# درمان با پلاسما: یک تکنولوژی پیشرفته برای مرمت کاغذ

مولفان: یو. وُهرر، آی تریک، جیی برنهارد، سی اوهر، اچ برونر*
مترجم: شهناز بهلولی**

**خلاصه**

بخش مهمی از میراث فرهنگی ما مکتوب (مواد کاغذی) می باشد، که در آرشیوها و کتابخانه‌ها نگهداری می‌شوند. تخریب میراث نوشتاری به عوامل مختلفی نظیر آلودگی میکروبی، اکسیداسیون، اسیدی شدن و فاکتورهای دیگر بستگی دارد. بنابراین تحقیق بر روی روش‌های حفظ و نگهداری به منظور ترمیم‌های به هنگام، بسیار مطلوب می‌باشد. یک فن آوری جدید در حوزهٔ حفظ و نگهداری، روش ترمیم با پلاسما است که یکی از روش‌هایی است که در زمینه‌های مختلف مانند تمیز کردن با پلاسما، ترمیم و پوشش دادن با پلاسما کارآیی دارد. هدف اصلی این طرح از بین بردن آلودگی‌های میکروبی به همراه افزایش مقاومت کاغذ با استفاده از درمان پلاسمایی می‌باشد. آزمایشهای در حال انجام مربوط به اکسیداسیون و احیاء توسط گاز بر روی کاغذهای ساخته شده از چوب که بطور طبیعی فرسوده شده‌اند، می‌باشد. یک اثر مثبت بر روی مقاومت کاغذ، با تغییر پارامترهایی مانند جریان گاز، فشار، قدرت و زمان به دست آمد. افزایش در مقاومت کاغذ تا ۲۰٪ امکانپذیر است. تحقیقات هم‌راستا با استفاده از درمان پلاسما جهت رفع آلودگی‌های میکروبی انجام گرفت. مقادیر خاصی از قارچها و باکتریهای متفاوت بطور طبیعی بر روی کاغذ فرسوده گسترش یافت. پس از درمان پلاسمایی کاهش میکروارگانیسم‌ها اندازه‌گیری شد. این کارنمایانگر خاصیت قارچ‌زدایی و باکتری‌زدایی **درمان پلاسمایی** می‌باشد. در ضمن این روش در مورد میکروارگانیسم‌های مختلف و انواع کاغذ نیز باید بررسی شود.

**مقدمه**

حفظ و نگهداری میراث فرهنگی از قبیل کتب، اسناد و نقاشی‌ها یکی از وظایف اصلی کتابخانه‌ها، آرشیوها و موزه‌هاست که متولی حفظ و تکامل مسائل فلسفی و علمی هستند. حدود ۲/۵ میلیون کیلومتر از مواد کاغذی در کتابخانه‌ها و آرشیوها ذخیره شده‌اند. بیشتر اینها قطعات هنری گرانبهایی هستند که نمی‌توان قیمتی برای آنها تعیین نمود. علت تخریب کاغذ به عوامل درونی و یا محیطی نسبت داده می‌شود. برای مثال می‌توان از سولفات آمونیم اسیدی که در آهار زدن کاغذ مورد استفاده است و اسید سولفوریک آزاد به عنوان یک عامل درونی نام برد. اسید با افزایش سرعت واکنش هیدرولیز، باعث تجزیه الیاف سلولز می‌شود. یک عامل خارجی یا محیطی اثر رطوبت بر کاغذ است که باعث رشد قارچها و باکتریها می گردد. رشد و نمو قارچها آهار کاغذ را از بین برده و منجر به ایجاد لکه بر روی آن می‌شود و نیز می‌تواند استحکام کاغذ را از بین ببرد. بعلاوه آلودگی میکروبی می‌تواند باعث بروز بیماری در کارکنان آرشیو و کارگاه مرمت شود. بنابراین تحقیق بر روی روشهای حفظ و نگهداری بسیار ضروری است و می‌توان براساس نتیجهٔ آن، درمان دراز مدت را اعمال کرد. یک فن آوری جدید در عرصهٔ حفظ و نگهداری اسناد کاغذی، روش درمان با پلاسماست. مزیت اصلی پلاسما در درمان کاغذ، خشک بودن فرایند و امکان انجام توامان چند عمل با هم، نظیر تمیز کردن و ضدعفونی به همراه افزایش مقاومت کاغذ و ایجاد یک لایه پلیمری بر روی آن جهت جلوگیری از نفوذ اثرات

محیطی بر آن می‌باشد.

