



تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۲/۷

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۵/۱۵

عصاره مریم‌گلی دارویی به عنوان بازدارنده خوردگی طبیعی برای درمان اشیای تاریخی مسی

غلامرضا وطن خواه* حمیدرضا بخشنده فرد**

محمد علی گل‌عذار*** محمدرضا سبز علیان****

چکیده

در این مقاله سعی شده به بازدارنده‌ای ایمن، غیرسمی و موثر دست یافت؛ به گونه‌ای که ضمن درمان و کنترل خوردگی، سلامت مرم‌تگر را نیز تضمین کند؛ به پاتین آسیب زده و کمترین دخل و تصرف و تغییر را در اثر تاریخی داشته باشد. براین اساس و با توجه به مطالعات انجام شده، عصاره گیاه مریم‌گلی دارویی استخراج شد و سپس عملکرد آن به عنوان بازدارنده در محیط کلرید سدیم ۰/۵ مولار مورد بررسی قرار گرفت. بازدارندگی این ترکیب توسط روش‌های شیمیایی کاهش وزن و روش الکتروشیمی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. در ادامه از این ترکیب جدید، برای درمان بیماری برنز روی نمونه‌های تاریخی مطالعاتی استفاده شده و میزان اثر بخشی و چگونگی تغییرات ایجاد شده بر روی پاتین نمونه‌های مذکور بررسی شد. برای این کار از میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی و نیز چگالی‌سنجی نوری استفاده شد. نتایج مطالعات نشان‌دهنده عملکرد بازدارندگی خوب عصاره مریم‌گلی دارویی است.

کلید واژه‌ها: خوردگی مس، بازدارنده غیرسمی، اشیاء تاریخی، مریم‌گلی دارویی

vatankhahg@aui.ac.ir

hr.bakhshan@aui.ac.ir

golozar@cc.iut.ac.ir

sabzalian@cc.iut.ac.ir

* استادیار دانشگاه هنر اصفهان.

** مربی، دانشجوی دکتری مرمت دانشگاه هنر اصفهان.

*** استاد دانشگاه صنعتی اصفهان.

**** استادیار دانشگاه صنعتی اصفهان.

مقدمه

بیشتر اشیای تاریخی مسی و آلیاژهای آن، با محصولات سبز رنگی پوشیده می‌شود که اصطلاحاً آنرا پاتین می‌نامند. این قشر در برخی موارد نه تنها سبب زیبایی سطح اثر می‌شود، بلکه آنرا در برابر خوردگی نیز حفظ می‌کند (Organ, 1963: 1-9). اما متأسفانه در برخی اشیاء این پاتین ناپایدار بوده و خوردگی در آنها شدید است؛ از طرفی نامناسب بودن شرایط محیط قرار گیری آثار در موزه‌ها، از جمله در ویتترین‌های نمایش و یا انبارهای نگهداری، گاه به علت کنترل نشدن دما و رطوبت سبب تشدید خوردگی می‌شود. نوسانات دما و رطوبت در محیط‌های نگهداری، سبب افزایش میزان خوردگی و بروز بیماری برنز در اشیای تاریخی مسی و برنزی شده است. نانتوکیت (کلرید مس I)، یکی از مهم‌ترین محصولات خوردگی مس و آلیاژهای آن است که بسیار ناپایدار بوده و آسیب‌رسان است (Stambolov, 1985: 22-23). بعضاً اشیای تاریخی مسی و برنزی می‌توانند برای قرن‌های متمادی در محیط‌های دفن، بدون تخریب محسوس سالم بمانند. زیرا تعادل بین فلز و محیط اطراف برقرار شده است. اما این تعادل گاه در هنگام حفاری و خارج شدن شیء بهم خورده (Ganorkar, 1988: 97-101) و کلرید مس (I) ناپایدار (CuCl) به سرعت با اکسیژن آزاد ترکیب شده و تشکیل کلرید مس (II) (CuCl₂) می‌دهد که این ترکیب متعاقباً در واکنش با فلز مس، کلرید مس ناپایدار بیشتری را تولید می‌کند (Ganorkar, 1988: 97-101). روش‌ها و راهکارهای مختلفی برای حفظ و مرمت اشیای تاریخی مسی وجود دارد؛ استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، یکی از این روش‌های عملی برای حفاظت در برابر خوردگی است. در این روش، اشیاء در برابر محیط خورنده ایزوله می‌شوند. بیشتر این ترکیبات با مس تشکیل کمپلکس داده و برخی با ایجاد یک لایه فیلم بر روی سطح شیء، آنرا در برابر خوردگی حفظ می‌کنند. از بازدارنده‌های خوردگی در عمل برای درمان اشیاء تاریخی مسی و آلیاژهای آن استفاده می‌شود. این شیوه درمانی یکی از روش‌های با صرفه و برتر برای تثبیت آثار شمرده می‌شود (Madsen, 1971: 120-122). اجرای این روش برای تثبیت آثار بسیار موثر است؛ زیرا راهکاری مطمئن برای حفظ پاتین و کنترل شرایط رطوبتی است. انتظار می‌رود. بازدارنده‌ها از دید شیمیایی پایدار بوده و شرایط حفاظتی خوبی ایجاد کنند. از ترکیبات آلی مختلفی برای این منظور استفاده می‌شود. بازدارنده‌های معمول در مرمت بسیار

سمی بوده و گاه سبب آسیب‌های جدی بر اندام انسان و سایر موجودات شده و صدمات جبران ناپذیری نیز بر محیط زیست وارد می‌کنند (1,2,3-Benzotriazole, 2000: 12-41). از دیرباز ترکیبات آلی آروماتیک مانند بنزوتتری آزول^۱ به عنوان بازدارنده برای تثبیت آثار تاریخی مسی و آلیاژهای آن مورد استفاده قرار می‌گرفته است (Madsen 1971: 20-21; Sease 1978: 76-85; Merck 1981: 73-76; Hassairi 2008: 32-40; MacLeod 1987: 25-40; Uminski 1995: 274-278; Guilminot 2000: 21-28). این بازدارنده از نظر کنترل خوردگی کارایی مناسبی دارد؛ اما از نکات مهم در اتخاذ روش‌ها و کاربرد مواد در مرمت، سمی نبودن آنها است؛ یکی از محدودیت‌های استفاده از این ترکیب، اثرات سمی آن بر اندام و ارگان‌های انسان است (Ismail, 2007: 7811-7819). براساس تحقیقات انجام شده توسط انجمن بهداشت هلند در لاهه، بنزوتتری آزول در دسته مشکوک به سرطان زایی طبقه بندی شده است (Wu 1998: 374-382; 1,2,3-Benzotriazole 2000: 12-41). این اثرات سمی، سبب استفاده از ترکیبات طبیعی زیست سازگار و بی‌زیان شده است (Kilbourn, 1985: 1331). در این مقاله براساس مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده بر روی ترکیبات غیرسمی گیاهی، از راسته لب‌گلی‌ها^۲ تیره نعناعیان^۳ جنس مریم‌گلی^۴ گونه مریم‌گلی دارویی^۵ انتخاب شد. این گیاه حاوی ترکیبات موثر فلاونوئیدی^۶ است. مطالعات نشان می‌دهد این گونه مواد در کنترل خوردگی نقش موثری دارند (Raja et al, 2008: 114). فلاونوئیدها گروهی از ترکیبات فنولیکی هستند که تاکنون سه هزار گونه فلاونوئید شناخته شده است. فلاونوئیدها آنتی‌اکسیدان بوده و خواص ضد سرطان و بیماری‌های قلبی دارند (Kurdadze, 2009: patent wo/125232). این مواد در زمینه‌های پزشکی غذایی و آرایشی کاربرد داشته و از گذشته مورد توجه بوده‌اند. بیش از یک هزار سال پیش از مریم‌گلی به عنوان گیاهی دارویی استفاده می‌شده و ریشه لاتین آن sage (مریم‌گلی) به معنای رهابخش یا شفادهنده است. در قدیم مریم‌گلی دارویی را داروی همه دردها می‌دانستند و امروزه با تحقیقات به عمل آمده، آشکار شده که این گیاه دارای خواص درمانی مهمی است که می‌تواند بسیاری از بیماری‌ها را درمان کند. با مرور داده‌ها می‌توان دریافت، پژوهش‌هایی درباره کاربرد بازدارنده غیر سمی در کنترل خوردگی مس و آلیاژهای انجام شده است. اولین بار در سال ۱۹۳۰، از ساقه، برگ و دانه گیاهان مامیران^۷ و سایر گیاهان



گلی دارویی با رعایت ملاحظات و مبانی نظری حاکم بر این موضوع صورت گرفت؛ که ابتدا باید برای روشن شدن موضوع به آنها اشاره شود.

