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، غیرسمّی و موثر دست یافت؛ به گونه‌ای که ضمن درمان و کنترل خوردگی، سلامت مرمتگر را نیز تضمین کند؛ به پاتین آسیب نزده و کمترین دخل و تصرف و تغییر را در اثر تاریخی داشته باشد. براین اساس و با توجه به مطالعات انجام شده، عصاره گیاه مریم گلی داروئی 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 برروی 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

* استادیار دانشگاه هنر اصفهان. vatankhahg@aui.ac.ir
** مربی، دانشجوی دکتری مرمت دانشگاه هنر اصفهان. hr.bakhshan@aui.ac.ir
*** استاد دانشگاه صنعتی اصفهان. golozar@cc.iut.ac.ir
**** استادیار دانشگاه صنعتی اصفهان. sabzalian@cc.iut.ac.ir

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 می کند (Organ,1963:1-9). اما متاسفانه 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 ویترین‌های 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) ($CuCl_2$) 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 برابرخوردگی 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 برروی سطح شی ،آنرا در برابر خوردگی حفظ می‌کنند.از بازدارنده‌های خوردگی در عمل برای درمان اشیاء تاریخی مسی وآلیاژهای آن استفاده می شود. این شیوه درمانی یکی ازروش‌های با صرفه وبرتر برای تثبیت آثار شمرده می شود (Madsen,1971: 120-122). اجرای این روش برای تثبیت آثار بسیار موثر است ؛ زیرا راهکاری مطمئن برای حفظ پاتین وکنترل شرایط رطوبتی است. انتظار می رود. بازدارنده‌ها از دید شیمیایی پایدار بوده وشرایط حفاظتی خوبی ایجاد کنند. از ترکیبات آلی مختلفی برای این منظور استفاده می‌شود. بازدارنده‌های معمول در مرمت بسیار سمّی بوده و گاه سبب آسیب‌های جدی بر اندام انسان وسایر موجودات شده و صدمات جبران ناپذیری نیز برمحیط زیست وارد می‌کنند (1,2,3-Benzotriazole, 2000: 12-41).

از دیرباز ترکیبات آلی آروماتیک مانند بنزوتری آزول[1] 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 نظرکنترل خوردگی کارآیی مناسبی دارد؛ اما از نکات مهم دراتخاذ روش‌ها و کاربرد مواد در مرمت، سمی نبودن آنها است؛ یکی از محدودیت های استفاده از این ترکیب، اثرات سمّی آن براندام و ارگان‌های انسان است (Ismail ,2007: 7811-7819). براساس تحقیقات انجام شده توسط انجمن بهداشت هلند در لاهه ، بنزوتری آزول در دسته مشکوک به سرطان زایی طبقه بندی شده است (Wu1998:374-382;1,2,3-Benzotriazole2000:12-41). این اثرات سمّی، سبب استفاده از ترکیبات طبیعی زیست سازگار و بی زیان شده‌است (Kilbourn, 1985: 1331).

در این مقاله براساس مطالعات کتابخانه‌ای انجام شده برروی ترکیبات غیرسمّی گیاهی، از راسته لب گلی ها[2] تیره نعناعیان[3] جنس مریم گلی[4] گونه مریم گلی داروئی[5] انتخاب شد. این گیاه حاوی ترکیبات موثر فلاونوییدی[6] است. مطالعات نشان می دهد این گونه مواد در کنترل خوردگی نقش موثری دارند (Raja et al, 2008: 114). فلاونوییدها گروهی از ترکیبات فنولیکی هستند.که تاکنون سه هزار گونه فلاونویید شناخته شده است. فلاونوییدها آنتی‌اکسیدان بوده و خواص ضد سرطان و بیماری‌های قلبی دارند (Kurdadze, 2009: patent wo/125232).

این مواد در زمینه های پزشکی غذایی و آرایشی کاربرد داشته و از گذشته مورد توجه بوده‌اند. بیش از یک هزار سال پیش از مریم گلی به عنوان گیاهی دارویی استفاده می شده و ریشه لاتین آن sage (مریم گلی) به معنای رهابخش یا شفادهنده است . در قدیم مریم‌گلی داروئی را داروی همه دردها می‌دانستند وامروزه 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 داده ها می توان دریافت، پژوهش هایی درباره کاربرد بازدارنده غیر سمّی درکنترل خوردگی مس و آلیاژهای انجام شده است. اولین بار در سال ۱۹۳۰، از ساقه، برگ و دانه گیاهان مامیران[7] و سایر گیاهان

برای کنترل خوردگی در حمام های اسید سولفوریک استفاده شد (Sanyal,1981: 165). پروتئین های حیوانی (محصولات جانبی گوشت و شیر) نیز برای کُند کردن خوردگی استفاده می‌شوند. مواد افزودنی به اسید، شامل آرد ، سبوس ، خمیر مایه و مخلوط ملاس و روغن گیاهی، نشاسته و هیدروکربن ها (روغن ها وقطران) می‌شوند. می‌توان گفت بیشتر مطالعات در زمینه کاربرد بازدارنده خوردگی غیر سمّی در حوزه‌های صنعتی، و عمدتاً برای کنترل خوردگی در آهن و فولاد، در محیط های مختلف انجام شده است (Bendahou, 2006: 95–10; Bouyanzer, 2004: 287–292).

