



تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۰/۱۵

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/ ۴/۱۹

## عصاره چای سبز (کاملیا سینن سیز): بازدارنده گیاهی غیر سمی برای کنترل خوردگی در آثار تاریخی مسی

غلامرضا وطن خواه\* حمیدرضا بخشنده فرد\*\*  
محمدعلی گل‌عذار\*\*\* محمدرضا سبزه‌علیان\*\*\*\*

### چکیده

این مقاله با هدف دستیابی به بازدارنده خوردگی غیر سمی با دامنه اثربخشی مناسب، موثر، با صرفه اقتصادی بدون تغییر و تحولات ساختاری، تغییر رنگ و تغییر شکل بر شی تاریخی به انجام رسیده است. در این مقاله، عصاره چای سبز استخراج و سپس عملکرد آن در محیط کلرید سدیم ۰/۵ مولار به عنوان بازدارنده خوردگی برای منظور جلوگیری از روند خوردگی در آثار تاریخی مسی مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور، از روش‌های شیمیایی کاهش وزن و روش الکتروشیمی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک استفاده شده است. همچنین میزان اثربخشی و چگونگی تغییرات رنگ و تنالیت رنگی روی پاتین نمونه‌های تاریخی بررسی شده است در این راستا، از میکروسکوپ نوری (OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX) چگالی سنجی نوری استفاده شد. نتیجه آزمایش‌ها و بررسی‌ها مبین عملکرد بسیار مناسب عصاره چای سبز در برابر خوردگی است.

**کلیدواژگان:** مس، بازدارنده خوردگی، غیر سمی، تاریخی، چای سبز.

\* استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت آثار، دانشگاه هنر اصفهان.

\*\* مربی و دانشجوی دکتری، دانشکده حفاظت و مرمت آثار، دانشگاه هنر اصفهان (نویسنده مسئول). hr.bakhshan@au.ac.ir

\*\*\* استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

\*\*\*\* استادیار، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان.



## مقدمه

خوردگی، آسیبی شیمیایی و یا الکتروشیمیایی و بعضاً بیولوژیکی، بین فلز و محیط اطراف آن است. بیشتر فعالیت‌های بشری، به‌گونه‌ای، دستخوش این پدیده قرار گرفته‌اند. دانش شناخت علل خوردگی، امری اساسی و ضروری است و نقش مهمی در روند پیشرفت علم حفظ و کنترل فلزات دارد چراکه فلزات تاریخی، جدای از این امر، نیستند. از میان روش‌های متعدد درمان آثار تاریخی، به‌کارگیری بازدارنده‌های خوردگی، یکی از مؤثرترین و کارآمدترین روش‌ها، به‌شمار می‌رود. زمانی که بحث حفظ و مرمت آثار تاریخی فلزی مطرح می‌شود؛ کاربرد این‌گونه روش‌های حفاظت و کنترل خوردگی، نیازمند اهمیت، دقت و ملاحظات بیشتری است. زیرا چنین آثاری، نمایانگر غنای فرهنگی و تاریخی یک فرهنگ است. دیرزمانی است که بازدارنده‌های خوردگی، به‌عنوان مواد مؤثر در کنترل و حفظ آثار تاریخی، کاربرد دارند. آن‌چنان‌که، انواعی از مواد آلی، به‌طور گسترده‌ای برای بازدارنده خوردگی، استفاده می‌شوند.

نتیجه تحقیقات، بیانگر آن است که بیشتر بازدارنده‌های مؤثر در کنترل خوردگی مس، ترکیباتی حاوی عناصری چون سولفور و نیتروژن هستند (Antonijevic et al, 2008: 28-1). «بنزوتری‌آزول»، «آمینومرکاپتو تیادی‌زول» و... از بازدارنده‌هایی هستند که در درمان اشیای مسی تاریخی استفاده می‌شوند (Faltermeier, 1998:3-5; Scott, 2002: 376-382).

البته باید توجه داشت که این ترکیبات، سمی‌اند و برخی از آنها بر اندام‌های انسان، آسیب‌های جبران‌ناپذیری را وارد می‌کنند. همچنین، گمان می‌رود، برخی از این مواد، سرطان‌زا باشند (Cronyn, J.M., 1990:12-15) و بایستی بازدارنده‌های سازگار با محیط زیست و غیرسمی، جایگزین آنها شود.

به تازگی، تلاش‌هایی در زمینه گسترش و تهیه بازدارنده‌های سبز انجام شده که ضمن اثربخشی مناسب، خطر آلودگی محیطی کمتری نیز داشته باشند. آزمایش‌ها و مطالعات بسیاری برای کنترل خوردگی در مس انجام شده‌است. برخی از محققان، از عصاره گیاهان، برای کنترل خوردگی فلزات استفاده کرده‌اند. رویکرد این‌گونه تحقیقات، سبب پیدایش شاخه‌ای جدید از بازدارنده‌ها، به‌نام «بازدارنده‌های سبز» شده‌است. این بازدارنده‌ها، ترکیباتی هستند که از لحاظ زیستی، تجزیه‌پذیر بوده و

فاقد فلزات سنگین و مواد سمی‌اند. در پژوهش حاضر، باتوجه به وجود ترکیبات مؤثر در کنترل خوردگی چای سبز، این ماده برگزیده و باتوجه به ساختار طبیعی و خواص شیمیایی آن، ارزیابی و بررسی شد. چای سبز، از رده گیاهان، راسته اریکلس<sup>۲</sup>، تیره تته‌آسه<sup>۳</sup>، جنس کاملیا<sup>۴</sup> و گونه سینن سبز است. محل رویش چای سبز، کشور چین است که از آن، برای مقاصد داروئی نیز استفاده می‌شود. اولین سند ثبت‌شده از آن، مربوط به ۴۰۰۰ سال پیش است.

