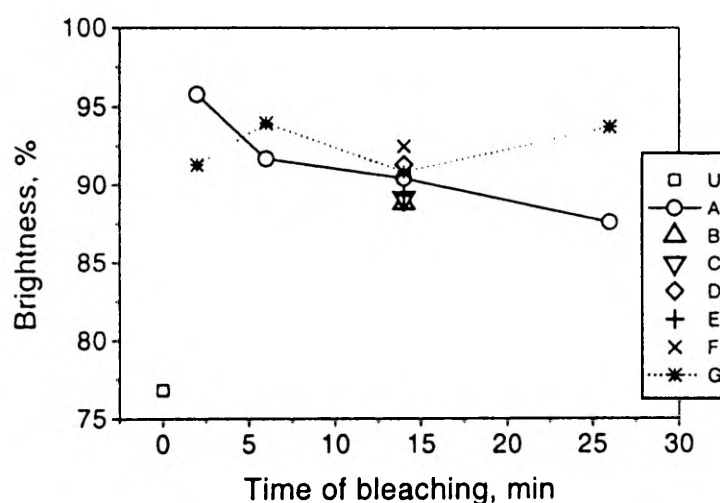


Fig. 2. Brightness of bleached paper after accelerated aging (28 days). U, unbleached; A-G, bleached using different bleach solutions.

Brightness and the content of COOH and CHO groups

Bleaching		Brightness, %		Content of COOH groups, $\times 10^{-3}$ %		Content of CHO groups, copper number	
solution	time, min	after bleaching	after aging (28 days)	after bleaching	after aging (28 days)	after bleaching	after aging (28 days)
–	–	81.07	76.82	1.91	2.15	0.68	1.01
A	2	96.08	95.76	1.75	2.38	0.74	0.73
A	6	93.99	91.68	1.62	2.36	0.89	0.79
A	14	91.00	90.43	1.23	2.34	0.65	0.29
A	26	90.24	87.63	1.12	2.33	0.65	0.29
B	14	95.28	88.84	1.92	1.74	0.87	1.15
C	14	95.89	89.16	1.64	1.91	0.83	1.13
D	14	96.08	91.29	1.64	1.75	0.83	1.31
E	14	91.11	89.34	2.18	2.50	0.54	1.05
F	14	94.61	92.49	0.87	1.78	0.45	0.77
G	2	95.67	91.28	1.55	2.30	0.46	0.32
G	6	98.85	93.95	1.47	2.56	0.33	0.63
G	14	98.81	90.84	1.31	2.51	0.19	0.64
G	26	97.96	93.74	1.12	2.78	0.22	0.43

### Changes in the content of carboxyl and aldehyde groups

Changes in the content of carboxyl and aldehyde groups after using reducing bleaches are not remarkable. All bleach solutions (except solutions E and G) indicate a small decreasing tendency of carboxyl groups after bleaching. The content of COOH groups of bleached samples after accelerated aging is comparable to unbleached paper (Table 3, Figs. 3 and 4).

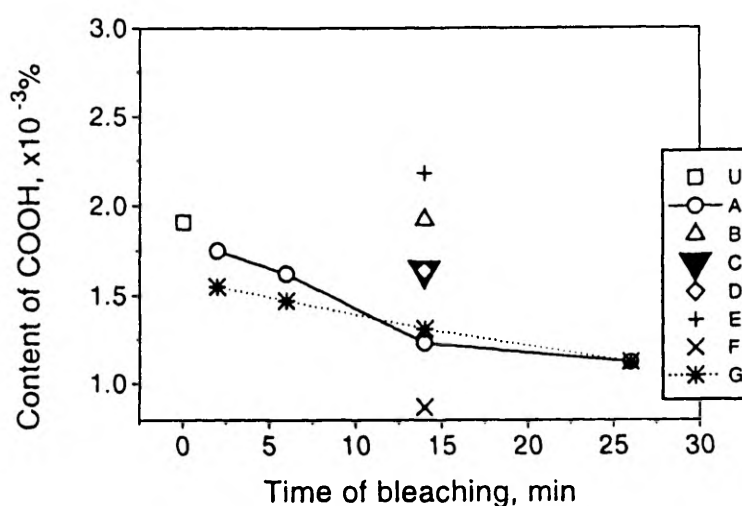


Fig. 3. Changes of COOH groups of paper after bleaching. U, unbleached; A–G, bleached using different bleach solutions.