با بررسی آثار فلزی مرمت شده در گذشته، به برخی مشکلات برمی‌خوریم که متأسفانه برخی مرمتگران، بدون توجه به میزان اهمیت پاتین و سطح اصلی، تنها براساس باور نادرستی که بر مبنای آن، محصولات خوردگی در دراز مدت و در تمامی موارد، سبب ناپایداری اثر می‌گردند، تا رسیدن به سطح فلز آنرا پاکسازی می‌کنند که این کار سبب مخدوش شدن شکل اثر می‌گردد. اگر پاتین از دید تاریخی مدنظر است، پس نمی‌توان آنرا از سطح اثر برداشت. پاتین از کلمه پاتنا^{۱۱} برگرفته شده که به یک سطح تیره براق شبیه به واکس کفش بکار می‌رود (Baldinucci, 1681: 399).

این اصطلاح برای توصیف اثرات زمان و برخی عملیات انجام شده بر روی سطح فلز اطلاق می‌شود. تغییرات طبیعی در سطح اثر می‌تواند منجر به تشکیل یکی از دو نوع پاتین اصیل^{۱۲} و یا پست^{۱۱} گردد. تقسیم‌بندی بالا بر اساس وجود یا نبود سطح اصلی (لایه نشان‌مند) انجام می‌پذیرد که شکل اصلی اثر را در خود حفظ می‌کند. در پاتین اصیل، سطح اصلی اثر قابل رویت بوده و به سادگی توسط محصولات خوردگی مخرب و یا زیر لایه اضافی حاوی چرکی و خاک (آلودگی)^{۱۲} مخفی می‌شود. این پاتین با لایه خوردگی سطحی غنی از قلع که در اثر تهی شدن لایه مس ایجاد گردیده و می‌تواند شامل کربنات، سولفات و غیره نیز باشد، مشخص گردد. آن چه را که ما به عنوان پاتین اصیل می‌شناسیم، محیطی است که در محدوده توقف روند تبادل ماده وانرژی، یعنی مرحله پاتینه شدن متوقف گردیده است. پاتین اصیل در واقع جزیی ایستا و پایدار از اثر است که در مرحله کهنه شدن بر روی آن تشکیل می‌شود. روبیولا و پورتیر با مطالعاتی که بر روی مس و برنز انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیده‌اند که پاتین اصیل در محیط طبیعی پاتین اصیل در زمان کوتاهی (حدوداً چند دهه) بر روی اثر تشکیل می‌شود. پاتین پست یا پاتین نوع دوم در طی تشکیل خود، منجر به تخریب و یا تغییر شکل اصلی اثر می‌شود (Robbiola, 2006: 1-6). گاه در آثار مسی و برنزی، این پاتین یا به عبارت گفته دیگر، محصول خوردگی تشکیل شده بر سطح اثر تاریخی، چه پست یا چه اصیل، به واسطه بیماری برنز، نیازمند انجام عملیات درمانی خواهد شد. یکی از بهترین راه‌های درمان، روش استفاده از بازدارنده خوردگی است که در این آن ضمن حفظ پاتین، می‌توان خوردگی در خود شی را نیز کنترل نمود. مهم‌ترین

برای کنترل خوردگی در حمام‌های اسید سولفوریک استفاده شد (Sanyal, 1981: 165). پروتئین‌های حیوانی (محصولات جانبی گوشت و شیر) نیز برای کند کردن خوردگی استفاده می‌شوند. مواد افزودنی به اسید، شامل آرد، سبوس، خمیر مایه و مخلوط ملاس و روغن گیاهی، نشاسته و هیدروکربن‌ها (روغن‌ها و قطران) می‌شوند. می‌توان گفت بیشتر مطالعات در زمینه کاربرد بازدارنده خوردگی غیر سمی در حوزه‌های صنعتی، و عمدتاً برای کنترل خوردگی در آهن و فولاد، در محیط‌های مختلف انجام شده است (Bendahou, 2006: 95-10; Bouyanzer, 2004: 287-292).

تعداد پژوهش‌هایی که در زمینه کنترل خوردگی در مس و آلیاژهای آن با استفاده از بازدارنده‌های غیر سمی انجام شده، در مقایسه با فولاد و آهن بسیار اندک است. برای نمونه خالد اسماعیل بر روی راندمان بازدارندگی سیستمین بر روی مس در محیط خنثی و اسیدی مطالعه کرده است (Ismail, 2007: 7811-7819). الاثر نیز مطالعاتی بر روی عسل طبیعی به عنوان بازدارنده مس انجام داده است (El-Etre, 1998: 1845). همچنین غلامرضا وطن‌خواه و همکارانش مطالعاتی بر روی اثر بازدارندگی محصولات طبیعی، شامل عسل و رزماری بر روی خوردگی به کمک روش‌های الکتروشیمی انجام داده‌اند (وطن‌خواه و همکاران، ۱۳۸۸: ۸۸۸-۸۷۹).

اما باید گفت پژوهش‌های انجام شده درباره استفاده از بازدارنده‌های غیر سمی در درمان آثار تاریخی فلزی، به ویژه اشیاء مسی و برنزی، انگشت شمار بوده و بیشتر آنها بدون رعایت مبانی حفظ و مرمت در آثار تاریخی انجام شده است. بنابراین به نظر می‌رسد به لحاظ اهمیت موضوع، توجه ویژه‌ای بر انتخاب و کاربرد این مواد در درمان آثار میدول داشت. از جمله تحقیقات مرتبط با مقوله آثار تاریخی می‌توان به کارهای هولنر اشاره کرد. او از محلول سدیم دکانونیت^{۱۳} برای درمان خوردگی در مس و آهن استفاده کرده است (Hollner et al, 2007). وی همچنین عصاره کاکتوس را برای محافظت اشیای تاریخی - فرهنگی آهنی به کار برده است (Hollner et al, 2007). مورسن و همکارانش نیز بر روی چهار نوع از مشتقات تیادی زول، به عنوان بازدارنده خوردگی مس، بررسی‌هایی انجام داده‌اند (Muresan et al, 2009: 63). هاموچ و همکارانش نیز از عصاره گونه‌های انجیر هندی برای کنترل خوردگی در اشیای آهنی و برنزی تاریخی استفاده کرده‌اند (Hammouch et al, 2007: 2). با مرور پیشینه پژوهش، می‌توان گفت لزوم تحقیق هرچه بیشتر در این زمینه ضروری به نظر می‌رسد. از همین رو، مطالعاتی برای امکان‌سنجی استفاده از مریم