چای سبز، قرن سوم میلادی، کشت می‌شده و یک نوشیدنی روزانه به‌شمار می‌رفته است. چای سبز، یک آنتی‌اکسیدان قوی است. این گیاه، دارای ترکیبات مؤثر «فلاونوئیدی» و «آلکالوئیدی» است. براساس پژوهش‌های انجام شده، وجود فلاونوئیدها در عصاره‌های گیاهی، سبب ایجاد خواص بازدارندگی و کنترل خوردگی در فلزات، می‌گردد. چای سبز، حاوی نوعی «فلاونول»، به‌نام «کاته‌شین پلی‌فنول» است. برگ چای سبز، از ترکیباتی همچون «پلی ساکاریدها»، «روغن‌های فرار»، «ویتامین‌ها»، «مواد معدنی»، «پورین‌ها»، «آلکالوئیدها (مانند کافئین)» و «پلی فنل‌ها (کاته‌شین‌ها و فلاونوئیدها)، برخوردار است. چای سبز، دارای پلی فنول‌هایی است که بیشتر فلاونوئیدی است. این ترکیبات، شامل «فلاونون‌ها»، «ایزوفلاونون‌ها» و «فلاونون‌ها» است (Chung, et al, 1996:2). پلی فنول‌ها، بیش از ۳۰ درصد از وزن چای سبز خشک را در برمی‌گیرند. پلی فنول اصلی چای، کاته‌شین است. چای سبز، از شش کاته‌شین اصلی، به‌نام‌های «کاته‌شین (C)، اپی‌کاته‌شین (EC)، گالوکاته‌شین (GC)، اپی‌کاته‌شین‌گالات (ECG)، اپی‌گالوته‌شین (EGC) و اپی‌گالوکاته‌شین‌گالات (EGCG)، تشکیل شده‌است. کاته‌شین، حدود یک‌چهارم و اپی‌گالوکاته‌شین‌گالات، حدود ۶۰ درصد از وزن برگ‌های تازه چای سبز خشک را شامل می‌شود. پلی‌فنول‌های چای سبز، از ترکیبات مختلف شیمیایی با ساختار هتروسیکلیکی حلقه اکسیژن ملکول، تشکیل شده‌است. فلاونون‌های منومری، اجزای اصلی در چای سبز محسوب می‌شوند که جزء مواد موجود در تانن‌های تغلیظ‌شده هستند. فلاونون‌ها و کینون‌ها، می‌توانند به‌صورت گیرنده یا دهنده ئیدروژن عمل کنند. به‌علاوه، پلی فنول‌های چای، به‌طور مؤثری، در فعل و انفعالات و واکنش‌های اکسیژن، دخالت دارند (Loto., 2011:335-344). پلی فنول‌های چای که شامل «آلکالوئیدها» و



اسید سولفوریک رقیق، بررسی‌هایی را انجام داد(335-344: Loto, 2011).

### روش تحقیق

روش تحقیق در مقاله حاضر، برپایه مطالعات کتابخانه‌ای در مورد ترکیبات موثر بر کنترل خوردگی است که در آن چای سبز به‌عنوان یک بازدارنده مؤثر، زیست‌سازگار و ایمن برگزیده شد. بدین منظور، ابتدا از چای سبز عصاره‌گیری و جهت بررسی‌های آزمایشگاهی و کاربرد آن برای درمان بیماری برنز در اشیای تاریخی - فرهنگی، ارزیابی شد. کارکرد این ترکیب به‌عنوان بازدارنده، همراه با آزمایش‌های الکتروشیمی و کاهش وزن بررسی شد. سپس عملکرد آن، روی نمونه‌های تاریخی و چگونگی تغییر رنگ محصولات خوردگی سطح آن، با کمک روش چگالی سنجی نوری، ارزیابی شد. همچنین بررسی‌هایی با میکروسکوپ الکترونی روی سطح اشیای درمان‌شده بوسیله این عصاره گیاهی، صورت‌پذیرفت.

### مطالعات و بررسی‌ها

براساس مطالعات انجام‌شده، بسیاری از گیاهان، ترکیبات آلیکالوئیدی تولید می‌کنند که این مواد، نقش مهمی در کنترل خوردگی دارند (Gour, 1978: 165; Lebrini, et al., 2010: 1698-1712; Jain

تحقیقات، نشان داده که وجود ترکیبات «هتروسیکلیک»، مانند: فلاونوئید و حتی تانن، سلولز و ترکیبات پلی سیکلیک، در کاهش روند خوردگی مؤثر هستند (Raja, Sethuraman, 2008: 116-113). از طرفی، مجموع پژوهش‌های انجام‌شده در حوزه شناخت مواد، نشانگر وجود این ترکیبات مؤثر در چای سبز است (Frieman, et al., 2006: 12). «کاته‌شین»، از ترکیبات فلاونوئیدی است که در چای سبز وجود دارد و به‌میزان کمتری در ترکیبات چای سیاه سفید، انگور، شکلات و ... یافت می‌شود. کاته‌شین چای سبز، حدود ۲۷٪ است در حالی که در چای «اولانگ» (کمی تخمیرشده)، این مقدار به حدود ۲۳٪ و در چای «سیاه» (تخمیرشده)، به حدود ۴٪ می‌رسد. پژوهشگران براین باورند که این مسأله، مربوط به فرایند خشک‌شدن و تخمیر چای است. همانطور که گفته شد، کاته‌شین، حاوی اپی‌کاته‌شین، گالوکاته‌شین، اپی‌کاته‌شین گالات و اپی‌گالوته‌کاته‌شین گالات است که از این میان، اپی‌گالوکاته‌شین گالات، حدود ۵۰ درصد از کل کاته‌شین

ملکول‌های بیولوژیکی مانند «لیبیدها»، «کربوهیدرات‌ها» و «پروتئین‌ها» و اسیدهای «نوکلئیک» هستند؛ میل بسیاری به تشکیل کمپلکس با فلزات دارند. «کافئین» «تئوبرومین» و «تئوفیلین»، آلیکالوئیدهای اصلی در چای سبز به‌شمار می‌روند که حدود ۴ درصد از وزن خشک آن را تشکیل می‌دهند (Loto, C.A., 2011: 2). افزون بر این‌ها، اسیدهای «فنولیک»، همچون «اسیدگالیک» و «آمینواسیدها» مانند «تینین» نیز، در ترکیب چای سبز وجود دارند (Erickson, 2011: 31-35). با توجه به ساختار طبیعی، خواص شیمیایی، ترکیب احتمالی چای سبز و تمایل آن به تشکیل کمپلکس با سطح فلز، نگارنده برآن شد تا امکان‌سنجی کاربرد عصاره چای سبز را به‌عنوان بازدارنده غیرسمی، برای درمان و کنترل خوردگی و بیماری برنز در اشیای تاریخی مسی، ارزیابی کند.

### پیشینه پژوهش

تاکنون چندین پژوهش، درباره کاربرد بازدارنده غیرسمی در کنترل خوردگی مس و آلیاژها نگاشته شده است. مقاله «عصاره مریم‌گلی، دارویی به‌عنوان بازدارنده خوردگی طبیعی برای درمان اشیای تاریخی مسی» نوشته (وطن خواه و همکاران، ۱۳۹۰: ۵۶-۴۱) از آن جمله است. با بررسی پیشینه تحقیق و منابع در زمینه کاربرد چای سبز، چنین می‌توان نتیجه گرفت که تمامی موارد در حوزه صنعتی انجام شده و به ملاحظات مرتبط با چارچوب قوانین و دستورالعمل‌های مرمتی در آنها نیز، توجه شده است.