تعداد پژوهش هایی که در زمینه کنترل خوردگی در مس وآلیاژهای آن با استفاده از بازدارنده های غیر سمّی انجام شده، در مقایسه با فولاد وآهن بسیار اندک است. برای نمونه خالد اسماعیل برروی راندمان بازدارندگی سیستین برروی مس در محیط خنثی و اسیدی مطالعه کرده است (Ismail, 2007: 7811-7819). الاتر نیز مطالعاتی برروی عسل طبیعی به عنوان بازدارنده مس انجام داده است (El-Etre,1998:1845).همچنین غلامرضاوطن خواه‌وهمکارانش مطالعاتی برروی اثر بازدارندگی محصولات طبیعی، شامل عسل ورزماری برروی خوردگی به کمک روش‌های الکتروشیمی انجام داده‌اند (وطن خواه و همکاران،۱۳۸۸ :۸۸۸-۸۷۹).

اما باید گفت پژوهشهای انجام شده دربارهٔ استفاده از بازدارنده‌های غیرسمّی دردرمان 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 وکاربرد این مواد در درمان آثار مبذول داشت. از جمله تحقیقات مرتبط با مقوله آثار تاریخی می‌توان به کارهای هولنر اشاره کرد. او از محلول سدیم دکانوئیت[۸] 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 برروی 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 گونه‌ای انجیر هندی برای کنترل خوردگی دراشیای آهنی وبرنزی تاریخی استفاده کرده اند (Hammouch et al ,2007: 2).

با مرور پیشینه پژوهش، می توان گفت لزوم تحقیق هرچه بیشتر در این زمینه ضروری به نظر می رسد. از همین رو، مطالعاتی برای امکان سنجی استفاده از مریم گلی داروئی با رعایت ملاحظات و مبانی نظری حاکم براین 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 متاسفانه 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 می گردند، تا رسیدن به سطح فلز آنرا پاکسازی می کنند که این کارسبب مخدوش شدن شکل اثر می گردد. اگر پاتین از دید تاریخی مدنظر است، پس نمی‌توان آنرا از سطح اثر برداشت. پاتین از کلمه پاتنا[۹] بر گرفته 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 برروی سطح فلز اطلاق می شود. تغییرات طبیعی در سطح اثر می‌تواند منجر به تشکیل یکی از دو نوع پاتین اصیل[۱۰] و یا پست[۱۱] گردد. تقسیم‌بندی بالا بر اساس وجود یا نبود سطح اصلی (لایه نشان‌مند) انجام می پذیرد که شکل اصلی اثر را در خود حفظ می کند. 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 وغیره نیز باشد، مشخص گردد. آن چه را که ما به عنوان پاتین اصیل می شناسیم، 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 برروی آن تشکیل می شود. روبیولا وپورتیر با مطالعاتی که برروی مس و برنز انجام داده اند، به این نتیجه رسیده اند که پاتین اصیل در محیط طبیعی پاتین اصیل در زمان کوتاهی(حدوداً چند دهه) برروی اثر تشکیل می‌شود. پاتین پست یا پاتین نوع دوم در طی تشکیل خود، منجر به تخریب ویا تغییر شکل اصلی اثر می‌شود (Robbiola, 2006: 1-6). گاه درآثار مسی وبرنزی، این پاتین یا به عبارت گفتهٔ دیگر، محصول خوردگی تشکیل شده برسطح اثرتاریخی، چه پست یا چه اصیل، به واسطه بیماری برنز، نیازمند انجام عملیات درمانی خواهد شد. یکی از بهترین راه های درمان، روش استفاده از بازدارنده خوردگی است که در این آن ضمن حفظ پاتین، می‌توان خوردگی در خود شی را نیز کنترل نمود. مهم‌ترین