کاربرد پلاسما با فشار کم، در حوزهٔ نگهداری اشیاء فرهنگی اخیراً توضیح داده شده است. مثالهایی در این زمینه عبارتند از: حفاظت از عکسهای قدیمی (یکنوع عکاسی قدیمی که عکس را روی صفحه می آغشته به ترکیبات نقره ظاهر می کردند و بعد بوسیلهٔ بخار ید ثابت می‌نمودند). ظروف نقره کدر شده و آثار هنری از جنس آهن که دچار زنگ‌زدگی شده‌اند.

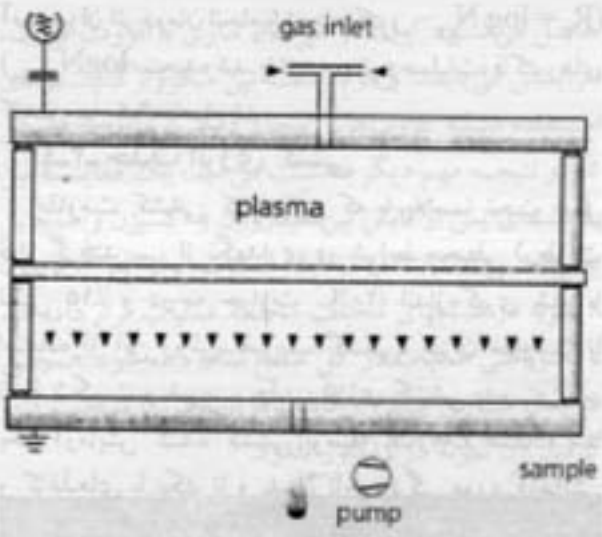
تحقیقات بعدی مربوط به بهبود سطح سلولز بوسیلهٔ پلاسما به منظورهای مختلف می‌باشد.

جهت بررسی تغییرات داخلی که در اثر پلاسما در مواد ایجاد می‌شود نیز تحقیقات وسیعی انجام گردیده است. تحقیقات دیگر، مربوط به خواص اکسیداسیون و احیا و باتریهای بخار آی و افزایش خاصیت رطوبت‌پذیری و چسبندگی می‌باشد. به هرحال اطلاعات ما دربارهٔ تواناییهای روش درمان پلاسما در کاربردهای مختلف آن برای مثال در مورد وظیفه حفظ کنندگی آن، نظیر برطرف کردن آلودگیهای میکروبی از اشیاء پلیمری بسیار کم است.

## ۲ـ آزمایش

### ۱ـ۲ـ فرایند پلاسما

تمام فرایندهای پلاسما بر روی مواد کاغذی در یک محفظهٔ طراحی شدهٔ خاص جهت تابش پلاسما صورت گرفت، که در شکل ۱ نمایش داده شده است. دستگاه آرمایش از دو محفظه تشکیل شده است. محفظهٔ بالایی از دو راکتور ورقه‌ایی موازی تشکیل شده و الکترود بالایی به یک فرستنده ۱۳/۵۶ مگاهرتز متصل است و گازی درون سیستم را پر کرده است. در اینجا کاغذ می‌تواند مستقیماً تحت اثر پلاسما قرار گیرد. با برقراری جریان گاز در سیستم، کاغذ در اثر شرایط ایجاد شده بعد از تابش در محفظهٔ پائینی تحت درمان قرار می‌گیرد. این دستگاه مقایسه‌ای بین دو نوع درمان را امکان‌پذیر می‌سازد. ابعاد محفظه ۴۰×۳۰ سانتیمتر مربع است بنابراین کاغذهایی به بزرگی A3 نیز می‌تواند مورد آزمایش قرار گیرد، اگرچه بهترین اندازه برای دستگاه اندازهٔ A4 است و کاغذهای بزرگتر بر روی جریان گاز تأثیر منفی دارد. پارامترهای قدرت، فشار، زمان در مان و جریان گاز در طول آزمایش متغیر بوده‌اند.