با این همه، اشاره‌ای کوتاه به تحقیقات و پژوهش‌های انجام شده که در زیر آورده شده، خالی از فایده نخواهد بود. «لوتو»، سال (۲۰۰۳)، اثر عصاره برگ تلخ را بر کنترل خوردگی فولاد نرم، در محیط‌های اسید کلریدریک و اسیدسولفوریک، مطالعه کرد. چراکه، در برگ تلخ، مواد مؤثری مشابه چای سبز نیز وجود دارد (Loto, 2003: 43-49). «شریس و همکارانش»، سال (۲۰۰۵)، اثر بازدارندگی چای سبز را در محیط‌های نمکی، ارزیابی کردند (Sheyrese, et al., 2005: 44-47).

«هزوان و همکارش»، سال (۲۰۱۰)، بررسی‌های الکتروشیمی را درباره اثر بازدارندگی عصاره درخت «کادهندی» که ترکیباتی مشابه چای سبز دارد، انجام دادند (Hazwan Hussin, et al. 2011: 1-13).

«لوتو»، دیگر بار، سال (۲۰۱۱)، روی عصاره چای سبز در کنترل خوردگی فولاد نرم، در محیط‌های حاوی



چای سبز را تشکیل می‌دهد (Song, et al., 2005: 66-74). کاتئشین‌های چای سبز، شامل «آنتی‌اکسیدان‌ها»، «پلی‌فنول‌ها»، «آمینواسیدها»، «ویتامین‌ها» و «مواد معدنی» است. پلی‌فنول‌ها، دسته‌ای از مواد فیتوشیمیایی (مواد شیمیایی گیاهی) در ترکیب چای سبز است که طعم گس چای سبز را مربوط به تانن موجود در آن می‌دانند. فلاونوئیدها، نیز از ترکیباتی هستند که جزء رنگدانه‌های گیاهی میوه‌ها و سبزی‌ها به شمار می‌روند. فلاونوئیدها، ملکول‌های پلی‌فنولیکی حاوی ۱۵ اتم کربن هستند. به جز موارد یادشده، طیف گسترده‌ای از ویتامین‌ها، موادی چون تینین که خواص آنتی‌اکسیدان دارند و مواد معدنی، از دیگر عناصر موجود در چای سبز هستند (Al Quda, 2010: 1).

با بررسی می‌توان دریافت که مدل‌های ملکولی، نشان‌دهنده جذب فلاونوئید از طریق به اشتراک‌گذاری الکترون‌های گروه اهداکننده (OH-) یا الکترون‌های π ترکیبات آروماتیک بین فلز و ملکول فلاونوئید است (Rahim, et al., 2008: 223). همانطور که گفته شد، چای سبز حاوی آکالوئیدهای کافئین، تنوبرومین و تئوفیلین است که این مواد نیز به نوبه خود در کنترل خوردگی، مؤثر هستند. اتم‌های نئیدروژن، یکی از مهم‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده آکالوئیدهاست (Saleh et al., 1984: 21-23). با انطباق این داده‌ها، پیش‌بینی می‌شود که عصاره چای سبز می‌تواند نقش مؤثری در کنترل روند خوردگی مس داشته باشد. از این رو برای اثبات آن، باید آزمایش‌های مختلفی را در این باره انجام داد.

### بخش تجربی مواد و ترکیبات آماده سازی

برای ارزیابی میزان بازدارندگی در آزمایش کاهش وزن، نمونه‌هایی مسی به قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شد. پیش از غوطه‌وری، نمونه‌ها به دقت با کاغذ سنباده ۱۲۰۰، صیقل داده شده، سپس به خوبی با آب مقطر شسته و با استن، چربی آن گرفته شد. در ادامه پیش از وزن کردن نمونه‌ها، مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، زیر نور مادون قرمز، مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور، قرار داده شد. آزمون کاهش وزن، در فاصله زمان‌های مختلف در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد پیش و پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار کلرید مس (II) ( $CuCl_2$ ) قرار داده شد. سپس، در

فاصله زمانی ۲۴ و ۹۶ و ۱۶۸ و ۶۷۲ ساعت، نمونه‌ها توزین شد. پیش از وزن کردن ابتدا نمونه‌ها به کمک کاغذ خشک‌کن تمیز و خشک شده سپس، با آب مقطر و استن شسته و کاملاً خشک شدند. در آزمون‌های پلاریزاسیون نیز از کوپن‌های مسی مشابه آزمون قبلی استفاده شد. این نمونه‌ها صیقل شده و مراحل شستشو، چربی زدایی و خشک‌شدن آن نیز، مشابه آزمایش کاهش وزن انجام شد. سپس، تأثیر حضور عصاره چای سبز 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 در آب مقطر تهیه شد.

### عصاره‌گیری از چای سبز

گیاه چای سبز گردآوری و تهیه شده و سپس به روش «پرکولاسیون» عصاره‌گیری از آن 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» انجام شد. در این روش، نمونه‌های مورد نظر کاملاً خشک، سپس در آسیاب خرد شده و به طور مستقیم در یک بالن تقطیر قرار داده شد، به گونه‌ای که حدود دو سوم حجم بالن ۵۰۰ سی‌سی توسط آب و مواد گیاهی پر شد. سپس با گرم کردن، محتویات بالن به جوش آمده، بخار شده که پس از سرد شدن و میعان، روغن پایه (اسانس) استحصال شد. عصاره حاصل (محلول مادر) به کمک کاغذ صافی فیلتر شد. pH محلول‌ها حدود ۶ بوده و رنگ آن زرد و چگالی آن ۰/۵۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب بود. همه آزمایش‌ها در دمای ۲۶ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۴۲٪ انجام شد. در آزمایش‌های الکتروشیمی، الکتروکد کارگر در درون سل دستگاه و در محلول ۰/۵ مولار کلرید سدیم، همراه با غلظت‌های مختلف از چای سبز محلول در آب مقطر، مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین برای بررسی عملکرد بازدارنده مورد نظر، قطعاتی از یک شیء مسی تاریخی - مطالعاتی از بخش مرمت موزه ملی ایران تهیه و درمان به کمک این بازدارنده جدید بر روی قطعات مذکور انجام شد.

**تجهیزات:** برای آزمون کاهش وزن از ترازوی «سارتوریوس»<sup>۲۹</sup> مدل TE313S استفاده شد. اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه الکتروشیمی سما-۵۰۰ انجام شد. آزمایش پس از یک ساعت غوطه‌وری الکتروکد مس در الکترولیت، انجام

می‌دهد سطح فلز کاملاً به کمک بازدارنده مذکور پوشیده شده است.