علت استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در مرمت اشیاء مسی و برنزی، وجود خوردگی پیشرفته و بروز بیماری برنز است. نظریات مختلفی در این باره وجود دارد، اما به طور کلی می‌توان گفت حضور یون کلرید در محیط قرارگیری اثر، سبب تشکیل کلرید مس یک ظرفیتی می‌شود که در عمق لایه اکسید محافظ حرکت کرده و باعث خوردگی می‌شود. نانتوکیت یا کلرید مس یک ظرفیتی، نخستین محصول این پدیده است. نانتوکیت، رنگ خاکستری شفاف و یا سبز خاکستری دارد و در مکان‌های مختلف سطح فلز، حفره‌ها و سایر نقاط، روی لایه کوپریت و یا درون فلز نفوذ می‌کند. حضور رطوبت و اکسیژن باعث تبدیل نانتوکیت^{۱۳} به تری هیدروکسی کلریدهای مس^{۱۴} می‌شود. بازدارنده‌های خوردگی موادی هستند که در غلظت‌های کم، برای کند کردن خوردگی (کند کردن واکنش‌های کاتدی و آنودی) و یا متوقف کردن روند خوردگی در فلزات و آلیاژها مورد استفاده قرار می‌گیرد (مفیدی، ۱۳۸۳: ۲۸۸). اما صرف نظر از تعاریف، تفاوت‌های اساسی در شیوه کاربرد بازدارنده در حوزه‌های صنعتی و مرمت اشیاء وجود دارد. در مقاصد صنعتی، اساساً مساله تغییر رنگ در محصول خوردگی وجود ندارد؛ و حتی برای کارایی بهتر بازدارنده، گاه اقدام به برداشتن محصولات خوردگی سطح می‌کنند. لیکن در حوزه حفظ میراث فرهنگی، محصولات خوردگی در شیء از اهمیت تاریخی زیبایی شناسی و ساختاری برخوردار است و در اتخاذ شیوه‌ها باید توجه زیادی به حفظ محصولات خوردگی غیر مخرب (پاتین‌های طبیعی غیر مخرب)، مبذول داشته و به گونه‌ای کارکرد که حداقل دخل و تصرف و تغییر و تحول در اثر تاریخی ایجاد شود؛ زیرا از بین رفتن فرم و ساختار، عاملی خواهد شد تا برداشت بصری از آن به درستی انجام نشود. باید کلیه روش‌های درمانی که بر روی شیء فلزی انجام می‌شود، با توجه به تمامیت بعد، فیزیکی شامل فرم و ساختار و بعد تاریخی و زیبایی شناسی انجام شود. برخی از این اشیاء ممکن است از نظر زیبایی شناسی ارزش بالایی نداشته باشند، اما در مورد ارزش‌های تاریخی، باید به ساختار و فرم زیبایی شناسی نهفته در اثر توجه داشت و به همین دلیل، باشد کمترین دخالت را در شیء انجام داد ضمناً این روش نباید مانع و خللی برای ارزیابی اطلاعات از آنها در آینده باشد. باید ظاهر و کمیت مرمت بر روی اثر فلزی مشخص شود، مواد مرمتی معلوم و معین بوده، و در طول درمان، تمامی مراحل مرمتی، مستندسازی گردند. ممکن است

شیء فلزی دچار از هم پاشیدگی و شکستگی شده باشد که لزوم فراهم آمدن تثبیت و درمان اثر و در صورت لزوم، سایر موارد برای حفظ ساختار آن باید همراه توام با حفظ تمامیت اثر باشد. روند مرمت این آثار باید به گونه‌ای باشد که مواد مورد استفاده می‌شوند، تأثیرات مستقیم و ناهنجار بر روی آثار نداشته و این روش مانعی برای اقدامات لازم آینده نباشد. در برخورد با یک اثر برنزی تاریخی، در نظر گرفتن این نکته ضروری است که این اثر برای بیان هنری، بر دو ویژگی اساسی خود، یعنی فرم سه بعدی و تأثیرات سطحی تکیه دارد. تأثیرات سطحی می‌توانند شامل تغییر رنگ در آثار فلزی، یا تغییرات بافت و شکل باشد. در نتیجه، ایجاد کمبود در یک اثر فلزی می‌تواند به علت از دست رفتن بخشی از آن، و یا مخدوش شدن فرم سطحی آن باشد. پس هر چیزی که به از دست رفتن بیان هنری اثر فلزی به عنوان تمامیت در اثر بیانجامد، خوب نیست.

روش تحقیق

در این مقاله سعی شده براساس پژوهش‌های تجربی-آزمایشگاهی، بازدارنده ای جدید، ایمن و غیر سمی معرفی شود. از این رو پس از مطالعات کتابخانه‌ای برای شناسایی ترکیبات گیاهی موثر و غیر سمی، از بین گزینه‌های مورد بررسی، گیاه مریم‌گلی دارویی جهت تهیه بازدارنده انتخاب و از آن عصاره گیری شد. مریم گلی دارای سه زیر گونه است که عبارتند از لاواندولیفالیا^{۱۵}، مینور^{۱۶} و ماژور^{۱۷}؛ که ماژور آن همان آفیسینالیس^{۱۸} است. در این مقاله مریم‌گلی دارویی یا همان مریم گلی آفیسینالیس، برای بررسی امکان سنجی کاربرد آن در درمان اشیای تاریخی مورد استفاده قرار گرفته است.

امکان سنجی کاربرد و بررسی کارکرد این ترکیب به عنوان بازدارنده، به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی شد. در این روش تجربی-آزمایشگاهی، بازدارنده خوردگی متغیر مستقل، و نرخ خوردگی متغیر وابسته مفروض، و تغییرات آن مورد بررسی قرار گرفت. پس از بررسی کارکرد آن بر روی نمونه‌های تاریخی، چگونگی تغییر رنگ محصولات خوردگی آن، پس از استفاده از بازدارنده جدید به کمک روش‌های آزمایشگاهی، و همچنین مشاهدات میکروسکوپی مربوطه، ارزیابی و سرانجام کلیه نتایج به دست آمده تحلیل شد.

مطالعات و بررسی‌ها

خاصیت بازدارندگی بسیاری از عصاره‌های گیاهی، به دلیل وجود ترکیبات غیر سمی هتروسیکلیک در آنهاست. با مطالعات انجام شده، وجود این ترکیبات در گیاه مریم گلی داروئی مشخص گردیده است؛ بنابراین ارزیابی کاربرد آن در حفظ و مرمت اشیاء مسی در دستور کار قرار گرفت. مریم گلی داروئی از گذشته در زمینه‌های مختلف پزشکی آرایشی و غذایی مورد استفاده قرار می‌گرفته است. (Bown et al, 2001: 44) مریم گلی از روزگاران کهن در مجموعه گیاهان طبی یونانی‌ها و رومی‌ها مورد توجه خاص بوده و ابتدا به عنوان داروی موثر برای درمان عوارض نیش حشرات به عنوان ضد سم و همچنین داروی نیروبخش و مقوی برای تقویت روح و بدن و نیز افزایش طول عمر به کار می‌رفته است. آثار شفابخش این گیاه در معالجه بیماری‌ها در کتاب‌ها و نوشته‌های طبیعی‌دان‌ها و حکمای طب سنتی روزگاران کهن، مانند ثئوفراست، فیلسوف یونانی (۲۸۷-۳۷۲ قبل از میلاد)، و دیوسکوریدس، پزشک یونانی (قرن اول پس از میلاد) و پلینی، طبیعی‌دان رومی (اوایل قرن اول میلاد مسیح) به تفصیل آمده است. تجزیه کیفی این گیاه نشان دهنده وجود روغن پایه (اسانس)^{۱۹} و ترکیباتی چون فلاونوئید مواد تاننی، ویتامین و ایریدین^{۲۰} است (Kurdadze, 2009: patent wo/125232). فلاونوئیدها در بین ترکیبات، گروه مشخصی از مواد پلی فنولیکی هستند. در این مقاله، ابتدا راندمان بازدارندگی ترکیب گیاهی غیر سمی مریم گلی داروئی بر روی مس به کمک آزمایش‌های مربوطه بررسی، سپس میزان تغییرات پاتین بر روی نمونه‌های تاریخی - مطالعاتی پس از کاربرد این بازدارنده جدید مورد ارزیابی قرار گرفته، و سرانجام مطالعات آزمایشگاهی در حضور و غیاب عصاره الکلی مریم گلی داروئی انجام شده است.