شکل ۱ـ نمای شماتیک محفظهٔ طراحی شده جهت پلاسمای پس از تابش

### ۲ـ۲ـ مواد

در این آزمایش عموماً کاغذهای ساخته شده از چوب که بطور طبیعی فرسوده شده‌اند، مورد استفاده قرار گرفتند. آلودگیهای میکروبی اسناد مختلفی که با قارچ و کپک آلوده بودند توسط دستگاه برطرف شد. اکسیژن و هیدروژن گازهایی بودند که به عنوان گاز فرایند مورد استفاده قرار گرفتند.

### ۳ـ۲ـ کارهای میکروبی

عدم فعالیت باکتریها و اسپور قارچها بر روی سطح سلولز با انواع مختلف پلاسما آزمایش شد. غیرفعال شدن با معرف‌های بیولوژیکی مورد ارزیابی قرار گرفت. (برای مثال باسیلوس سابتیلیس، نیجر، آسپرژیلوس نیجر، میکروکوکوس لوتئوس و تریکودرما لانگیراچیاتوم). باکتری مورد نظر بر روی محیط کشت خنثی و استاندارد حاوی ۰/۵ گرم پپتون، ۳ گرم عصارهٔ گوشت ۱۵ گرم از آگار در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب با Ph=۷ کشت داده شد. برای اسپورسازی باسیلوس $mg/MnSO_4 .7H_2O$ ۱۰/۰ اضافه گردید. قارچ بر روی آگار سیب‌زمینی ـ گلوکز کشت داده شد که شامل ۲۰۰ گرم سیب‌زمینی و ٤ گرم / لیتر گلوکز ـ D(+) و ۱۵ گرم در لیتر آگار می‌باشد. معرفهای بیولوژیکی بر روی زمینهٔ سلولز پهن گردید (با قطر ۸ سانتیمتر). در غلظت‌های $10^{-1}$ـ$10^{-6}$ و تا زمان انجام عمل پلاسما در شرایط استریل نگهداری شد. پس از درمان با پلاسما، کشت مجددی از میکروارگانیسمها به عمل

آمد. میزان اثر درمان انجام شده با فاکتور $(R_r = \log N_{t0} - \log N_{t,max})$ سنجیده شد. با توجه به نوع عملیات، فاکتورهای کاهش بین ٦٤ حاصل شد.

### ٤-٢- جذب انرژی کشش

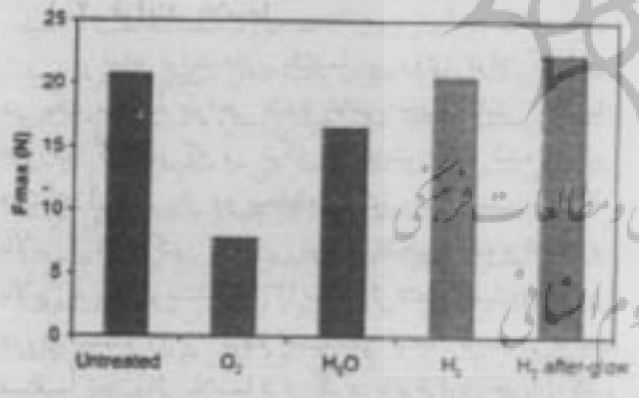
مقاومت کششی کاغذهایی که با پلاسما تحت عمل قرار گرفتند پس از نگهداری در شرایط محیطی (رطوبت نسبی ١٥٪ و درجه حرارت ٢٠°C) اندازه‌گیری شد. با استفاده از این روش، ضریب کششی، میزان مقاومت تا نقطهٔ شکست و ضریب جذب انرژی کششی بدست آمد. یک آزمایش کنندهٔ کششی بوسیله Zwick استفاده شد و کاغذهای با یک تا و بدون تاخوردگی مورد آزمایش قرار گرفتند. هدف افزایش مقاومت کاغذ، حتی پس از تا شدن است.