### یافته‌ها آزمون‌های پلاریزاسیون

برای ارزیابی و بررسی راندمان عصاره چای سبز بر مس، آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام شد. استفاده از این روش با هدف یافتن مناسب‌ترین غلظت بازدارنده و نیز بهبود برهم کنش، بین ترکیب و سطح الکتروود مذکور انجام پذیرفت. در این آزمون‌ها، پتانسیل اولیه برای به دست آوردن شرایط مناسب جذب بازدارنده بر سطح الکتروود انتخاب شد. بررسی (جدول ۱) نشان می‌دهد که نرخ خوردگی، با اضافه کردن عصاره چای سبز و افزایش غلظت آن کاهش می‌یابد. Rp نیز با افزایش غلظت بازدارنده، افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و چگالی جریان تبدالی با افزایش غلظت عصاره چای سبز کم می‌شود، همچنین چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. در مجموع، می‌توان گفت چای سبز بازده بازدارندگی قابل ملاحظه و مؤثری دارد. اندمان بازدارندگی با معادله زیر محاسبه می‌شود: (Sch-weitzer, 2004: 175)

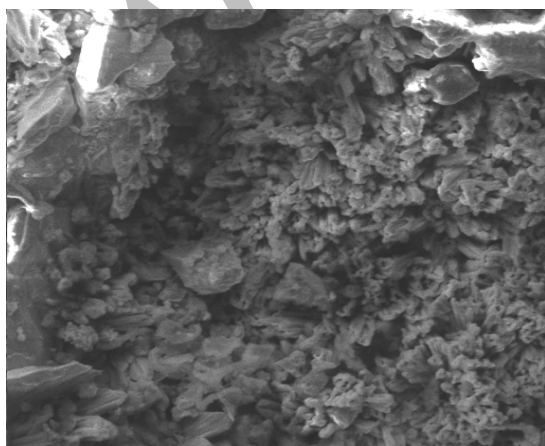
$$E \% = (1 - I_{\text{corr}} / I_{\text{corr}}^0) \times 100$$

که  $I_{\text{corr}}^0$  و  $I_{\text{corr}}$  به ترتیب چگالی جریان، در غیاب و حضور بازدارنده است. چگالی مقدار جریان خوردگی  $I_{\text{corr}}$  و پتانسیل خوردگی  $E_{\text{corr}}$  در ۵۰۰ ppm (۵۰۰ میلی گرم از محلول مادر در یک لیتر آب) به صورت چشمگیری با افزایش عصاره چای سبز افزایش می‌یابد. پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد، چای سبز در محلول

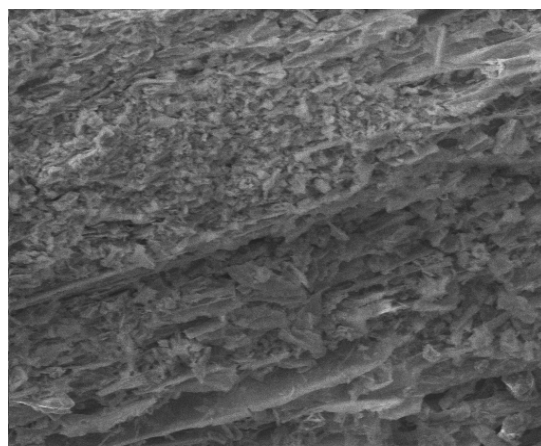
شده و دامنه پتانسیل بین ۳۰۰ تا ۱۰۰ میلی ولت (روش ارزیابی ولتامتری خطی روشی و نمودار تافل)  $i_{\text{corr}}$  نرخ روبش در رسم نمودارها ۰/۱ میلی ولت بر ثانیه، الکتروود مرجع کالومل (SCE) و الکتروود کمکی پلاتین EI بود. الکتروود کارگر به صورت استوانه و از میله مسی تهیه، و در رزین اپوکسی قرارداده شد. پس از صیقل الکتروود کارگر با کاغذ سمباده، ۱۲۰۰ نمونه به دقت با استن، چربی زدایی و با آب مقطر شستشو داده شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک در آزمایشگاه و کارگاه فلز و متالوگرافی گروه مرمت دانشگاه هنر اصفهان انجام شد. مقادیر پتانسیل خوردگی  $E_{\text{corr}}$  و چگالی جریان خوردگی  $i_{\text{corr}}$  از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک به دست آمده است. برای بررسی تغییرات رنگ بر سطح پاتین اشیای تاریخی، پس از کاربرد عصاره چای سبز، از روش چگالی متری نوری  $i_{\text{corr}}$  به کمک دستگاه دانسیتومتر نوری «هیارد» مدل TRD2 استفاده شد.

### شناسایی مواد

برای تهیه این تصاویر از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم آنالیز عنصری «کامسکان»<sup>۲۴</sup>، مدل mv 2300 استفاده شد. مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه‌های تاریخی پیش و پس از درمان اشیاء با بازدارنده جدید چای سبز، مبین تشکیل یک لایه به صورت کریستالی روی سطح مس خورده شده است. هدف از این آنالیز به دست آوردن اطلاعات درباره توپوگرافی و ساختار لایه‌ها قبل و بعد از کاربرد بازدارنده جدید (عصاره چای سبز) است (تصاویر الف و ب). تصاویر به دست آمده نشان