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 کُند کردن خوردگی (کُند کردن واکنش های کاتدی وآندی) ویا متوقف کردن روند خوردگی در فلزات وآلیاژ ها مورد استفاده قرار می‌گیرد (مفیدی،۱۳۸۳: ۲۸۸). اما صرف نظر از تعاریف، تفاوت های اساسی در شیوهٔ کاربرد بازدارنده در حوزه‌های صنعتی ومرمت 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 شیوه ها باید توجه زیادی به حفظ محصولات خوردگی غیر مخرب (پاتین های طبیعی غیر مخرب)، مبذول داشته و به گونه‌ای کارکرد که حداقل دخل وتصرف و تغییر وتحول در اثر تاریخی ایجاد شود؛ زیرا از بین رفتن فرم وساختار، 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 زیبایی‌شناسی انجام شود. برخی از این اشیاء ممکن است از نظر زیبایی‌شناسی ارزش بالایی نداشته باشند، اما در مورد ارزش‌های تاریخی، باید به ساختار وفرم زیبایی شناسی نهفته در اثر توجه داشت و به همین دلیل، باشد کمترین دخالت را در شیء انجام داد ضمناً این روش نباید مانع وخللی برای ارزیابی اطلاعات از آنها در آینده باشد. باید ظاهر وکمیت مرمت برروی اثر فلزی مشخص شود، مواد مرمتی معلوم ومعین بوده، و در طول درمان، تمامی مراحل مرمتی، مستندسازی گردند. ممکن است شیء فلزی دچار از هم پاشیدگی وشکستگی شده باشد که لزوم فراهم آمدن تثبیت ودرمان اثر ودر صورت لزوم، سایر موارد برای حفظ ساختار آن باید همراه توام باحفظ تمامیت اثر باشد. روند مرمت این آثار باید به گونه‌ای باشد که مواد مورد استفاده می‌شوند، تاثیرات مستقیم و ناهنجار برروی آثار نداشته واین 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 تاثیرات سطحی تکیه دارد. تاثیرات 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، ویا 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 پژوهش های تجربی-آزمایشگاهی، بازدارنده ای جدید، ایمن و غیر سمی معرفی شود . از این رو پس از مطالعات کتابخانه‌ای برای شناسایی ترکیبات گیاهی موثرو غیر سمّی، ازبین گزینه‌های مورد بررسی، گیاه مریم‌گلی داروئی جهت تهیه بازدارنده انتخاب و از آن عصاره گیری شد. مریم گلی دارای سه زیر گونه است که عبارتند از لاواندولیفالیا[۱۵]، مینور[۱۶] وماژور[۱۷]؛ که ماژور آن همان آفیسینالیس[۱۸] است . در این مقاله مریم‌گلی داروئی یا همان مریم گلی آفیسینالیس، برای بررسی وامکان 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 آزمون های 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 برروی نمونه‌های تاریخی، چگونگی تغییر رنگ محصولات خوردگی آن، پس از استفاده از بازدارنده جدید به کمک روش های آزمایشگاهی، و همچنین مشاهدات میکروسکوپی مربوطه، ارزیابی و سرانجام کلیه نتایج به دست آمده تحلیل شد.

مطالعات و بررسی‌ها

خاصیت بازدارندگی بسیاری از عصاره های گیاهی، به دلیل وجود ترکیبات غیر سمّی هتروسیکلیک در آنهاست. با مطالعات انجام شده، وجود این ترکیبات درگیاه مریم گلی داروئی مشخص گردیده است؛ بنابراین ارزیابی کاربرد آن در حفظ ومرمت اشیاء مسی در دستور کار قرار گرفت. مریم گلی داروئی از گذشته در زمینه های مختلف پزشکی آرایشی وغذایی مورد استفاده قرار می گرفته 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 می رفته است. آثار شفابخش این گیاه در معالجه بیماری‌ها در کتاب‌ها و نوشته های طبیعی‌دان‌ها و حکمای طب سنتی روزگاران کهن، مانند تئوفراست، فیلسوف یونانی(۲۸۷-۳۷۲ قبل از میلاد)، و دیوسکوریدس، پزشک یونانی (قرن اول پس از میلاد) و پلینی، طبیعی دان رومی (اوایل قرن اول میلاد مسیح) به تفضیل آمده است. تجزیه کیفی این گیاه نشان دهنده وجود روغن پایه(اسانس)[۱۹] و ترکیباتی چون فلاونویید مواد تاننی، ویتامین و ایریدین[۲۰] است (Kurdadze,2009: patent wo/125232).

فلاونویید ها در بین ترکیبات، گروه مشخصی از مواد پلی فنولیکی هستند. دراین مقاله، ابتدا راندمان بازدارندگی ترکیب گیاهی غیر سمّی مریم گلی داروئی برروی مس به کمک آزمایش های مربوطه بررسی، سپس میزان تغییرات پاتین برروی نمونه‌های تاریخی- مطالعاتی پس از کاربرد این بازدارنده جدید مورد ارزیابی قرار گرفته، و سرانجام مطالعات آزمایشگاهی در حضور وغیاب عصاره الکلی مریم گلی داروئی انجام شده است.