## ٣- نتیجه‌گیری و بحث

هدف اصلی تحقیقات ما برطرف کردن آلودگی‌های میکروبی به همراه افزایش مقاومت اسناد کاغذی می‌باشد. برای رسیدن به این هدف، تحقیقات جداگانه، ولی همراستایی با این دو منظور انجام شد که در مرحلهٔ اول تعیین میزان مناسب پلاسما جهت رسیدن به هریک از اهداف مذکور می‌باشد. ملاحظه می‌شود شرایطی که در لان پلاسما باعث غیرفعال کردن کامل میکروارگانیسم‌های مقاوم در برابر اشعه می‌شود، ممکن است بر روی مقاومت کاغذ تأثیر منفی بگذارد. در هر حال، تعیین دقیق پارامترها برای غیرفعال سازی کامل میکروارگانیسم‌ها مسئله مهمی است.

### ١- ٣- خواص مکانیکی

بنا به تحقیقات قبلی می‌دانیم که درمان پلاسما به وسیله تابش مستقیم اکسیژن قادر است تعداد زیادی از میکروارگانیسم‌ها را بر روی زمینهٔ پلیمری غیرفعال سازد. از طرف دیگر، این مسئله نیز روشن است که تابش پلاسمایی اکسیژن باعث چسبندگی اجزاء پلیمر به خصوص سلولز می‌گردد. بعلاوه، نه تنها سطح سلولز در اثر تابش پلاسما تغییر می‌کند بلکه بر روی خصوصیات درونی آن از قبیل مقاومت کششی نیز در اثر شرایط پلاسمایی تابش UV (ماوراء بنفش) تأثیر منفی می‌گذارد. با در نظر گرفتن این مسئله، کاغذ فرسوده و تهیه شده از چوب توسط اکسیژن و هیدروژن بطور مستقیم تحت تابش پلاسما قرار گرفت. انتخاب هیدروژن به دلیل خاصیت احیاکنندگی آن بود، زیرا یکی از راههای طبیعی تغییر سلولز در اثر اکسید شدن است. شکل ٢ حداکثر کاری را که کاغذ تهیه شده از چوب در دو حالت که در یکی در معرض پلاسما قرار گرفته و در دیگری قرار نگرفته و به دو صورت تا شده و تانشده مورد آزمایش سنجش مقاومت کششی قرار گرفته‌اند، نشان می‌دهد. نتایج بوضوح نشان می‌دهد که مقاومت کششی با درمان پلاسمایی توسط اکسیژن به شدت کاهش می‌یابد. استفاده از آب بعنوان گاز پلاسما، تغییرات کمی را ایجاد می‌کند. همچنین پلاسما با گاز هیدروژن باعث تخریب مواد می‌گردد. استفاده از پلاسمای هیدروژن تحت شرایط پس از تابش، پلاسما در محفظه‌ای که به این منظور طراحی شده است باعث بهبود خصوصیات مکانیکی می‌گردد. در این آزمایشها، زمان ٦٠ دقیقه و قدرت ٥٠٠ـ١٠٠ وات تحت پلاسمای مستقیم و ١٠٠٠ ـ ٣٠٠ وات در شرایط پس از تابش تعیین شد. تأثیرات بیشتر با پلاسمای اکسیژن با قدرت بالا و زمان عمل طولانی دیده می‌شود که نه تنها به سطح کاغذ اثر بیشتری دارد حتی گوشه‌های کاغذ را نیز تحت نفوذ خود قرار می‌دهد، ولی باعث سفید شدن و از بین رفتن جوهرها می‌گردد. در پلاسمای هیدروژنی، نتایج قابل مقایسه‌ای مشاهده نشد.