آزمایش‌ها

- مواد و ترکیبات

آماده سازی: برای بررسی میزان بازدارندگی در آزمون‌های کاهش وزن، نمونه‌هایی استوانه‌ای از جنس مس به قطر ۲۵ و ضخامت ۴ میلی متر تهیه شد. پیش از غوطه‌وری، نمونه‌ها به دقت توسط کاغذ سمباده تا ۱۲۰۰ صیقل داده شده، سپس به خوبی با آب مقطر شسته و توسط استن چربی زدایی شد. سرانجام پیش از توزین، به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد زیر نور مادون

قرمز و به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرارداد شده. آزمون کاهش وزن در فاصله زمان‌های مختلف در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد پیش و پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در ۱۰۰ میلی لیتر از محلول خورنده کلرید سدیم ۵ در صد وزنی/حجمی انجام شد. پس از سپری شدن زمان مقرر، نمونه‌ها با دستمال خشک تمیز، و با آب مقطر و استن شسته شده و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

در آزمون‌های پلاریزاسیون از کوپن‌های مسی به شکل دایره به مساحت ۰/۵ سانتیمتر مربع استفاده شد. این نمونه‌ها صیقل شده و مراحل شستشو، چربی زدایی و خشک شدن آن، مانند آزمایش کاهش وزن انجام گردید. سپس تاثیر حضور عصاره مریم گلی داروئی در مراحل انحلال/روئین شدن ارزیابی شد. دامنه پتانسیل از ۰/۰۰ تا ۰/۱۹۵ ولت (نقره /کلرید نقره) در معرض اکسیژن هوا بوده و محلول خورنده از کلرید سدیم ۰/۵ مولار مرک^{۲۱} در آب مقطر تهیه شد.

- شیوه استحصال مریم گلی داروئی

گیاه مریم گلی داروئی از مزرعه مرکز تحقیقات کشاورزی و منابع طبیعی استان اصفهان گردآوری و تهیه شد. عصاره‌گیری به روش پرکولاسیون^{۲۲} به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با استفاده از حلال الکل ۳۰٪ و آب ۷۰٪ و نسبت حلال به ماده خشک ۱۰:۱ توسط تقطیر بخار آب در دستگاه کلونجر^{۲۳} انجام شد. در این روش نمونه‌های مورد نظر کاملاً خشک، سپس در آسیاب خرد شده و به طور مستقیم در یک بالن تقطیر آب مقطر قرار داده شد، به گونه‌ای که حدود دو سوم حجم بالن ۵۰۰ سی سی توسط آب و مواد گیاهی پر شد. سپس با گرم کردن، محتویات بالن به جوش آمده و سبب تبخیر ماده داروئی شد و سرانجام پس از سرد شدن و میعان، روغن پایه (اسانس) از گیاه مزبور استحصال شد. عصاره حاصل (محلول مادر) توسط کاغذ صافی فیلتر شد.

pH محلول‌ها حدود ۶ بوده و رنگ آن قهوه‌ای روشن و چگالی آن ۰/۹۸ بود. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۵۵ درصد انجام شد.

تحقیقات انجام شده در حوزه کنترل خوردگی و کاربرد بازدارنده‌های خوردگی، نشان می‌دهد وجود ترکیبات هتروسیکلیک، مانند فلاونوئید و حتی تانن، سلولز و ترکیبات پلی سیکلیک، می‌تواند در کاهش روند خوردگی



-شناسایی مواد

قطعات مربوط به شیء تاریخی- مطالعاتی به کمک میکروسکوپ نوری، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین همه نمونه‌های پیر سازی شده توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفته، عکس‌های دیجیتال پیش و پس از کاربرد مریم‌گلی دارویی و بازدارنده ۲-آمینو، ۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول^{۲۹} بر سطح این نمونه تهیه شد (تصویر ۱). تصاویر میکروسکوپ الکترونی بر روی قطعات نمونه‌های تاریخی، همراه با آنالیز عنصری توسط EDX در حضور مریم‌گلی دارویی و در غیاب آن، پس از گذشت یک ماه تهیه شد. برای تهیه این تصاویر از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم آنالیز عنصری کامسکان^{۳۰} مدل mv 2300 استفاده شد. نتایج به دست آمده از آنالیز عنصری بر روی نمونه‌های تاریخی نشان دهنده نسبت اجزای تشکیل دهنده مس ۸۰/۶۱۹، قلع ۱۶/۹۱۲، سرب ۲/۴۶۹ است (تصویر ۳).

مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه‌های تاریخی پیش و پس از درمان اشیاء با بازدارنده جدید مریم‌گلی دارویی، مبین تشکیل یک لایه بازدارنده شفاف بر سطح است؛ اما سطح تا حدود زبر و ناصاف است (تصاویر ۴ و ۵).



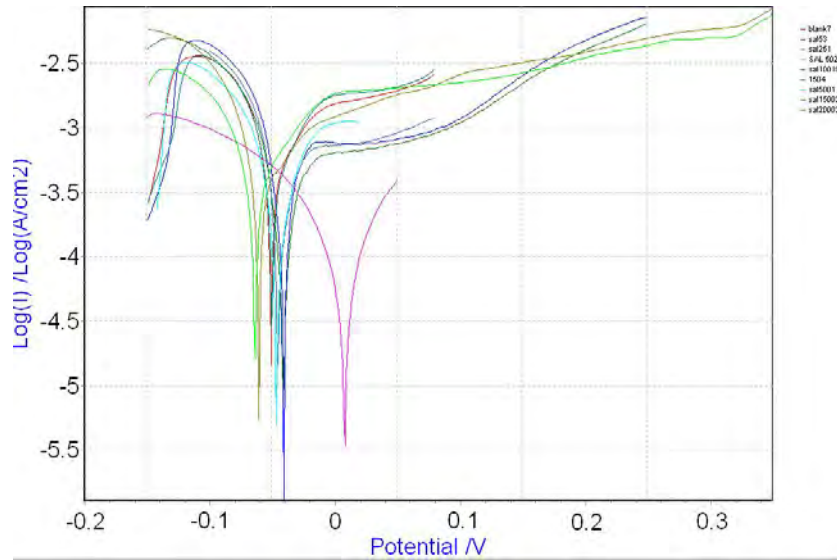
تصویر ۱. لایه پاتین (الف) قبل از درمان نمونه شاهد (ب) پس از غوطه وری در مریم‌گلی دارویی (ج) پس از غوطه وری در بازدارنده آمینومرکاپتو تیادیازول

موثر باشد (Raja et al, 2008: 113-116). همچنین بررسی مقالات علمی در زمینه پزشکی و علوم کشاورزی درباره شناسایی و تشخیص مواد و ترکیبات موجود در روغن پایه گیاه مریم‌گلی دارویی، مبین حضور این ترکیبات موثر است. می‌توان با انطباق این داده‌ها، پیش بینی کرد عصاره این گیاه نقش موثری در کنترل روند خوردگی ایفا خواهد کرد، بنابراین برای اثبات آن باید آزمایش‌های مختلفی در این باره انجام داد (ObeWise, 2008: 84; Bernotiene, 2007: 73-80; Velikovi, 2007: 38-43).

در آزمایش‌های الکتروشیمی، الکتروود کارگر در درون سل دستگاه و در محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم، همراه با غلظت‌های مختلف از مریم‌گلی دارویی الکلی محلول در آب مقطر، مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین برای ارزیابی کارکرد بازدارنده موردنظر، قطعاتی از یک شیء مسی تاریخی- مطالعاتی از بخش مرمت موزه ملی ایران تهیه و بازدارنده جدید بر روی آن آزمایش شد.