آزمایش‌ها

-مواد وترکیبات

آماده سازی: برای بررسی میزان بازدارندگی در آزمون های کاهش وزن، نمونه‌هایی استوانه‌ای از جنس مس به قطر ۲۵ و ضخامت۴میلی متر تهیه شد. پیش از غوطه وری، نمونه‌ها به دقت توسط کاغذ سمباده تا ۱۲۰۰ صیقل داده شده، سپس به خوبی با آب مقطر شسته وتوسط استن چربی زدایی شد. سرانجام پیش از توزین، به مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد زیر نور مادون قرمز وبه مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور قرارداده شد. آزمون کاهش وزن در فاصله زمان های مختلف در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد پیش و پس از غوطه وری نمونه ها در۱۰۰ میلی لیتر از محلول خورنده کلرید سدیم ۵ در صد وزنی/حجمی انجام شد. پس ازسپری شدن زمان مقرر، نمونه‌ها با دستمال خشک تمیز، و با آب مقطر و استن شسته شده وسپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

در آزمون های پلاریزاسیون از کوپن های مسی به شکل دایره به مساحت ۰/۵ سانتیمتر مربع استفاده شد. این نمونه‌ها صیقل شده و مراحل شستشو، چربی زدایی وخشک شدن آن، مانند آزمایش کاهش وزن انجام گردید. سپس تاثیرحضور عصاره مریم گلی داروئی در مراحل انحلال/روئین شدن ارزیابی شد. دامنه پتانسیل از ۰/۰۰۰ 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 مریم‌گلی داروئی

گیاه مریم گلی داروئی از مزرعه مرکز تحقیقات کشاورزی ومنابع طبیعی استان اصفهان گردآوری وتهیه شد. عصاره گیری به روش پرکولاسیون[۲۲] به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با استفاده ازحلال الکل۳۰٪ وآب۷۰٪ و نسبت حلال به ماده خشک۱۰:۱ توسط تقطیر بخار آب در دستگاه کلونجر[۲۳] انجام شد. در این روش نمونه‌های موردنظر 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 بالن۵۰۰ سی سی توسط آب ومواد گیاهی پر شد. سپس با گرم کردن، محتویات بالن به جوش آمده وسبب تبخیر ماده داروئی شد و سرانجام پس از سردشدن 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 وچگالی آن۰/۹۸ بود. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق و رطوبت نسبی ۵۵ درصد انجام شد.

تحقیقات انجام شده درحوزه کنترل خوردگی وکاربرد بازدارنده های خوردگی، نشان می دهد وجود ترکیبات هتروسیکلیک، مانند فلاونوئید و حتی تانن، سلولز و ترکیبات پلی سیکلیک، می‌تواند در کاهش روند خوردگی

موثر باشد (Raja et al, 2008: 113-116). همچنین بررسی مقالات علمی در زمینه پزشکی وعلوم کشاورزی درباره شناسایی وتشخیص مواد وترکیبات موجود در روغن پایه گیاه مریم گلی داروئی، 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: 38-43; Velikovi ,2007: 73-80).

در آزمایش‌های الکتروشیمی، الکترود کارگر در درون سل دستگاه و در محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم، همراه با غلظت‌های مختلف از مریم‌گلی داروئی 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 وبازدارنده جدید برروی آن آزمایش شد.