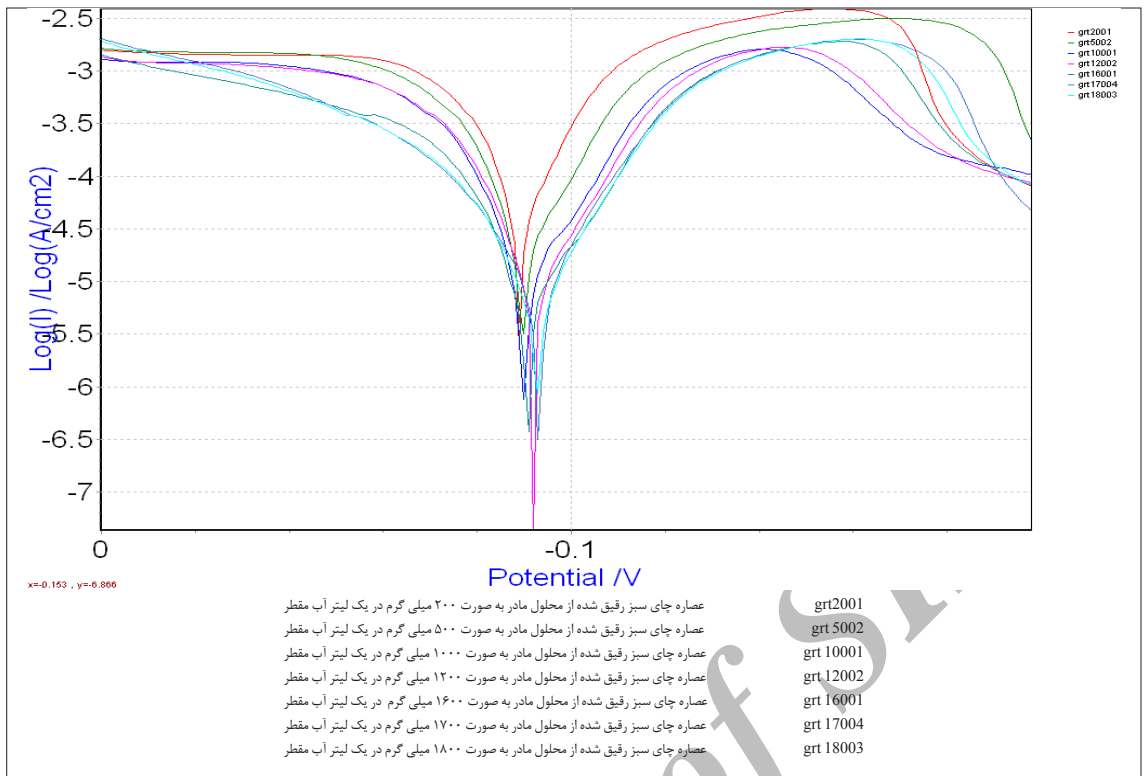


SEM MAG: 1.00 kx Det: SE Detector WD: 25.5610 mm 20 μm VEGA TESCAN RAZI  
SEM HV: 15.00 kV Date(m/d/y): 01/01/02 Vac: HVVac



SEM MAG: 1.00 kx Det: SE Detector WD: 24.8390 mm 20 μm VEGA TESCAN RAZI  
SEM HV: 15.00 kV Date(m/d/y): 01/01/02 Vac: HVVac

تصاویر ۱ (الف) سمت راست، تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح همراه با یون خورنده کلرید در غیاب عصاره چای سبز و (ب) سمت چپ، در حضور عصاره چای سبز (مأخذ: نگارندگان)



تصویر ۲. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در حضور غلظت‌های مختلف چای سبز برای مس در کلرید سدیم ۰/۵ مولار. بررسی منحنی نشان می‌دهد با افزایش غلظت عصاره چای سبز، چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد چای سبز در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار به عنوان یک بازدارنده کاتدی عمل می‌کند. راندمان بازدارندگی (%E) با افزایش غلظت چای سبز بسیار چشمگیر و مؤثر است (مأخذ: نگارندگان).

E % راندمان بازدارنده	C.R (mpy) سرعت خوردگی	$\beta_c$ (mV/decade) شیب Tafel کاتدی	$\beta_a$ (mV/decade) شیب Tafel آنودی	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ ) دانسیته جریان خوردگی	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ ) دانسیته جریان تبدالی	$R_p$	-E corr (V) پتانسیل خوردگی	غلظت بازدارنده (ppm)
۰/۰۰	۲۱۷/۴۳۲	۰/۰۰۷۲۶۷	۰/۰۰۶۴۶	۰/۰۰۱۵۷۸	۰/۰۰۰۸۹۹۴	۲۴/۱۷	۰/۰۹۱	۰
۲۵/۸	۱۶۱/۲۱۴	۰/۰۰۸۹۳۹	۰/۰۱۰۷۰	۰/۰۰۱۱۷	۰/۰۰۰۶۶۶۸	۳۲/۶۱	۰/۰۸۹	۱۰۰
۳۸/۷	۱۳۳/۰۰۸	۰/۰۱۲۳۲	۰/۰۱۳۵۱	۰/۰۰۰۹۶۵۳	۰/۰۰۰۵۵۰۲	۳۹/۵۱	۰/۰۹۰	۱۵۰
۴۴/۲	۱۲۱/۶۶۸	۰/۰۰۷۵۰۳	۰/۰۱۱۲۷	۰/۰۰۰۸۸۳	۰/۰۰۰۵۰۳۳	۴۳/۱۹	۰/۰۹۰	۲۰۰
۷۰/۵	۶۴/۸۵۷	۰/۰۰۹۴۸۹	۰/۰۱۳۳۵	۰/۰۰۰۴۷۰۷	۰/۰۰۰۲۶۸۳	۸۱/۰۲	۰/۰۹۰	۵۰۰
۸۴/۷	۳۳/۷۹۹	۰/۰۱۳۱۴	۰/۰۱۶۰۸	۰/۰۰۰۲۴۵۳	۰/۰۰۰۱۳۹۶	۱۵۵/۵۰	۰/۰۹۰	۱۰۰۰
۸۶/۶	۲۹/۷۹۰	۰/۰۱۳۹۱	۰/۰۱۷۵۳	۰/۰۰۰۲۱۶۲	۰/۰۰۰۱۲۳۲	۱۷۶/۴۰	۰/۰۹۳	۱۲۰۰
۹۲/۶	۱۵/۹۰۰	۰/۰۲۹۳۱	۰/۰۲۳۷۱	۰/۰۰۰۱۱۵۴	۰/۰۰۶۵۷۸	۳۳۰/۵۰	۰/۰۹۰	۱۵۰۰
۹۱/۸	۱۷/۶۲۳	۰/۰۲۱۸۰	۰/۰۲۴۰۱	۰/۰۰۰۱۲۷۹	۰/۰۰۷۲۹۳	۲۹۸/۱۰	۰/۰۹۱	۱۶۰۰
۹۲/۱	۱۷/۰۱۷	۰/۰۳۹۰۲	۰/۰۲۳۳۱	۰/۰۰۰۱۲۳۵	۰/۰۰۷۰۳۸	۳۰۸/۹۰	۰/۰۹۴	۱۷۰۰
۹۳/۰	۱۵/۲۱۱	۰/۰۳۱۲۸	۰/۰۲۴۹۱	۰/۰۰۰۱۱۰۴	۰/۰۰۶۲۹۴	۳۴۵/۴۰	۰/۰۹۳	۱۸۰۰

جدول ۱. پارامترهای خوردگی و راندمان بازدارنده برای مس در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار در حضور غلظت‌های مختلف چای سبز. بررسی جدول نشان می‌دهد، نرخ خوردگی با افزایش غلظت بازدارنده کاهش یافته است. همچنین  $R_p$  نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و چگالی جریان تبدالی با افزایش غلظت عصاره چای سبز کم می‌شود. همچنین، چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد که راندمان قابل ملاحظه و مؤثری دارد (مأخذ: نگارندگان).