-تجهیزات

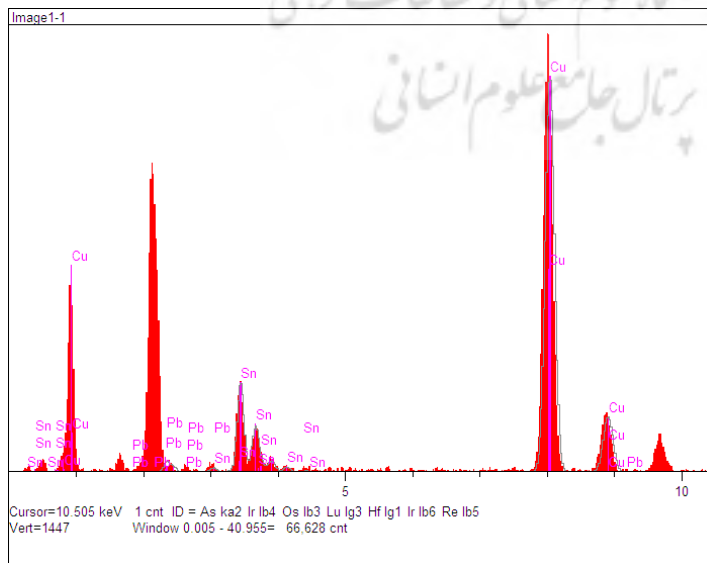
برای آزمون کاهش وزن از ترازوی سارتوریوس^{۳۴} مدل TE313S استفاده شد. اندازه گیری های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه الکتروشیمی سما^{۳۵} ۵۰۰ انجام شد. آزمایش پس از یک ساعت غوطه‌وری الکتروود مس در الکتروولیت، انجام شده و دامنه پتانسیل بین ۳۰۰ تا ۱۰۰ میلی ولت (روش ارزیابی ولتامتری خطی روبشی و نمودار تافل^{۳۶}) نرخ روبش در رسم نمودارها ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه، الکتروود مرجع کالومل (SCE) و الکتروود کمکی پلاتین EI بود. الکتروود کارگر به صورت استوانه و از میله مسی تهیه، و در رزین اپوکسی مانت شده است. پس از صیقل الکتروود کارگر با کاغذ سمباده، ۱۲۰۰ نمونه به دقت با استن چربی زدایی و با آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک در آزمایشگاه و کارگاه فلزومتالوگرافی گروه مرمت دانشگاه هنر اصفهان انجام شد. مقادیر پتانسیل خوردگی Ecor، و چگالی جریان خوردگی Icor، از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده است. برای بررسی تغییرات رنگ بر سطح پاتین اشیای تاریخی، پس از کاربرد بازدارنده مریم‌گلی دارویی، از روش چگالی متری نوری^{۳۷} به کمک دستگاه دانسیتومتر نوری هیلارد ۲۸ مدل TRD2 استفاده شد.



تصویر ۲ (الف). منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای مس در کلرید سدیم ۰/۵ مولار در حضور غلظت های مختلف مریم گلی دارویی استخراج الکلی

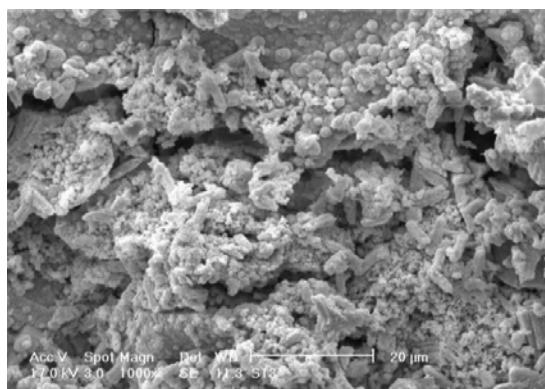
Blank	محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار بدون بازدارنده (شاهد)
۵۳ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۲۵۱ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۲۵ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۵۰۲ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۱۰۰۱۰ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۱۵۰۴ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۵۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۵۰۰۱ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۱۵۰۰۲ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۲۰۰۰۲ Sal	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۲۰۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر

تصویر ۲ (ب). بررسی منحنی در کلرید ۰/۵ مولار نشان می دهد با افزایش غلظت عصاره مریم گلی دارویی، پتانسیل خوردگی به سمت منفی جابجا شده و از طرفی، جریان شاخه های کاتدی نسبت به شاهد کاهش می یابد، مکانیسم بازدارندگی این ترکیب، کاتدی است.

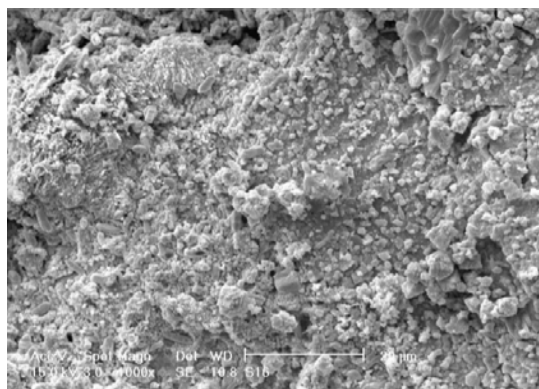


	Units	Conc	Error	Intensity	Line	Elt
	%wt	80.619	29.181	2129.87	Ka	Cu
	%wt	16.912	11.478	329.49	La	Sn
	%wt	2.469	1.558	6.07	La	Pb
Total	%wt	100.000				

تصویر شماره ۳. نتایج طیف EDX از شیء تاریخی



(ب)



(الف)

تصویر ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح همراه با یون خورنده کلرید(الف) در غیاب عصاره مریم گلی دارویی(ب) در حضور عصاره مریم گلی دارویی

یافته ها

– آزمون های پلاریزاسیون

خوردگی تا 2000 ppm روند کاهشی دارد. با اضافه کردن عصاره مریم گلی نیز، چگالی جریان تبادل i_{corr} و چگالی جریان خوردگی I_{corr} کاهش می یابد. راندمان بازدارنده رفته رفته بهبود می یابد. راندمان بازدارندگی از معادله زیر محاسبه می شود (Bernotiene et al 2007: 38043):

$$E \% = (1 - I_{corr} / I_{o\ corr}) \times 100$$

که $I_{o\ corr}$ و I_{corr} به ترتیب چگالی جریان در غیاب و در حضور بازدارنده است. چگالی مقدار جریان خوردگی I_{corr} و پتانسیل خوردگی E_{corr} در 500 ppm (۵۰۰ میلی گرم از محلول مادر در یک لیتر آب) به صورت کاتدی عمل کرده، و به صورت چشمگیری با افزایش عصاره مریم گلی

آزمون های الکتروشیمیایی برای ارزیابی و بررسی راندمان بازدارنده جدید عصاره مریم گلی، بر مس انجام شد. کاربرد این روش باهدف یافتن مناسب ترین غلظت بازدارنده، و نیز بهبود برهم کنش بین ترکیب و سطح الکتروود مزبور بوده است. در این آزمون ها، پتانسیل اولیه برای به دست آوردن شرایط مناسب جذب بازدارنده بر سطح الکتروود انتخاب شد. بررسی (جدول ۱) نشان می دهد نرخ خوردگی، با افزایش غلظت بازدارنده کاهش یافته است. همچنین R_p نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می یابد و چگالی جریان

جدول ۱. پارامترهای خوردگی و راندمان بازدارنده برای مس در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار در حضور غلظت های مختلف مریم گلی دارویی (استخراج الکلی)