شکل ٢- نتایج اندازه‌گیری شده مقاومت کششی قبل و پس از تابش پلاسما بر روی کاغذ تهیه شده از چوب که به صورت طبیعی فرسوده گردیده. الف) کاغذ فرایند نشده؛ ب) پلاسما به $O2$؛ ج) پلاسما با $H2$؛ د) پلاسمای پس از تابش با $H2$

در شرایط پس از تابش، حتی پلاسمای اکسیژن نیز باعث خرابی قابل توجهی در کاغذ نمی‌گردد. فقط خواص مکانیکی اندکی کاهش می‌یابد. در صورتی که در عملیات بعدی که با پلاسمای هیدروژنی انجام شد مقاومت کششی اولیهٔ کاغذ حفظ می‌شود. این مسئله دارای اهمیت

زیادی است زیرا همانگونه که در زیر شرح داده شده است تأثیرگذاری پلاسمای اکسیژن در غیرفعال کردن آلودگی‌های میکروبی بیش از پلاسمای هیدروژنی است.

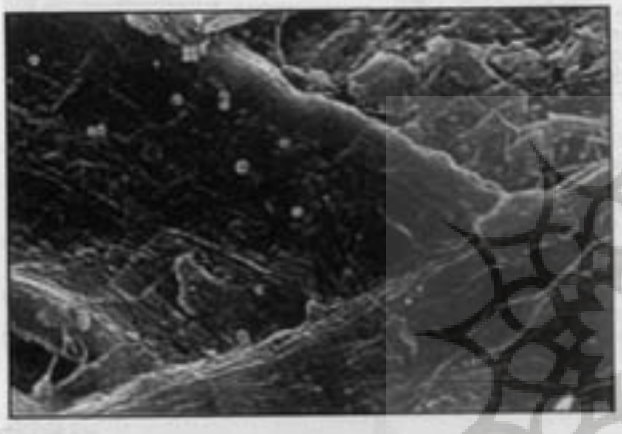
تغییر در قدرت، فشار، جریان گاز، نوع کاغذ، مخلوط گاز و زمان عملیات و همچنین آماده‌سازی قبلی کاغذ (نگهداری در شرایط رطوبت‌های مختلف) و نیز انجام عملیات بر روی دو طرف کاغذ انجام شد. از آزمایشهای انجام شده این نتیجه حاصل می‌شود که قدرت ماکزیمم ـ حدود ۷۰۰ وات ـ بهترین نتایج را می‌دهد. اثر فشار ۰/۸۹ ـ ۰/۱۷ میلی بار مورد آزمایش قرار گرفت که در نتیجه آن، تأثیر زیادی در انرژی کششی آزاد شده از نمونه‌های آزمایشی مشاهده نشد.

### ۲ـ ۳ـ غیرفعال سازی میکروارگانیسم‌ها

برای کنترل بیولوژیکی و بررسی تأثیرپذیری عملیات پلاسما در غیرفعال کردن آلودگی‌های میکروبی، سه نوع معرف بیولوژیکی انتخاب شد. اسپورهای Bacilluse Subtilis و Aspergillus niger بعنوان دو مقاوم بخصوص که در همه جا نیز حضور دارند بخوبی شناخت شده‌اند Trichoderma Longibrachiatum سلول را تجزیه می کند و مانند Aspergillus niger عامل آلوده کردن کتابها نیز شناخته شده است. مقادیر خاصی ($10^6$ـ$10^1$) از این قارچ و باکتری بر روی کاغذی به ابعاد ۶۰ سانتی مترمربع بطور طبیعی فرسوده شده بود با یک اسپری بخصوص پاشیده شد. شکل ۳ یک تصویر اسکن شده با میکروسکوپ الکترونی را از سلولهای Micrococus Luteus بر روی کاغذ تهیه شده از چوب نشان می‌دهد. با این روش، سطحی با پراکندگی یکنواخت از میکروارگانیسم‌ها بدست آمد. سپس نمونه‌هایی از میکروارگانیسم‌های انتخاب شده تهیه و نگهداری و تا شروع آزمایش پلاسما تحت شرایط استریل حمل و نقل گردید.