کاهش وزن صورت گرفت. ارزیابی به‌وسیله تغییرات وزن قابل قبول، زمانی اجرا شد که روی نمونه‌ها خوردگی به صورت یکنواخت وجود داشت. تغییرات وزن توده با دامنه خوردگی مرتبط است و می‌توان به کمک فرمول زیر آنرا محاسبه کرد:

$$[IE\% = [(CR-CR_0)/CR \times 100]$$

IE: راندمان بازدارندگی

CR: تغییرات وزن کوپن‌های درمان نشده

CR<sub>0</sub>: تغییرات وزن کوپن‌های درمان شده

(Skerry, 1985:5)

برای محاسبه راندمان بازدارندگی کوپن‌های درمان شده و درمان نشده پس از مدت زمان‌های ۲۴ و ۹۶ و ۱۶۸ و ۶۷۲ ساعت قرارگیری در محفظه رطوبتی، توزین شد. (نمودار ۱) مشخص‌کننده میزان تغییرات وزن کوپن‌های مسی در حضور و غیاب غلظت‌های مختلف عصاره چای سبز است. نتایج به‌دست آمده، مبین راندمان بازدارندگی مناسب این ترکیب است.

### چگالی سنجی نوری

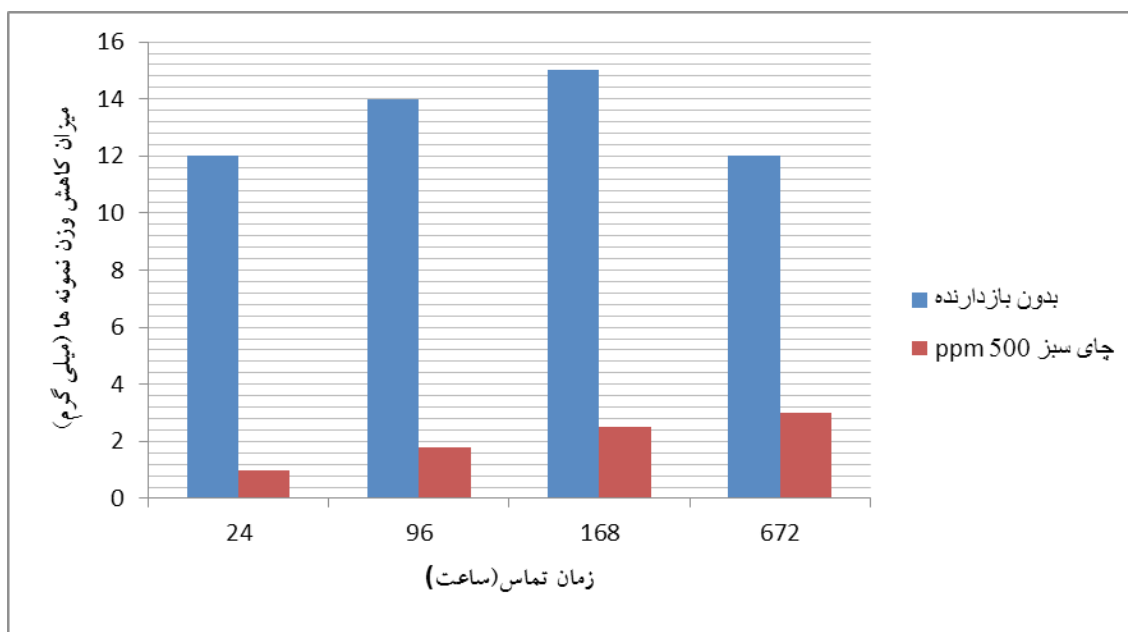
ارزیابی نحوه درمان یک شیء تاریخی صرفاً به کنترل خوردگی آن شیء معطوف نمی‌شود، بلکه یکی از نکات مهم در هنگام مرمت و کاربرد مواد و روش، عدم تغییرات ساختاری و ظاهری اثر تاریخی است. در این صورت، برخی از درمان‌ها برای مقاصد مرمتی توصیه نمی‌شود چون ممکن است سبب تغییر رنگ مس یا محصولات خوردگی سطح آن گردد. البته، آشکار است فاکتورهایی مانند زمان غوطه‌وری، بر نحوه تشکیل لایه و رنگ آن مؤثر است. عموماً مشخص شده زمان طولانی‌تر غوطه‌وری سبب تغییر بیشتر رنگ می‌شود. آزمایش‌ها روی کوپن‌های تمیز و عاری از خوردگی، تغییرات چندانی را ثبت نکرد.

هدف از انجام این آزمایش، بررسی تغییر رنگ، هنگام کاربرد ترکیب غیرسمی جدید است. بنابراین برای بررسی میزان تغییرات رنگ و تنالیته محصولات خوردگی (پاتین) موجود بر شیء تاریخی، پس از استفاده از بازدارنده جدید از روش چگالی سنجی نوری استفاده شد. در این روش، کمیّت تغییر رنگ محصولات خوردگی، پس از استفاده از بازدارنده جدید روی نمونه‌های تاریخی، مشخص شد. برای اندازه‌گیری دقیق و آسان تغییرات رنگ روی پاتین، از دستگاه چگالی سنج نوری استفاده شد (Davies, 2005:10). آزمایش‌ها روی ۶ نمونه از اشیای تاریخی - مطالعاتی از جنس آلیاژ مس به شرح زیر انجام شد:

کلرید سدیم ۰/۵ مولار، یک بازدارنده جذبی با رویکرد کاتدی است. راندمان بازدارندگی (E%) با افزایش غلظت چای سبز بسیار چشمگیر و مؤثر است؛ همچنین پتانسیل به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا شد. از سویی پتانسیل در محدوده ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ ppm به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا می‌شود که نشان‌دهنده عملکرد کاتدی این بازدارنده است. با رجوع به جدول شماره (۱) و بررسی پارامترهای خوردگی می‌توان دریافت، راندمان بازدارندگی از ۵۰۰ ppm افزایش یافته (۷۰%) و این روند تا ۱۸۰۰ ppm به ۹۳% می‌رسد که راندمان قابل ملاحظه و مؤثری بوده و نشانه‌ای از عملکرد مؤثر چای سبز در مهار خوردگی است (تصویر ۲).