E	C.R	β_c	β_a	I_{corr}	i_{corr}	R_p	E_{corr}	غلظت بازدارنده (ppm)
%	(mpy)	(mV/decade)	(mV/decade)	(A/cm ²)	(A)		(mV) پتانسیل خوردگی	
راندمان بازدارنده	سرعت خوردگی	شیب تافل کاتدی	شیب تافل آندی	دانسیته جریان خوردگی	دانسیته جریان تبادل			
۰/۰۰	۲۱۷/۴۳۲	۰/۰۰۷۲۶۷	۰/۰۰۶۴۶	۰/۰۰۱۵۷۸	۰/۰۰۰۸۹۹۴	۲۴/۱۷	۰/۰۹۱	بدون بازدارنده
۱۱/۱	۱۹۳/۳۱۹	۰/۰۲۵۶۹	۰/۰۱۸۷۷	۰/۰۰۱۴۰۳	۰/۰۰۰۷۹۹۸	۲۷/۱۸	۰/۰۹۲	۱۰۰
۱۲/۵	۱۹۰/۱۴۹	۰/۰۳۱۰۱	۰/۰۲۳۷۱	۰/۰۰۱۳۸	۰/۰۰۰۷۸۶۸	۲۷/۶۳	۰/۰۹۱	۱۵۰
۱۶/۲	۱۸۲/۸۴۷	۰/۰۲۸۹۰	۰/۰۲۱۹۲	۰/۰۰۱۳۲۷	۰/۰۰۰۷۵۶۷	۲۷/۷۳	۰/۰۹۱	۲۰۰
۱۸/۰	۱۷۸/۴۳۷	۰/۰۲۴۶۷	۰/۰۲۴۶۲	۰/۰۰۱۲۹۵	۰/۰۰۰۷۳۸۴	۲۹/۴۴	۰/۰۹۲	۵۰۰
۲۲/۵	۱۶۴/۷۹۶	۰/۰۲۹۷۱	۰/۰۲۶۶۵	۰/۰۰۱۱۹۶	۰/۰۰۰۶۸۱	۳۱/۸۸	۰/۰۹۲	۱۰۰۰
۲۵/۴	۱۶۲/۱۷۸	۰/۰۳۲۲۶	۰/۰۳۳۵۴	۰/۰۰۱۱۷۷	۰/۰۰۰۶۷۰۸	۳۲/۴۱	۰/۰۹۳	۱۵۰۰
۲۸/۶	۱۵۵/۰۱۳	۰/۰۳۸۷۴	۰/۰۳۳۶۳	۰/۰۰۱۱۲۵	۰/۰۰۰۶۴۱۳	۳۳/۹۰	۰/۰۹۴	۱۶۰۰
۳۱/۴	۱۴۹/۵۰۱	۰/۰۵۱۲۲	۰/۰۴۲۹۴	۰/۰۰۱۰۸۵	۰/۰۰۰۶۱۸۳	۳۵/۱۶	۰/۰۹۴	۱۸۰۰
۳۹/۲	۱۳۲/۱۴۰	۰/۰۶۵۲۹	۰/۰۴۵۷۰	۰/۰۰۰۹۵۹	۰/۰۰۰۵۴۶۶	۳۹/۷۷	۰/۰۹۳	۲۰۰۰
۴۹/۸	۱۰۹/۴۸۷	۰/۰۳۶۴۳	۰/۰۳۲۹۱	۰/۰۰۰۷۹۴۶	۰/۰۰۰۴۵۲۹	۴۸/۰۰	۰/۰۹۰	۲۲۰۰



چگالی سنجی نوری

یکی از نکاتی که باید در هنگام مرمت مورد توجه قرار گیرد، تغییر نکردن ساختاری و ظاهری اثر تاریخی، هنگام کاربرد مواد و روش‌هاست. از آنجا که پاتین در یک اثر تاریخی فلزی به ویژه مسی و برنزی، از جایگاه و اهمیت خاصی از دید تاریخی، ساختاری و گاه زیبایی‌شناسی برخوردار است، توجه بیشتر به نرخ تغییرات رنگ و تنالیت، پس از کاربرد ماده جدید ضروری به نظر می‌رسد.

برابرگزارش‌های مرمتی، اشیاء تاریخی از جنس آلیاژهای مسی، که با بنزوتتری آزول یا ۲-آمینو، ۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول مرمت شده‌اند، دچار تغییر رنگ شده‌اند. بنزوتتری آزول سبب تیره شدن و ۲-آمینو، ۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول، باعث زرد شدن نانتوکیت موجود بر اشیاء مسی و برنزی می‌گردد (Faltermeier, 1998: 12). هدف از انجام این آزمایش، بررسی تغییر رنگ، هنگام کاربرد ترکیب غیرسمی جدید است. بنابراین از روش چگالی سنجی نوری برای بررسی میزان تغییرات رنگ و تنالیت محصولات خوردگی (پاتین) موجود بر شیء تاریخی پس از استفاده از بازدارنده جدید استفاده شد. در این روش کمیت تغییر رنگ محصولات خوردگی، پس از استفاده از بازدارنده جدید بر روی نمونه‌های تاریخی، مشخص شد.

تصویر شماره ۱ لایه پاتین روی سطح شیء تاریخی را پس از غوطه‌وری آن در عصاره مریم‌گلی داروئی و در بازدارنده ۲-آمینو، ۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری دقیق و آسان تغییرات رنگ روی پاتین از دستگاه چگالی سنج نوری استفاده شد. آزمایش‌ها بر روی ۶ نمونه از اشیاء تاریخی - مطالعاتی از جنس آلیاژ مس به شرح زیر انجام شد:

ابتدا چگالی سنجی محصولات خوردگی روی نمونه‌های مورد نظر پیش از عملیات مرمت انجام شد. همچنین بررسی‌هایی چون آزمون رزنگ و آزمایش شیمی‌تری، برای بررسی وجود ترکیبات مخرب کلرید مس بر روی اشیاء مزبور انجام، و سرانجام چهار نمونه از آنها برای درمان در بازدارنده جدید مریم‌گلی داروئی، و یک نمونه در ۲-آمینو، ۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول به صورت محلول در اتانول به طور جدا به مدت ۲۴ ساعت غوطه‌ور شد. پس از سپری شدن زمان معمول، نرخ تغییرات رنگ محصولات خوردگی روی نمونه‌ها پس از عملیات مرمت، به کمک چگالی سنج بررسی شد که نتایج آن در جدول ۳ مشخص شده است.

افزایش می‌یابد. پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد مریم‌گلی در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار به عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل می‌کند. راندمان بازدارندگی (%E) با افزایش غلظت مریم‌گلی افزایش می‌یابد. می‌توان گفت جذب اجزاء، سبب بلوکه شدن خوردگی بر سطح الکتروود مس می‌شود. از آنجا که مریم‌گلی داروئی حاوی فلاوونوئید است، این ترکیب شیمیایی به طور معمول حاوی ترکیبات فنولیکی با ساختار پیچیده و وزن ملکولی بالا بوده، همچنین شامل فلاوون‌گلی کوسید و دامنه‌ای از مشتقات اسید رزماری نیک است (Lu et al 2002: 117). با توجه به واکنش‌های آندی و کاتدی در محیط کلریدی، با افزایش غلظت عصاره مریم‌گلی، شاهد افزایش میزان بازدارندگی هستیم. بررسی نشان می‌دهد، در مکانیسم بازدارندگی این ترکیب، واکنش کاتدی بزرگ‌تر از واکنش آندی است (تصویر ۲).

آزمون کاهش وزن

برای ارزیابی ثبات مریم‌گلی، این آزمایش روی ورق‌های مسی در محفظه رطوبتی انجام شد: کوپن‌ها در کلرید سدیم ۵ درصد وزنی/ حجمی محلول در آب، درون جعبه‌های پلاستیکی به مدت ۲۴۰ ساعت در شرایط عادی اتاق قرار داده شد. کاهش وزن حدود ۰/۱۷۸۲ گرم بود. با تکرار آزمون و افزودن ۵۰۰ ppm میلی گرم در یک لیتر (آب عصاره مریم‌گلی داروئی، کاهش وزن به ۱۲۲۰ گرم رسید. این داده‌ها مشخص‌کننده خواص بازدارندگی این عصاره در برابر خوردگی است که نتایج، نشان‌دهنده راندمان بازدارندگی بین ۳۲ تا ۴۱ درصد است. جدول شماره ۲ مشخص‌کننده میزان تغییرات وزن کوپن‌های مسی در حضور و در غیاب غلظت‌های مختلف عصاره مریم‌گلی داروئی، در رطوبت نسبی حدود ۱۰۰٪ به مدت ۲۴۰ ساعت در دمای عادی اتاق است. این نتایج نشان‌دهنده کم شدن روند کاهش وزن است. برای ارزیابی کارائی بازدارنده خوردگی، راندمان آن (%IE) را از فرمول زیر محاسبه می‌کنند:

$$IE\% = [1 - (WL / WL0)] \times 100$$

در اینجا WL و WL0 به ترتیب میزان کاهش وزن نمونه‌ها در حضور و در نبود است (Abd El-Rahima et al, 2002: 337).