-تجهیزات

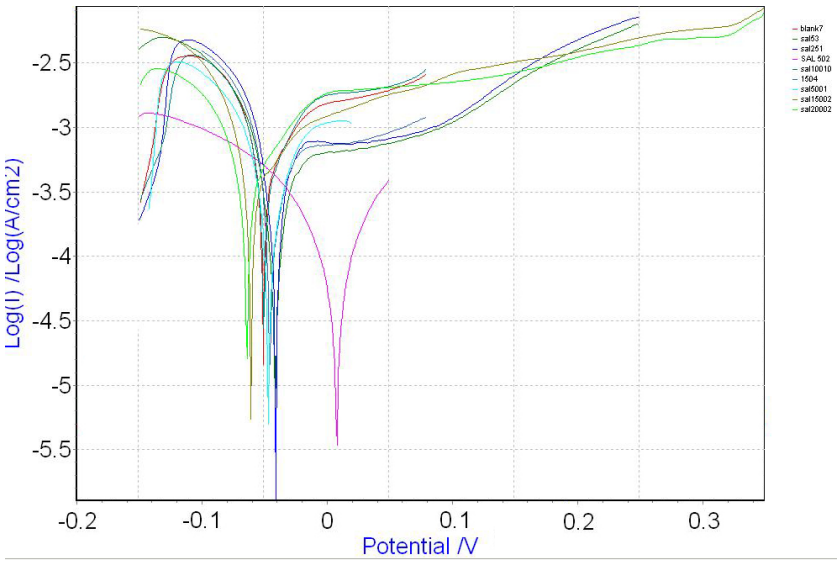
برای آزمون کاهش وزن از ترازوی سارتوریوس[۲۴] مدل TE313S استفاده شد. اندازه گیری های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه الکتروشیمی سما ۵۰۰ [۲۵] انجام شد. آزمایش پس از یک ساعت غوطه‌وری الکترود مس در الکترولیت، انجام شده و دامنه پتانسیل بین ۳۰۰ تا ۱۰۰ میلی ولت (روش ارزیابی ولتامتری خطی روبشی و نمودار تافل[۲۶]) نرخ روبش در رسم نمودارها ۰/۱ میلی ولت برثانیه، الکترود مرجع کالومل(SCE) و الکترود کمکی پلاتین EI بود. الکترود کارگر به صورت استوانه و از میله مسی تهیه، ودر رزین اپوکسی مانت شده است. پس از صیقل الکترود کارگر با کاغذ سمباده، ۱۲۰۰ نمونه به دقت با استن چربی زدایی وبا آب دوبار تقطیر شستشو داده شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک درآزمایشگاه وکارگاه فلزومتالوگرافی گروه مرمت دانشگاه هنر اصفهان انجام شد.مقادیر پتانسیل خوردگی Ecor ، و چگالی جریان خوردگی Icorr، از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به دست آمده است. برای بررسی تغییرات رنگ برسطح پاتین اشیای تاریخی، پس از کاربرد بازدارنده مریم گلی داروئی، ازروش چگالی متری نوری[۲۷] به کمک دستگاه دانسیتومتر نوری هیلارد۲۸ مدل TRD2 استفاده شد .

-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 داروئی و بازدارنده ۲-آمینو،۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول[۲۹] بر سطح این نمونه تهیه شد (تصویر۱). تصاویر میکروسکوپ الکترونی برروی قطعات نمونه‌های تاریخی، همراه با آنالیز عنصری توسط EDX در حضور مریم‌گلی داروئی 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 نشان‌دهنده نسبت اجزای تشکیل دهنده مس۸۰/۶۱۹، قلع۱۶/۹۱۲، سرب ۲/۴۶۹ است (تصویر۳).

مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی برروی نمونه‌های تاریخی پیش و پس از درمان اشیاء با بازدارنده جدید مریم گلی داروئی، مبین تشکیل یک لایه بازدارنده شفاف برسطح است؛ اما سطح تا حدود زبر وناصاف است (تصاویر ۴الف و۴ب).

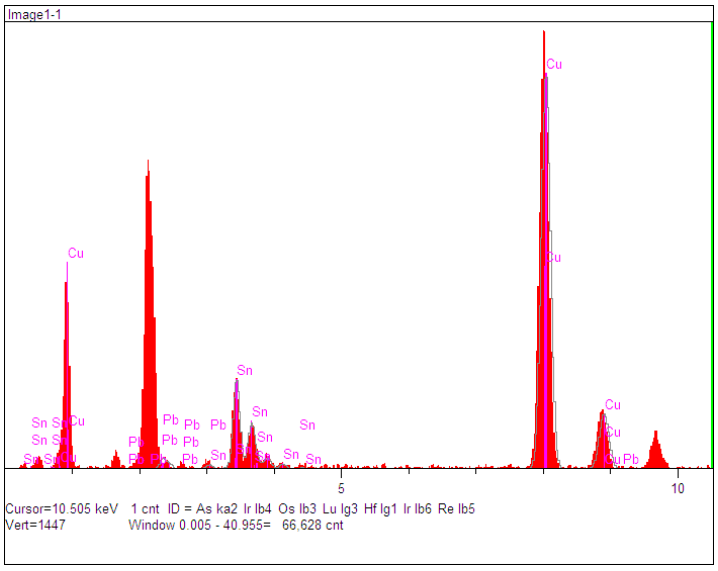
تصویر۱. لایه پاتین (الف) قبل از درمان نمونه شاهد (ب) پس از غوطه وری در مریم گلی داروئی (ج) پس از غوطه وری در بازدارنده آمینومرکاپتو تیادی زول