از طرفی شیب خط‌های تافلی آندی و کاتدی در خوردگی مس با حضور عصاره چای سبز، نسبت به محیط شاهد تقریباً ثابت بود. در حالی که، با افزایش غلظت بازدارنده پتانسیل، به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا شد. چای سبز دارای تانن بوده (Loto, et al., 2003: 107-115) و این ماده در کنترل خوردگی بسیار مؤثر است. تانن‌ها گروه‌هایی شیمیایی با وزن ملکولی بالا و ساختاری متنوع‌اند. فلاونون‌ها، اجزای اصلی در چای سبز هستند و پیش‌ماده تانن‌ها هستند. همانطور که قبلاً ذکر شد، چای سبز به علت بالا بودن میزان پلی فنول، میل زیادی به تشکیل کمپلکس با فلزات دارد و این میل می‌تواند در عملکرد مهار خوردگی فلزات نقش مهمی داشته باشد.

**آزمایش کاهش وزن:** همانطوری که گفته شد، برای به‌دست‌آوردن نتایج پایدار و قابل مقایسه و برای کاهش خطا، نمونه‌ها برای تمامی آزمایش‌ها به یک اندازه از نظر ترکیب، اندازه و شکل از جنس مس به صورت قطعاتی دایره‌ای به قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شد. سطح کوپن‌ها از رسوبات سطحی تمیز و سپس به کمک استن در حمام اولتراسونیک چربی‌زدایی شده و با دقت ۰/۰۰۱ توزین شد. پس از آن، در محلول ۱ مولار کلرید مس (II) غوطه‌ور گردید. سپس برای اجتناب از اشتباه در نتایج آماری، تعدادی از این کوپن‌ها در محلول الکلی عصاره چای سبز مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور شدند. در ادامه، پس از خارج کردن آن‌ها از محلول، اقدام به خشک کردن به مدت ۵ دقیقه تحت منبع مادون قرمز و قرار گرفتن در دسیکاتور نموده و سپس برای بررسی خوردگی تسریعی با هدف ارزیابی و مقایسه، با نمونه‌های شاهد در محیط خورنده قرار داده شدند. تست رطوبت در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۹۵% در محفظه رطوبتی انجام شد. ارزیابی درمان براساس آزمون



نمودار ۱. دامنه تغییرات خوردگی کوپن‌های مسی در تماس شرایط رطوبتی در حضور و عدم حضور عصاره چای سبز در زمان‌های مختلف (مأخذ: نگارندگان)

از سپری شدن زمان معمول، با نمونه‌های درمان شده با بازدارنده مریم گلی دارویی مقایسه گردید. نرخ تغییرات رنگ محصولات خوردگی روی نمونه‌ها پس از عملیات مرمت، به کمک چگالی سنج بررسی شده که نتایج آن در (جدول ۲) آمده است.

ابتدا چگالی سنجی محصولات خوردگی روی نمونه‌های مورد نظر پیش از عملیات مرمت انجام شد. همچنین بررسی‌هایی چون آزمون رزنگ و آزمایش شیمی تر، برای بررسی وجود ترکیبات مخرب کلرید مس روی اشیای مزبور انجام و سرانجام چهار نمونه از آنها، برای درمان در بازدارنده جدید چای سبز غوطه‌ور شده و تغییرات آن پس

جدول ۲. مقایسه نتایج آزمایش چگالی سنجی نوری بر روی نمونه‌های مطالعاتی برنزهای تاریخی به‌دست آمده از کشفیات باستان شناسی با پاتین حاوی کوپریت، مالاکیت، نانتوکیت قبل و پس از درمان با چای سبز و مقایسه آن با عصاره مریم گلی دارویی (مأخذ: نگارندگان)

چای سبز ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب	بدون بازدارنده (شاهد)	مریم گلی دارویی ۵۰۰ میلی گرم در یک لیتر آب	نمونه‌هایی از برنز تاریخی مطالعاتی
۰/۲۶	۰/۲۱	۰/۲۸	۱
۰/۲۸	۰/۲۷	۰/۲۹	۲
۰/۲۸	۰/۲۴	۰/۳۰	۳
۰/۲۴	۰/۲۳	۰/۳۱	۴
۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۳۳	۵
۰/۲۴	۰/۲۱	۰/۳۲	۶
۰/۲۳	۰/۲۸	۰/۲۹	۷
۰/۲۸	۰/۲۳	۰/۲۸	۸
۰/۲۴	۰/۲۸	۰/۲۸	۹
۰/۲۶	۰/۲۳	۰/۳۱	۱۰
۰/۲۷	۰/۲۱	۰/۲۸	۱۱
۰/۲۲	۰/۲۴	۰/۲۶	۱۲
۰/۲۷	۰/۲۲	۰/۳۰	۱۳
۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۹	۱۴
۰/۲۳	۰/۲۳	۰/۲۴	۱۵
۰/۲۹	۰/۲۵	۰/۲۸	۱۶
۰/۲۵	۰/۲۷	۰/۲۹	۱۷
۰/۲۴	۰/۲۴	۰/۲۷	۱۸
۰/۲۵	۰/۲۴	۰/۲۸	۱۹
۰/۲۳	۰/۱۹	۰/۲۶	۲۰



## نتیجه‌گیری

خواص بازدارندگی و کارکرد چای سبز در دمای محیط مناسب بوده و نتایج در آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد، غلظت‌های مختلف چای سبز در کنترل خوردگی مؤثر بوده و بهترین نتایج در محدوده غلظت ۱۶۰۰ تا ۱۷۰۰ ppm ثبت شده است و می‌توان گفت این روند تقریباً در ۱۸۰۰ ppm متوقف شده و چندان نسبت به ۱۷۰۰ ppm تغییر نمی‌کند. چای سبز در محلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار یک بازدارنده جذبی با رویکرد کاتدی است. همچنین در آزمون کاهش وزن، نتایج مبین راندمان مناسب و پایداری تا ۶۷۲ ساعت قرارگیری در شرایط پیرسازی و کارکرد خوب این ترکیب در برابر خوردگی مس در محلول خورنده کلرید سدیم ۰/۵ مولار است. عصاره چای سبز در مقایسه با عصاره مریم گلی دارویی اثربخشی بیشتری داشته و مانند عصاره مریم گلی مزایایی چون ظاهر شفاف، ارزان، دوستدار طبیعت و محیط زیست دارد.

نتایج به دست آمده از مطالعات و مشاهدات توسط میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد عصاره چای سبز روی سطح مس خورده شده تشکیل می‌شوند که سطح با یک لایه نسبتاً ضخیم پوشیده شده و پوشاندگی خوبی هم دارد.

تغییرات اندک در رنگ و تنالیت رنگ پاتین چای سبز، آن را در زمره یکی از بازدارنده‌های مناسب و کارآمد با کمترین تغییرات رنگی قرار داده است. ضمن اینکه سهولت کار، غیرسمی بودن و قابلیت برگشت پذیری از مزایای برجسته این ترکیب به شمار می‌رود.