جدول ۲. میزان تغییرات کاهش وزن کوپن‌های مسی در غیاب و حضور عصاره مریم گلی دارویی استخراج الکلی ۵۰۰ ppm (۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر)

بازدارنده	وزن قبل از قرارگیری	وزن بعد از قرارگیری	میانگین وزن
بدون بازدارنده	۹/۱۱۲	۸/۹۳۸	۰/۱۷۴
بدون بازدارنده	۸/۹۶۲	۸/۷۹۰	۰/۱۷۲
بدون بازدارنده	۸/۹۶۲	۸/۷۹۲	۰/۱۷۰
بدون بازدارنده	۸/۹۷۶	۸/۸۰۱	۰/۱۷۵
بدون بازدارنده	۸/۹۷۸	۸/۸۰۵	۰/۱۷۳
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۹۸۸	۸/۸۸۶	۰/۱۰۲
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۸۷۳	۸/۷۴۳	۰/۱۳۰
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۹۴۵	۸/۸۱۵	۰/۱۲۶
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۹۰۷	۸/۸۰۸	۰/۰۹۹
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۹۸۳	۸/۸۸۸	۰/۰۹۵
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۸۷۹	۸/۷۵۰	۰/۱۲۹
مریم گلی دارویی ۵۰۰ ppm	۸/۸۴۹	۸/۷۸۶	۰/۰۶۳
۲ آمینو ۵ مرکاپتو او ۳ تیادی زول ۳٪	۸/۸۸۷	۸/۸۶۷	۰/۰۲۰
۲ آمینو ۵ مرکاپتو او ۳ تیادی زول ۳٪	۸/۹۵۱	۸/۹۱۶	۰/۰۳۵
۲ آمینو ۵ مرکاپتو او ۳ تیادی زول ۳٪	۸/۹۵۸	۸/۹۲۰	۰/۰۶۵
۲ آمینو ۵ مرکاپتو او ۳ تیادی زول ۳٪	۸/۹۷۴	۸/۹۳۹	۰/۰۳۵
۲ آمینو ۵ مرکاپتو او ۳ تیادی زول ۳٪	۸/۹۹۸	۸/۹۵۲	۰/۰۴۶
بنزوتری آ زول ۳٪	۸/۷۸۶	۸/۷۷۹	۰/۰۰۷
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۳۷۷	۹/۳۶۹	۰/۰۰۸
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۵۳۶	۹/۵۲۷	۰/۰۰۹
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۳۵۶	۹/۳۵۰	۰/۰۰۶
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۲۹۵	۹/۲۸۸	۰/۰۰۷
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۳۶۶	۹/۳۵۳	۰/۰۱۳
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۳۷۰	۹/۳۶۱	۰/۰۰۹
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۴۶۲	۹/۴۵۳	۰/۰۰۹
بنزوتری آ زول ۳٪	۹/۲۹۰	۹/۲۸۴	۰/۰۰۶



جدول ۳. مقایسه نتایج آزمایش چگالی سنجی نوری بر روی نمونه های مطالعاتی برنز های تاریخی به دست آمده از کشفیات باستان شناسی با پاتین حاوی کوپریت، مالاکیت، ناتوکیت قبل و پس از درمان با بازدارنده.

مریم گلی داروئی ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب	بدون بازدارنده (شاهد)	۲ آمینو ۵ مرکاپتو و ۳ و ۴ تیادیزول ۳٪	قطعات از برنز تاریخی
۰/۲۸	۰/۲۱	۰/۳۶	قطعه شماره ۱
۰/۲۹	۰/۲۷	۰/۳۸	قطعه شماره ۲
۰/۳۰	۰/۲۴	۰/۳۸	قطعه شماره ۳
۰/۳۱	۰/۲۳	۰/۳۵	قطعه شماره ۴
۰/۳۳	۰/۲۵	۰/۴۱	قطعه شماره ۵
۰/۳۲	۰/۲۱	۰/۳۴	قطعه شماره ۶
۰/۲۹	۰/۲۸	۰/۳۳	قطعه شماره ۷
۰/۲۸	۰/۲۳	۰/۳۸	قطعه شماره ۸
۰/۲۸	۰/۲۸	۰/۳۴	قطعه شماره ۹
۰/۳۱	۰/۲۳	۰/۳۶	قطعه شماره ۱۰
۰/۲۸	۰/۲۱	۰/۳۷	قطعه شماره ۱۱
۰/۲۶	۰/۲۴	۰/۳۲	قطعه شماره ۱۲
۰/۳۰	۰/۲۲	۰/۳۷	قطعه شماره ۱۳
۰/۲۹	۰/۲۴	۰/۳۴	قطعه شماره ۱۴
۰/۲۴	۰/۲۳	۰/۳۳	قطعه شماره ۱۵
۰/۲۸	۰/۲۵	۰/۳۹	قطعه شماره ۱۶
۰/۲۹	۰/۲۷	۰/۳۵	قطعه شماره ۱۷
۰/۲۷	۰/۲۴	۰/۳۴	قطعه شماره ۱۸
۰/۲۸	۰/۲۴	۰/۳۵	قطعه شماره ۱۹
۰/۲۶	۰/۱۹	۰/۳۹	قطعه شماره ۲۰

نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از مطالعات و بررسی های الکتروشیمیایی و آزمون کاهش وزن در مورد عصاره الکلی مریم گلی داروئی، نشان دهنده کارکرد خوب این ترکیب در برابر خوردگی مس در محلول خورنده کلرید سدیم ۰/۵ مولار است. مریم گلی داروئی در مقایسه با بنزوتتری آزول و ۲- آمینو، ۵- مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیزول اثربخشی کمتری داشته، اما افزون بر ظاهر شفاف، ارزان، دوستدار طبیعت و محیط زیست نیز هست.

نتایج به دست آمده از مطالعات و مشاهدات توسط میکروسکوپ الکترونی نشان می دهد عصاره مریم گلی داروئی به صورت یک لایه نازک بر روی سطح مس تشکیل می شود که تا حدی نایکنواخت است؛ اما تخلخل در آن دیده نمی شود و پوشاندگی مناسبی دارد.

اگر شیء مسی تاریخی به سبب وجود کلرید های مس و علائم بیماری برنز نیازمند مرمت باشد، مریم گلی، بازدارنده مناسبی برای درمان اثر تاریخی با کمترین تغییرات رنگی بر آن خواهد بود. افزون بر این، استفاده از آن بر روی شیء آسان است و کاملاً قابلیت برگشت پذیری نیز دارد.

- 1- BTA
- 2- Lamiales
- 3- Lamiacene
- 4- Salvia
- 5- S.officinalis
- 6- Flavonoid
- 7- Celandine, Chelidonium majus
- 8- sodium decanoate
- 9- patena
- 10- noble
- 11- non noble
- 12- contaminated layer
- 13- CuCl
- 14- $Cu_2(OH)_3Cl$
- 15-Lavandolifalia
- 16-Minor
- 17-Major
- 18-officinalis
- 19-essential oil
- 20-iridin
- 21-MERCK
- 22-Percolation
- 23-Clevenger
- 24-Sartorius
- 25-SAMA-500
- 26-Linear Sweep Voltammetry LSV1 /Tafel plot
- 27-Optical densitometry
- 28-Heiland
- 29-2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole
- 30-Camscan