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

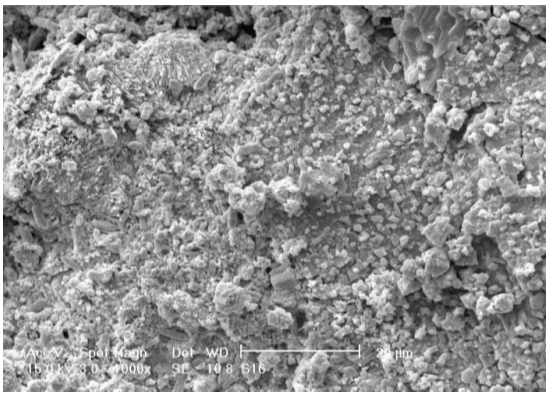
Blank ۷	محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار بدون بازدارنده (شاهد)
Sal ۵۳	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۲۵۱	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۲۵ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۵۰۲	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۱۰۰۱۰	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
۱۵۰۴	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۵۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۵۰۰۱	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۱۵۰۰۲	عصاره مریم گلی دارویی رقیق شده از محلول مادر به صورت ۱۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب مقطر
Sal ۲۰۰۲	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.

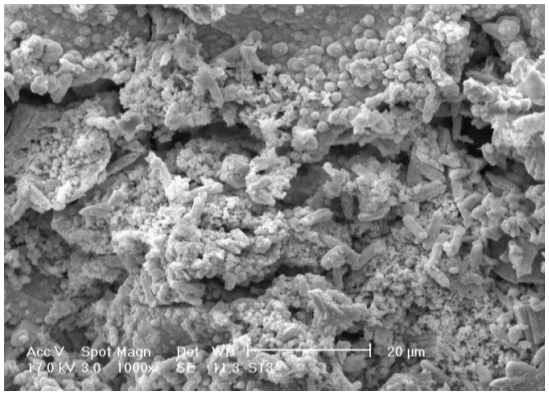


	Units	Conc	Error sig-2	Intensity (c/s)	Line	Elt
	٪wt	80.619	29.181	2129.87	Ka	Cu
	٪wt	16.912	11.478	329.49	La	Sn
	٪wt	2.469	1.558	6.07	La	Pb
Total	٪wt	100.000				

تصویر شماره۳. نتایج طیف EDX از شیء تاریخی



(الف)



(ب)

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

یافته ها

- آزمون های پلاریزاسیون

آزمون‌های 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 الکترود مزبور بوده است. در این آزمون‌ها، پتانسیل اولیه برای به دست آوردن شرایط مناسب جذب بازدارنده برسطح الکترود انتخاب شد. بررسی (جدول۱) نشان می دهد نرخ خوردگی، با افزایش غلظت بازدارنده کاهش یافته است. همچنین Rp نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد و چگالی جریان خوردگی تا 2000 ppm روند کاهشی دارد. با اضافه کردن عصاره مریم گلی نیز، چگالی جریان تبادلی icorr و چگالی جریان خوردگی Icorr کاهش می یابد. راندمان بازدارنده رفته رفته بهبود می یابد. راندمان بازدارندگی از معادله زیر محاسبه می‌شود (Bernotiene et al 2007: 38043):

$$E\ \% = (1 - Icorr / Io\ corr) \times 100$$

که Iocorr و Icorr به ترتیب چگالی جریان در غیاب ودر حضور بازدارنده است.چگالی مقدار جریان خوردگی Icorr و پتانسیل خوردگی Ecorr در 500 ppm (۵۰۰میلی گرم از محلول مادر در یک لیتر آب) به صورت کاتدی عمل کرده، و به صورت چشمگیری با افزایش عصاره مریم‌گلی