می‌توان گفت در مجموع عصاره گیاهان طبیعی زیست سازگار، غیرسمی بوده و قیمت چندان بالایی ندارند، به‌علاوه زیست تجزیه‌پذیر هم هستند. اما برخی از آنها، اشکال نگهداری و استفاده در زمان‌های طولانی داشته و بعضاً مورد حمله میکروارگانیسم‌ها قرار می‌گیرند.

## سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله، سپاس خود را از کارشناسان و اعضای علمی سازمان میراث فرهنگی، به‌ویژه سرکار خانم مهناز عبدالله خان گرجی اعلام می‌دارند. همچنین از جناب آقای دکتر فرهنگ مظفر و جناب آقای دکتر صالحی کاخکی به سبب پشتیبانی و فراهم کردن بستری مناسب برای پژوهش، سپاسگزاری می‌کنند.

## پی‌نوشت

- 1- Kingdom
- 2- Order
- 3- Ericales
- 4- Family
- 5- Theaceae
- 6- Genus
- 7- Camellia
- 8- Species
- 9- C.sinensis
- 10- Flavonoid
- 11- Alkaloids
- 12- Polyphenol
- 13- Flavones
- 14- Isoflavonones



- 15- Flavonones
- 16- (+)-Catechin, (C)
- 17- (-)Epicatechin (EC)
- 18- (-)- Gallocatechin (GC)(-)
- 19- (-)-Epicatechin gallate (ECG)
- 20- (-)-Epigallocatechin(EGC)
- 21- (-)-Epigallocatechin gallate (EGCG)
- 22- Theobromine
- 23- Theophylline
- 24- Theanine
- 25- Vernonia Amygdalina
- 26- Uncaria gambir
- 27- Percolation
- 28- Clevenger
- 30- Sartorius
- 31- SAMA-500
- 32- Linear Sweep Voltammetry LSV1 /Tafel plot
- 33- Optical densitometry
- 34- Heiland
- 35- Camscan

## منابع

- وطن خواه، غلامرضا؛ بخشنده فرد، حمیدرضا؛ گلعداز، محمدعلی و سبزه‌علیان، محمدرضا (۱۳۹۰). عصارهٔ مریم‌گلی دارویی به‌عنوان بازدارنده خوردگی طبیعی برای درمان اشیای تاریخی مسی، مرمت آثار و بافت‌های تاریخی فرهنگی، شماره (۱)، ۴۱-۵۴.

- Al-Qudah, A. M. (2010). Inhibition of Copper Corrosion by Flavonoids in Nitric Acid, **Electronic Journal of Chemistry**, 8(1), 326-332, Retrieved from <http://www.e-journals.net> 2011 (access date: 22/11/2011).
- Antonijevic, M. M. & Petrovic, M. B. (2008). Copper Corrosion Inhibitors. A review. **International Journal of Electrochemical Science**, Vol 3:1 – 28.
- Bierwagen, G.; Shedlosky, T.J & Stanek, K. (2003). Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture. **Progress in Organic Coatings**. 48: 289-296.
- Chung, S. Y. & Zhi- Yuan W.(1996). The Chemistry of Tea, The Tea Man, Retrieved from <http://www.Teataalk.com/science/chemistry> (access date: 12/11/2011). access date 12/11/2011.
- Cronyn, J.M. (1990). The elements of Archaeological Conservation, TJ press, Routledge.
- Davies, A.(2005). Focal Digital Imaging A to Z, focal press, Oxford.
- El-Etre, A. Y. (1998). **Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. Copper in neutral aqueous solution.** *Corrosion Science*, Vol.40, No.11: 1845–1850.
- Erickson, J. (2011). Determination of the concentration of caffeine, theobromine, and gallic acid in commercial tea samples, **Concordia College Journal of Analytical Chemistry**, Vol2:31-35.
- 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.
- Frieman, M, Levin, E, Hyun Choi, S., kozukue, E. & kozukue, N.(2006). HPLC Analysis of Catechins, Theaflavins, and



- Alkaloids in Commercial Teas and Green Tea Dietary Supplements: Comparison of Water and 80% Ethanol/Water Extracts. **Journal of Food Science**. Vol 71:12-19
- Hazwan Hussin, M. & Jain Kassim, M. (2010). Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by Uncaria Gambir Extract, **Journal of Physical Science**. Vol. 21(1): 1-13.
- Jain, B.C. & Gour, J.N. (1978). **Journal of the Electrochemical Society of India**. 27:165.
- Lebrini I, M. Robert, F. & Roos C. (2010). Inhibition Effect of Alkaloids Extract from Annona Squamosa Plant on the Corrosion of C38 Steel in Normal Hydrochloric Acid Medium International. **J. Electrochemical Science**. Vol .5: 1698 – 1712.
- Loto C. A. (2003). The effect of bitter leaf extract on the inhibition of mild steel in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **Corrosion Prevention Control**. Vol.50(1): 43-49.
- Loto, C.A. Mohammed, A.I. & Loto, R O. (2003). Inhibition evaluation of Mangifera Indica(mango) juice extract on the Corrosion of Mild steel in hydrochloric acid. **Corrosion Prevention & Control Journal**. Vol .50: 107-115.
- Loto, C. A. (2011). Inhibition effect of Tea (Camellia Sinensis) extract on the corrosion of mild steel in dilute sulphuric acid, **J. Mater. Environment. Science**. Vol.2 (4) :335-344.
- Loto C. A. Loto R.T & Popoola, A.P.I. (2011). Inhibition Effect of Extracts of Carica Papaya and Camellia Sinensis Leaves on the Corrosion of Duplex (α β) Brass in 1M Nitric acid, **International Journal of Electrochemical Science**. Vol.6 :4900 – 4914.
- Mitha Rani, B. E. & Bharathi Bai, J. B. (2012). Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys, An Overview, Hindawi Publishing Corporation International. **Journal of Corrosion**. Vol 12:1-15.
- Rahim, A. & Kassim, J. (2008). Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel, **Recent Patents on Materials Science**. 223.
- Raja, P. B. & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals, in corrosive media — A review, **Materials Letters**. 62:113-116.
- Schweitzer, P. A. (2004). Encyclopedia of Corrosion technology, Marcel Dekker, INC, New York.
- Scott, D. (2002). **Copper and Bronze in Art Corrosion, Colorant, Conservation**. Los Angeles: Getty Conservation Institute Publications.
- Sheyrese, M. & Vincent et Cyril B, O. (2005). Inhibiting Corrosion with Green Tea. **Journal of Computing Science and Engineering**. Vol 7 Preprint 36: 44-47.
- Skerry, B.S. (1985). How Corrosion Inhibitor work in Skeene, Corrosion Inhibitor in Conservation, **Occasional paper**. 4:5-12.