منابع

- وطن خواه، غلامرضا، کاظمی، مهرناز، توکلی، ناهید، (۱۳۸۷)، مطالعه اثر بازدارندگی محصولات طبیعی شامل عسل و زهماری بر روی خوردگی فولاد، مجموعه مقالات یازدهمین کنگره ملی خوردگی، کرمان، ۸۷۹-۸۸۸.
- مفیدی، جمشید، (۱۳۸۳)، اصول خوردگی و حفاظت فلزات، موسسه انتشارات و چاپ دانشگاه تهران، تهران.
- Abel, S., El-Rehim, S., Hassan, S., Hassan, H., Ali, A. M., (2002), *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, pp: 337.
- Baldinucci, F., (1996), *The Dictionary of Art*, a cura di Jane Turner, 1681, 399.
- Bendahou, B., (2006), *A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2M H₃PO₄*, Pigment & Resin Technology, Vol. 35, pp: 95-100.
- Bernotiene, G., Nininskiene, O., Butkiene, R., Mockute, D., (2007), *Essential oil composition varibil*



- ity in sage (*salvia officinalis L.*), Chemija Journal, Vol. 18, pp: 38-43.
- Bouyanzer, A., Hammouti, B. A., (2004), *Study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel*, Pigment & Resin Technology, Vol. 33, pp: 287-292.
 - Bown, D., Brown, D., (2001), *New Encyclopedia of Herb & Their Uses*, Dorling Kindersley, London.
 - El-Etre, A. Y., (1998), *Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys I. Copper in neutral aqueous solution*, Corrosion Science, Vol. 40 p: 1845.
 - Faltermeier, R. B., (1998), *Colour changes induced when treating copper and alloy archaeological artefacts with the corrosion inhibitors Benzotriazole and Amino- mecaptoptriazole*, SSCR journal, 3-5.
 - Ganorkar, M. C., Pandit Rao, V., Gayathri, P., Sreenivasa, T. A. R., (1988), *A novel method for conservation of copper- based artifacts*, Studies in Conservation, Vol. 33, pp: 97-101.
 - Guilminot, E., Rameau. J. J., Dalard, F., Degriigny, C., Hiron, X., (2000), *Benzotriazole as inhibitor for copper with and without corrosion products in aqueous polyethylene glycol*, Applied Electrochemistry, Vol. 30, pp: 21-28.
 - Hammouch, H., Ahmed, D., Hajjaji G. M., Najat Srhiri, A., (2007), *New Corrosion Inhibitor Containing Opuntia ficusindica Seed Extract For Bronze and Iron-based Artefacts Strategies for Saving Our Cultural Heritage*, Papers presented at the International Conference on Strategies for Saving Indoor Metallic Collections with a Satellite Meeting on Legal Issues in the Conservation of Cultural Heritage, Cairo 25 February - 1 March.
 - Hassairi, H., Bousselmi, L., Khosrof, S., Triki, E., (2008) ,*Characterization of archaeological bronze and evaluation of the benzotriazole efficiency in alkali medium*, Materials and Corrosion, Vol. 59, pp: 32-40.
 - Health Council of the Netherlands, (2000), *Dutch expert committee on occupational standards (DECOS)*, 1,2,3-Benzotriazole. The Hague: Health Council of the Netherlands,publication no. 2000/14OSH. 348-1.
 - Hollner, S., Mirambet, F., Texier, A., Rocca, E., teinmetz, J.,(2007), *New non-toxic corrosion inhibitor for cultural heritage*, In Strategies for Saving Our Cultural Heritage Conference, Cairo 25 February - 1 March 2007.
 - Hollner, S., Mirambet, F., Texier, A., Rocca, E., Teinmetz, J., *Development of new non-toxic corrosion inhibitors for cultural property made of iron and copper alloys*, www.promet.org.gr/Portals/0/.../CSSIM-NCI-04-PREPRINT.pdf. Access date 12/2/2011.
 - Ismail, K. M., (2007), *Evaluation of cysteine as environmentally friendly corrosion inhibitor for copper in neutral and acidic chloride solutions*, Electrochimica Acta Vol. 52, pp: 7811-7819.
 - Kilbourn, B. T., (1985), *Lanthanides and Yttrium (Raw Materials for Advanced and Engineered Ceramics)*, Ceramic engineering Science, Proc. Vol. 6, p: 1331.
 - Kurdadze, N., (2009), *Herbal mix for treating upper respiratory diseases and pharmaceutical form based thereon*, , <http://www.sumbrain.com.patent> application wo/2009/125232.
 - Lu, Y., Yeap, foo, L., (2002), *Polyphenolics of salvia – a review*, phytochemistry, Vol. 59 ,pp: 117-140.
 - MacLeod, I. D., (1987), *Conservation of Corroded Copper Alloys: A Comparison of New and Traditional Methods for Removing Chloride Ions*, Studies in Conservation, Vol. 32, pp: 25-40.
 - Madsen, H. B., (1971), *Further Remarks on the Use of Benzotriazole for Stabilizing Bronze Objects*, Studies in Conservation, Vol. 16, pp: 120-122.
 - Merck, L.E., (1981),*The Effectiveness of Benzotriazole in the Inhibition of the Corrosive Behaviour of Stripping Reagents on Bronzes*, Studies in Conservation, Vol. 26 ,pp: 73-76.
 - Muresan, L. M.,(2009), *New thiadiazole derivatives as corrosion inhibitors of bronze artefacts*, online. org/members/archives_meeting/abstracts_06/09.pdf, access date 4/4/2011.
 - Organ, N. R. M., (1963), *Aspects of bronze patina and its treatment*, Studies in Conservation, Vol. 8, pp: 1-9.

- Raja, P. B., Sethuraman, M. G., (2008), *Natural products as corrosion inhibitor for metals*, in corrosive media -A review, *Materials Letters*, Vol. 62, pp: 113–116.
- Robbiola , L., Portier, R., (2006) , *A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system* *journal of cultural heritage*, Vol. 7 ,pp:1-6.
- “Sage”, ObeWiseNutriceutica, (2008), *Applied-Heath*, Retrieved on 2008-02-04.
- Sanyal, B., (1981), *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review*, *Progrss in corrosion research, Org Coat.*, Vol. 9, p: 165.
- Sease, C., (1978), *Benzotriazole: A review for coservators*, *Studies in Conservation*, Vol. 23, pp: 76-85.
- Stambolov, T., (1985), *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts*, in: *Central Research Laboratory for Objects of Art and Science*, Amsterdam, pp: 22-23.
- Uminski, M. Guidetti, V., (1995), *The Removal of Chloride Ions from Artificially Corroded Bronze Plates*, *Studies in Conservation*, Vol. 40, pp: 274-278.
- Velikov, D., Nikolova, M.T., Ivancheva, S., Stojanovi, J. B., eljkovi, V., (2007), *Extraction of flavonoids from garden (Salvia officinalis L.) and glutinous (Salvia glutinosa L.) sage by ultrasonic and classical maceration*, *Journal of Serbian Chemical Society*, Vol. 72 , pp:73–80.
- Wu, X., Chou, N., Lupher, D., Davis, L. C., (1998), *Benzotriazoles: Toxicity and Degradation*, In: *Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research*, pp: 374-382.





Salvia Officinalis Extract as a Natural Corrosion Inhibitor for Copper Alloy Artifacts Treatment

Gholam Reza Vatankhah* Hamid Reza Bakhshandehfard**
Mohammad Ali Golozar*** Mohammad Reza Sabzalian****

Abstract

In this paper an attempt to looking for a safe, effective and enviromental friendly inhibitory compound. The aim of present work is to study a new corrosion inhibitor for treatment of historical copper artifacts with no changes and damages to patina. On this basis, according to studies, a new non-toxic inhibitory solution extracted from garden sage (*Salvia officinalis*) and then its efficiency was investigated in 0.5 M Nacl. Electrochemical measurement, weight loss studies were carried out to evaluate the performances of this compound. Next it was used for treatment of bronze diseases in some copper alloy artifacts with regard to treatment policies. Then the evaluation of patina changes in historical samples was performed. For this purpose optical densitometry on patina, optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were applied. The results showed good inhibition property of this solution.

Keywords : Copper corrosion; non-toxic inhibitor; Historical Artifacts; salvia officinalis

* Assistant Professor, Art University of Isfahan.

** PhD Student in Conservation, Lectuerer, Art University of Isfahan.

*** Professor, Isfahan University of Technology.

**** Assistant Professor, Isfahan University of Technology.