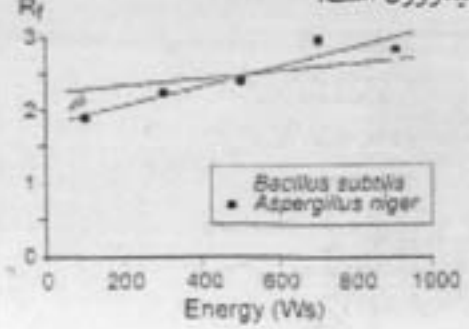
اثر عمل پلاسما با کشت مجدد معرف‌های بیولوژیکی و محاسبهٔ عامل احیاکننده $(R_f = \log N_{t,0} - \log N_{t,inakt})$ بررسی می‌شود.

ود. شکل ٤ نتایج حاصل از آزمایش باBacilluse Subtilisو Aspergillus niger در اثر قدرت پلاسما را نشان می‌دهد. یک پلاسمای هیدروژنی پس از تابش برای مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. با توجه به نمودار، دو نتیجه حاصل می‌شود. اول، اثر غیرفعال سازی با افزودن قدرت، افزایش می‌یابد. و دوم اینکه بین میکروارگانیسم‌های استفاده شده تفاوت‌هایی وجود دارد. با توجه به شکل ۵، دو نتیجه مهم دیگر بدست می‌آید، یک مقایسه بین پلاسمای پس از تابش بین هیدروژن و اکسیژن و همچنین یکنواختی عملیات در محفظهٔ عملیات. برای هر آزمایش، ٦ نمونه در قسمتهای مختلف محفظه عملیات قرار داده شد تا یکنواختی عملیات در کل سطح نشان داده شود. همچنین غیرفعال سازی میکروارگانیسم‌ها ارتباطی با موقعیت قرار گرفتن آن نمونه در راکتور ندارد.



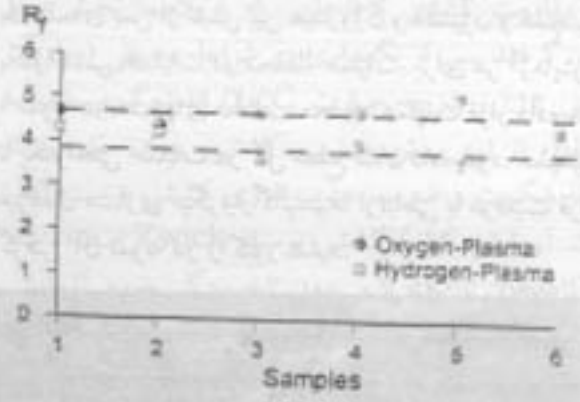
شکل ۳. تصویر سلول *Micrococus Luteus* بر روی کاغذ تهیه شده از چوب پس از اسپری کردن. یک سطح یکنواخت از میکروارگانیسمها به وضوح دیده می‌شود.

پس از کشت مجدد میکروارگانیسم‌ها، یک مقدار $R_f$ بین ٤ـ۵ با پلاسمای اکسیژن حاصل شد. در حالیکه انجام عملیات با پلاسمای هیدروژن $R_f$ بین ٤ـ۳ را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رود، اثر پلاسمای اکسیژن خیلی بیشتر از پلاسمای هیدروژن است.




شکل ٤ـ فاکتور کاهش نسبت به قدرت پلاسما برای اسپورهای *Bacilluse Subtilis*و *Aspergillus niger*

گذشته از این حتی تحت شرایط احیاء نیز، کاهش محسوسی در تعداد ارگانیسم‌ها مشاهده می‌شود. این شرایط برای جلوگیری از تغییر کاغذ یا حتی برای افزایش مقاومت بطوریکه در بالا شرح داده شد ضروری است.




شکل ۵ـ مقایسه اثر غیرفعال سازی پلاسمای پس از تابش اکسیژن وهیدروژن *(900 w; 20 min)* بر روی کاغذ آلوده شده با *Bacilluse Subtilis*. در هر آزمایش برای نشان دادن یکنواختی تابش ۶ نمونه در قسمتهای مختلف محفظه قرار داده شد.