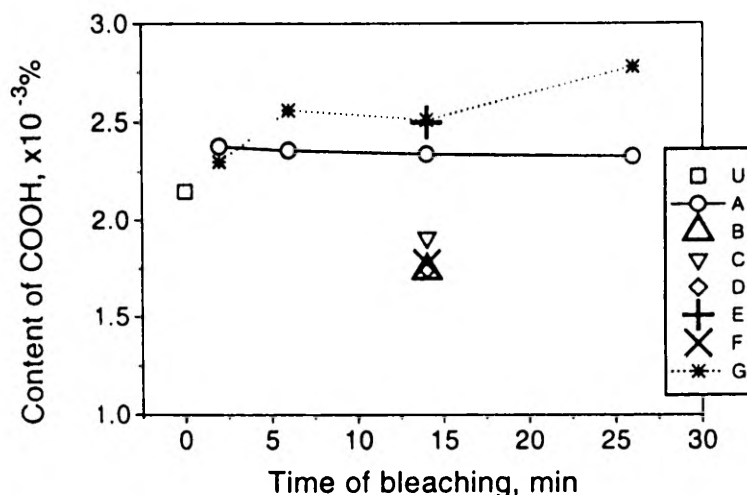


Fig. 4. Changes of COOH groups of bleached paper after accelerated aging (28 days). U, unbleached; A–G, bleached using different bleach solutions.

The biggest decreasing of CHO groups is obtained by using bleach solution G (Fig. 5). It seems that a correlation exists between the content of CHO groups (which are responsible for yellowing) and the brightness value (Tables 1–3). Copper number values of bleached papers did not show any remarkable increasing tendency during accelerated aging, on the contrary, papers treated with bleach solutions A, F, and G had a smaller content of CHO groups than unbleached paper (Table 3, Figs. 5 and 6).

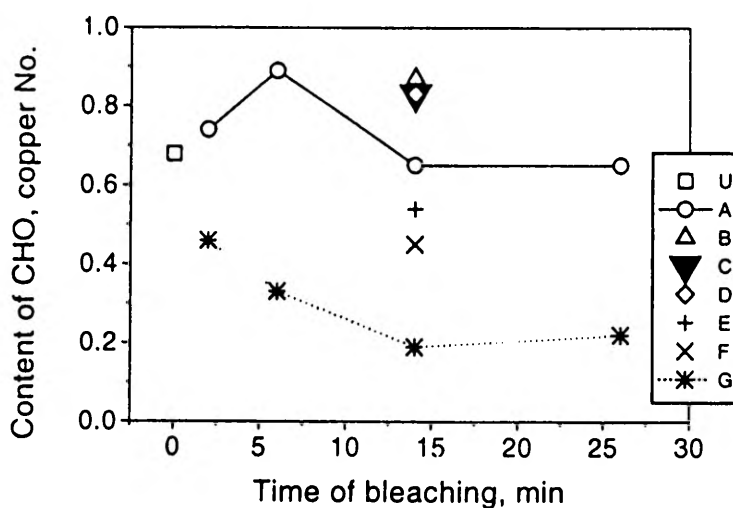


Fig. 5. Changes of CHO groups of paper after bleaching. U, unbleached; A–G, bleached using different bleach solutions.