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

غلظت بازدارنده(ppm)	*E corr* (mV) پتانسیل خوردگی	Rp	icorr (A دانسیته جریان تبادلی	Icorr (A/cm2) دانسیته جریان خوردگی	βa (mV/decade) شیب تافل آندی	βc (mV/decade) شیب تافل کاتدی	C.R (mpy) سرعت خوردگی	E ٪ راندمان بازدارنده
بدون بازدارنده	۰/۰۹۱	۲۴/۱۷	۰/۰۰۰۸۹۹۴	۰/۰۰۱۵۷۸	۰/۰۰۶۴۶	۰/۰۰۷۲۶۷	۲۱۷/۴۳۲	۰/۰۰
۱۰۰	۰/۰۹۲	۲۷/۱۸	۰/۰۰۰۷۹۹۸	۰/۰۰۱۴۰۳	۰/۰۱۸۷۷	۰/۰۲۵۶۹	۱۹۳/۳۱۹	۱۱/۱
۱۵۰	۰/۰۹۱	۲۷/۶۳	۰/۰۰۰۷۸۶۸	۰/۰۰۱۳۸	۰/۰۲۳۷۱	۰/۰۳۱۰۱	۱۹۰/۱۴۹	۱۲/۵
۲۰۰	۰/۰۹۱	۲۷/۷۳	۰/۰۰۰۷۵۶۷	۰/۰۰۱۳۲۷	۰/۰۲۱۹۲	۰/۰۲۸۹۰	۱۸۲/۸۴۷	۱۶/۲
۵۰۰	۰/۰۹۲	۲۹/۴۴	۰/۰۰۰۷۳۸۴	۰/۰۰۱۲۹۵	۰/۰۲۴۶۲	۰/۰۲۴۶۷	۱۷۸/۴۳۷	۱۸/۰
۱۰۰۰	۰/۰۹۲	۳۱/۸۸	۰/۰۰۰۶۸۱	۰/۰۰۱۱۹۶	۰/۰۲۶۶۵	۰/۰۲۹۷۱	۱۶۴/۷۹۶	۲۲/۵
۱۵۰۰	۰/۰۹۳	۳۲/۴۱	۰/۰۰۰۶۷۰۸	۰/۰۰۱۱۷۷	۰/۰۳۳۵۴	۰/۰۳۲۲۶	۱۶۲/۱۷۸	۲۵/۴
۱۶۰۰	۰/۰۹۴	۳۳/۹۰	۰/۰۰۰۶۴۱۳	۰/۰۰۱۱۲۵	۰/۰۳۳۶۳	۰/۰۳۸۷۴	۱۵۵/۰۱۳	۲۸/۶
۱۸۰۰	۰/۰۹۴	۳۵/۱۶	۰/۰۰۰۶۱۸۳	۰/۰۰۱۰۸۵	۰/۰۴۲۹۴	۰/۰۵۱۲۲	۱۴۹/۵۰۱	۳۱/۴
۲۰۰۰	۰/۰۹۳	۳۹/۷۷	۰/۰۰۰۵۴۶۶	۰/۰۰۰۹۵۹	۰/۰۴۵۷۰	۰/۰۶۵۲۹	۱۳۲/۱۴۰	۳۹/۲
۲۲۰۰	۰/۰۹۰	۴۸/۰۰	۰/۰۰۰۴۵۲۹	۰/۰۰۰۷۹۴۶	۰/۰۳۲۹۱	۰/۰۳۶۴۳	۱۰۹/۴۸۷	۴۹/۸

افزایش می یابد . پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد مریم گلی درمحلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار به عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل می کند. راندمان بازدارندگی(E%) با افزایش غلظت مریم گلی افزایش می یابد .می توان گفت جذب اجزاء، سبب بلوکه شدن خوردگی بر سطح الکترود مس می‌شود. از آنجا که مریم‌گلی داروئی حاوی فلاوونویید 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 وکاتدی در محیط کلریدی، باافزایش غلظت عصاره مریم گلی، شاهد افزایش میزان بازدارندگی هستیم. بررسی نشان می‌دهد، در مکانیسم بازدارندگی این ترکیب، واکنش کاتدی بزرگ تر از واکنش آندی است (تصویر۲).

- آزمون کاهش وزن

برای ارزیابی ثبات مریم‌گلی، این آزمایش روی ورق‌های مسی در محفظه رطوبتی انجام شد: کوپن ها در کلرید سدیم۵ درصد وزنی/ حجمی محلول در آب، درون جعبه‌های پلاستیکی به مدت ۲۴۰ ساعت در شرایط عادی اتاق قرار داده شد. کاهش وزن حدود۰/۱۷۸۲ گرم بود. با تکرار آزمون و افزودن ppm500 (۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب)عصاره مریم گلی داروئی، کاهش وزن به ۱۲۲۰ گرم رسید. این داده ها مشخص کننده خواص بازدارندگی این عصاره در برابر خوردگی است که نتایج، نشان‌دهنده راندمان بازدارندگی بین ۳۲ تا ۴۱ در صد است. جدول شماره۲ مشخص کننده میزان تغییرات وزن کوپن های مسی درحضور و در غیاب غلظت‌های مختلف عصاره مریم گلی داروئی، در رطوبت نسبی حدود ۱۰۰٪ به مدت ۲۴۰ ساعت در دمای عادی اتاق است .این نتایج نشان دهنده کم شدن روند کاهش وزن است. برای ارزیابی کارآئی بازدارنده خوردگی، راندمان آن(IE%) را از فرمول زیر محاسبه می کنند:

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

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

- 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 زیبایی شناسی برخورداراست، توجه بیشتر به نرخ تغییرات رنگ و تنالیته، پس از کاربرد ماده جدید ضروری به نظر می‌رسد.

برابرگزارش‌های مرمتی، اشیاء تاریخی از جنس آلیاژهای مسی، که با بنزوتری آزول یا ۲-آمینو،۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول مرمت شده اند، دچار تغییر رنگ شده اند. بنزوتری آزول سبب تیره شدن و ۲-آمینو،۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول، باعث زرد شدن نانتوکیت موجود بر اشیاء مسی و برنزی می گردد (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 وتنالیته 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 برروی نمونه‌های تاریخی، مشخص شد.