## ٤ـ نتیجه گیری

یک افزایش کلی در مقاومت کاغذ تا ۲۰ درصد در کاغذ تهیه شده از چوب در اثر پلاسمای پس از تابش هیدروژن امکان‌پذیر است. از طرف دیگر حتی در پلاسمای هیدروژن نیز اثر غیرفعال‌سازی آلودگی‌های میکروبی به همراه تمیز شدن کاغذ انجام می‌شود، اگرچه پلاسمای اکسیژن بسیار مؤثرتر است. ترکیب تمیزکردن میکروبی و مقاوم سازی کاغذ با استفاده از عملیات پلاسمای پس از تابش می‌تواند یک روش نوین حفاظت کاغذ باشد. به هرحال تحقیقات بیشتری برای تعیین ارتباط قارچها و باکتریهای دیگر، و نیز انواع کاغذ، بخصوص از لحاظ نحوه و تکنیک تولید و نیز کاغذهایی با عمر و در نتیجه فرسودگی‌های متفاوت نیاز است. موضوع دیگر مورد مطالعه می‌تواند بررسی اثر عمل پلاسما بر روی انواع جوهرهایی که در گذشته استفاده می‌شده است باشد.

گذشته از مزایای عمل پلاسما در حفاظت کاغذ، دیگر مشکلات در مرمت نیز ممکن است با این روش متعاقباً حل شود. بعضی از این زمینه‌های ممکن در مورد کاربرد آن در [22] بحث شده است.



منابع:


References

[1] J. Lavie, F. Schweizer, Restauration 16 (1995) 1–9.
[2] W. Wächter, Bücher erhalten pflegen und restaurieren, Dr Ernst Hauswedell & Co. Verlag, Stuttgart, 1977.
[3] N. Valentin, R. Garcia, G. de Leo, S. Marikova, Restaurator 10 (2) (1990) 93–107.
[4] S. Vaytek, J. Pacholenitz, T. Elsner, Plasma Chem. Plasma Process. 5 (2) (1985) 201–209.
[5] S. Vaytek, C. Eckmann, J.T. Elsner, Plasma Chem. Plasma Process. 8 (4) (1988) 445–464.
[6] M.S. Burgess, A.V. Krishnaswamy, R. Mosser, JAIC 22 (1982) 65–82.
[7] P. Artus-Laurent, C. Fontbres, H. Michel, B. Wilber, Stud. Conserv. 39 (1994) 232–240.
[8] M.S. Koch, A. Sjogren, Mikrobiologie 4 (1984) 58–64.
[9] V.D. Daniels, L. Holland, M.W. Pearce, Stud. Conserv. 24 (1979) 83–92.
[10] E. Roelf, S. Brunner, W. Pinchemeder, Labor 2000 (1987) 128–136.
[11] J. Pinchemeder, S. Vaytek, Stud. Conserv. 31 (1986) 29–37.
[12] S.V. Dunningsen, G. Rozmarin, E.-G. Inamd, A. Inamd, Cellulose Chem. Technol. 18 (1984) 125–139.
[13] S. Sapieha, A.M. Wrobel, M.R. Wertheimer, Plasma Chem. Plasma Process. 8 (3) (1988) 321–346.
[14] C.M. Gilbert Carlsson, G. Strom, Langmuir 7 (1991) 2492–2497.
[15] R. Liepins, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987) 2057–2064.
[16] S. Sapieha, C.A. Ferguson, R.F. Boulos, M.R. Wertheimer, Plasma Chem. Plasma Process. 9 (2) (1989) 225–234.
[17] C.M. Gilbert Carlsson, G. Strom, Nordic Pulp Pap. Res. J. 2 (1994) 72–83.
[18] C.M. Gilbert Carlsson, G. Strom, Nordic Pulp Pap. Res. J. 1 (1993) 17–23.
[19] X. Tu, R.A. Young, P. Dimes, Cellulose 1 (1994) 87–106.
[20] J. Trick, B. Schneider, Fraunhofer IGB Jahresbier. (1986) 36–37.
[21] U. Vohrer, I. Trick, C. Oehr, Pharma Int. 2 (1990) 110–111.
[22] U. Vohrer, M. Anders, J. Trick, C. Oehr, Restaurat. 1 (1990) 40–45.


** کارشناس سازمان اسناد کتابخانه ملی ایران