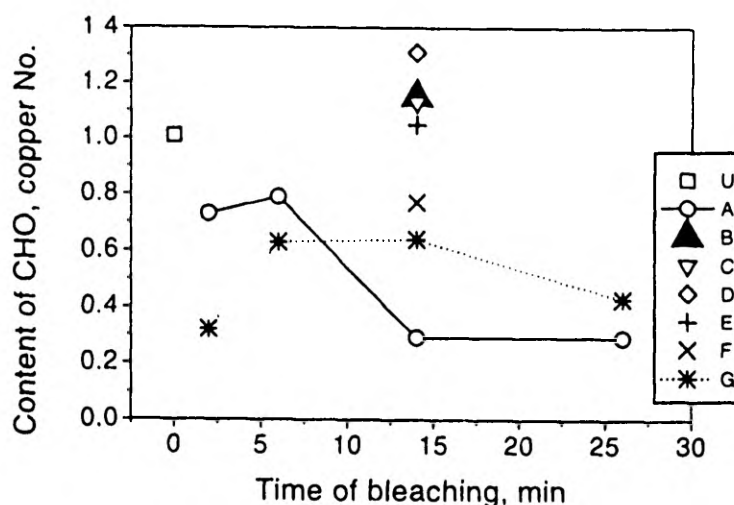


Fig. 6. Changes of CHO groups of bleached paper after accelerated aging (28 days). U, unbleached; A–G, bleached using different bleach solutions.

## CONCLUSIONS

The destruction or removal of the chromophore systems is difficult, because most chemical bleaching methods used in the conservation of paper always cause some damage.

In comparison with oxidants, reducing bleaches (especially borohydrides) cause no degradation of cellulose. On the contrary, they have an ability to improve the permanence of cellulose fibres.

Sulphur reducing agents alone have a quite poor colour stabilization and reducing power, but the use of sodium tiosulphate combined with sodium borohydride (addition of chelation agent 0.1 M EDTA) gives a good result.

## ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank M. Tars and A. Kasikov from the Institute of Physics, Tartu, for providing a spectrophotometer.

## REFERENCES

1. Durovic, M. & Zelinger, J. Chemical processes in the bleaching of paper in library and archival collections. *Restaurator*, 1993, 14, 2, 78–101.
2. Lienardy, A. & Van Damme, P. A bibliographical survey of the bleaching of paper. *Restaurator*, 1988, 9, 4, 178–198.

3. Burgess, H. Practical considerations for conservation bleaching. *J. IIC-CG*, 1988, 13, 11–26.
4. Burgess, H. The elimination of chloramine-T residues through the use of reducing agent anti-chlors. In *Preprints, 6th Triennial Meeting, ICOM Committee for Conservation*. Ottawa, 1981, 14, 12–15.
5. Burgess, H. The colour reversion of paper after bleaching. In *Conservation of Library and Archives Materials and the Graphic Arts* (Peterbridge, G., ed.). Butterworth, London, 1987. 57–70.
6. Hofmann, C., Flamm, V & Banik, G. Bleaching procedures to remove foxing stains from paper objects. *Winer Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*. 1989/90/91, 6–8.
7. Baker, C. Bleaching handout. In *ICCROM SPC*. Course. Vienna, 1993, 144–146.
8. Sobucki, W. Borhydride-wertvolle Mittel zur Restaurierung von Papier. *Restauro*, 1993, 4, 260–263.
9. Hey, M. Paper bleaching: Its simple chemistry and working procedures. *Paper Conservator*, 1979, 4, 10–23.
10. Lehtaru, J. Changes of content of carboxyl groups on different kinds of paper during accelerated aging. *Acta et Comment. Univ. Tartuensis, 966. Publications on Chemistry XXI*. Tartu, 1993, 197–210.

## TSELLULOOSI KIUDUDE STABILISEERIMINE NAATRIUMBOORHÜDRIIDIGA

Jaan LEHTARU, Tullio ILOMETS

On uuritud naatriumboorhüdriidi stabiliseerivat toimet tselluloosi kiududele koosmõjus naatriumtiosulfaadi ja EDTA-ga. Uuringutes kasutati 1832. aastal Venemaal toodetud kaltsupaberit. Paberit vanandati termiliselt 28 päeva pimedas temperatuuril 75 °C ning 40% relatiivse niiskuse juures. Valgedus, CHO ja COOH rühmade sisaldus määrati enne ja pärast termilist vanandamist.