تصویر شماره۱ لایه پاتین روی سطح شی تاریخی را پس از غوطه وری آن درعصاره مریم گلی داروئی ودر بازدارنده ۲-آمینو، ۵- مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول نشان می دهد. برای اندازه گیری دقیق وآسان تغییرات رنگ روی پاتین از دستگاه چگالی سنج نوری استفاده شد. آزمایش ها بر روی ۶ نمونه از اشیای تاریخی– مطالعاتی از جنس آلیاژ مس به شرح زیر انجام شد:

ابتدا چگالی‌سنجی محصولات خوردگی روی نمونه‌های مورد نظر پیش از عملیات مرمت انجام شد. همچنین بررسی‌هایی چون آزمون رزنبرگ و آزمایش شیمی تر،برای بررسی وجود ترکیبات مخرب کلرید مس برروی اشیاء مزبور انجام، و سرانجام چهار نمونه از آنها برای، درمان در بازدارنده جدید مریم گلی 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 نمونه ها پس از عملیات مرمت، به کمک چگالی سنج بررسی شد که نتایج آن در جدول۳ مشخص شده است.

جدول ۲. میزان تغییرات کاهش وزن کوپن‌های مسی در غیاب وحضور عصاره مریم گلی داروئی استخراج الکلی ۵۰۰ ppm (۵۰۰ میلی گرم در یک لیترآب مقطر)

میانگین وزن	وزن بعد از قرارگیری	وزن قبل از قرارگیری	بازدارنده
۰/۱۷۴	۸/۹۳۸	۹/۱۱۲	بدون بازدارنده
۰/۱۷۲	۸/۷۹۰	۸/۹۶۲	بدون بازدارنده
۰/۱۷۰	۸/۷۹۲	۸/۹۶۲	بدون بازدارنده
۰/۱۷۵	۸/۸۰۱	۸/۹۷۶	بدون بازدارنده
۰/۱۷۳	۸/۸۰۵	۸/۹۷۸	بدون بازدارنده
۰/۱۰۲	۸/۸۸۶	۸/۹۸۸	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۱۳۰	۸/۷۴۳	۸/۸۷۳	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۱۲۶	۸/۸۱۵	۸/۹۴۵	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۰۹۹	۸/۸۰۸	۸/۹۰۷	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۰۹۵	۸/۸۸۸	۸/۹۸۳	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۱۲۹	۸/۷۵۰	۸/۸۷۹	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۰۶۳	۸/۷۸۶	۸/۸۴۹	مریم گلی داروئی ۵۰۰ ppm
۰/۰۲۰	۸/۸۶۷	۸/۸۸۷	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ تیادی زول ۳٪
۰/۰۳۵	۸/۹۱۶	۸/۹۵۱	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ تیادی زول ۳٪
۰/۰۶۵	۸/۹۲۰	۸/۹۵۸	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ تیادی زول ۳٪
۰/۰۳۵	۸/۹۳۹	۸/۹۷۴	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ تیادی زول ۳٪
۰/۰۴۶	۸/۹۵۲	۸/۹۹۸	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ تیادی زول ۳٪
۰/۰۰۷	۸/۷۷۹	۸/۷۸۶	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۸	۹/۳۶۹	۹/۳۷۷	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۹	۹/۵۲۷	۹/۵۳۶	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۶	۹/۳۵۰	۹/۳۵۶	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۷	۹/۲۸۸	۹/۲۹۵	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۱۳	۹/۳۵۳	۹/۳۶۶	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۹	۹/۳۶۱	۹/۳۷۰	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۹	۹/۴۵۳	۹/۴۶۲	بنزوتری آ زول ۳ ٪
۰/۰۰۶	۹/۲۸۴	۹/۲۹۰	بنزوتری آ زول ۳ ٪

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

مریم گلی داروئی ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب	بدون بازدارنده (شاهد)	۲آمینو۵ مرکاپتو۱و۳و۴ 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 بررسی‌های الکتروشیمیایی و آزمون کاهش وزن در مورد عصاره الکلی مریم‌گلی 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 بنزوتری آزول و ۲-آمینو،۵-مرکاپتو، ۴/۳/۱ تیادیازول 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 می‌دهد عصاره مریم‌گلی داروئی به صورت یک لایه نازک برروی سطح مس تشکیل می شود که تا حدی نایکنواخت است؛ اما تخلخل در آن دیده نمی‌شود و پوشانندگی مناسبی دارد.

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

پی نوشت

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 رزماری برروی 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 Physic*s, 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 H_3PO_4*, 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- mecaptotriazole*, 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., Degrigny, 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.