تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۱۰/۱۵
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/ ۴/۱۹

عصاره چای سبز (کاملیا سینن سیز): بازدارندهٔ گیاهی غیرسمّی برای کنترل خوردگی در آثار تاریخی مسی

غلامرضا وطن‌خواه* حمیدرضا بخشنده‌فرد**
محمدعلی گلعذار*** محمدرضا سبزعلیان****

چکیده

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

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

کلیدواژگان: مس، بازدارندهٔ خوردگی، غیرسمّی، تاریخی، چای سبز.

* استادیار، دانشکدهٔ حفاظت و مرمت آثار، دانشگاه هنر اصفهان.
** مربی و دانشجوی دکتری، دانشکدهٔ حفاظت و مرمت آثار، دانشگاه هنر اصفهان(نویسنده مسئول). hr.bakhshan@aui.ac.ir
*** استاد، دانشکدهٔ مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.
**** استادیار، دانشکدهٔ 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 قرارگرفته‌اند. دانش شناخت علل خوردگی، امری اساسی و ضروری است و نقش مهمی در روند پیشرفت علمِ 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، کاربرددارند. آن‌چنان‌که، انواعی از مواد آلی، به طور 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 ,D,2002: 376-382).

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

به تازگی، تلاش‌هایی در زمینه گسترش و تهیه بازدارنده‌هایِ 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 عصارهٔ گیاهان، برای کنترل خوردگی فلزات استفاده کرده‌اند. رویکرد این گونه 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 سمّی‌اند. 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 ردهٔ گیاهان، راسته اریکلس[۳]، تیرهٔ تئه‌آسه[۵]، جنس کاملیا[۶] وگونه سینن سیز 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 «فلاونوییدی» و «آلکالوییدی» است. براساس پژوهش‌های انجام شده، وجود فلاونوییدها 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)، برخورداراست. 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)، اپی کاته‌شین‌گالات (ECG)، اپی گالوته‌شین(EGC) و اپی گالوکاته شین‌گالات(EGCG)، تشکیل شده‌است. کاته‌شین، حدود یک‌چهارم و اپی گالوکاته‌شین‌گالات، 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 می شوند که جزء مواد موجود در تانن‌های تغلیظ‌شده هستند. فلاونون‌ها وکینون‌ها، می‌توانند به‌صورت گیرنده یا دهندهٔ ئیدروژن عمل‌کنند. به‌علاوه، پلی فنول‌های چای، به‌طور مؤثری، در فعل و انفعالات و واکنش‌های اکسیژن، دخالت‌دارند(Loto., 2011:335-344). پلی فنول‌های چای که شامل«آلکولوئیدها» و

ملکول‌های بیولوژیکی مانند «لیپیدها»، «کربوهیدرات‌ها» و «پروتئین‌ها» و اسیدهای «نوکلئیک» هستند؛ میل بسیاری به تشکیل کمپلکس با فلزات دارند. «کافئین تئوبرومین» و «تئوفیلین»، آلکولوئیدهای 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). باتوجه به ساختار طبیعی، خواص شیمیایی، ترکیب احتمالی چای سبز و تمایل آن به تشکیل کمپلکس با سطح فلز، نگارنده برآن شد تا امکان‌سنجی کاربرد عصارهٔ چای سبز را به‌عنوان بازدارنده غیرسمّی، برای درمان و کنترل خوردگی و بیماری برنز در اشیای تاریخی مسی، ارزیابی‌کند.

پیشینهٔ پژوهش

تاکنون چندین پژوهش، دربارهٔ کاربرد بازدارندهٔ غیرسمّی درکنترل خوردگی مس و آلیاژها نگاشته شده‌است. مقاله «عصارهٔ 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 نتیجه‌گرفت که تمامی موارد در حوزه صنعتی انجام شده و به ملاحظات مرتبط با چارچوب قوانین و دستورالعمل های مرمتی در آنها نیز، توجه شده‌است.

با این همه، اشاره‌ای کوتاه به تحقیقات و پژوهش‌های انجام شده که در زیر آورده‌شده، خالی از فایده نخواهدبود.

«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 (Sheyreese,et al.,2005: 44-47).

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

«لوتو»، دیگربار، سال(۲۰۱۱)، روی عصارهٔ چای سبز در کنترل خوردگی فولاد نرم، در محیط های حاوی اسید سولفوریک رقیق، بررسی‌هایی را انجام داد(Loto,2011:344-335).

روش تحقیق

روش تحقیق در مقاله حاضر، برپایه مطالعات کتابخانه ای در مورد ترکیبات موثر بر کنترل خوردگی است که در آن چای سبز به‌عنوان یک بازدارنده مؤثر، زیست‌سازگار و ایمن برگزیده‌شد. 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 بوسیلهٔ این عصاره گیاهی، صورت‌پذیرفت.

مطالعات و بررسی‌ها

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

تحقیقات،نشان‌داده 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 حوزهٔ 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 درحالی‌که در چای «اولانگ»(کمی تخمیرشده)، این مقدار به‌حدود ۲۳% و در چای «سیاه»(تخمیرشده)، به‌حدود ۴% می‌رسد. پژوهشگران براین باورند که این مسأله، مربوط به فرایند خشک‌شدن و تخمیر چای است. همانطورکه گفته‌شد، کاته‌شین، حاوی اپی‌کاته‌شین،گالوکاته‌شین، اپی‌کاته‌شین گالات و اپی‌گالوته‌کاته شین گالات است که از این میان، اپی گالوکاته‌شین گالات، حدود ۵۰ درصد از کل کاته‌شین

چای سبز را تشکیل می‌دهد(Song,et al., 2005 :66-74).

کاته‌شین‌های 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 شمارمی‌روند. فلاونوئیدها، ملکول‌های پلی‌فنولیکیِ حاوی ۱۵ اتم کربن هستند. به‌جز موارد یادشده، طیف گسترده‌ای از ویتامین‌ها، موادی چون تینین که خواص آنتی اکسیدان 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). همانطورکه گفته شد، چای سبز حاوی آلکالوئیدهای کافئین، تئوبرومین و تئوفیلین است که این مواد نیز به‌نوبه خود درکنترل خوردگی، مؤثر هستند. اتم‌های نیدروژن، یکی از مهم‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده آلکولوئیدهاست(Saleh et al.,1984:21-23). با انطباق این داده‌ها، پیش‌بینی‌می‌شود که عصاره چای سبز می‌تواند نقش مؤثری در کنترل روند خوردگی مس داشته‌باشد. از این رو برای اثبات آن، باید آزمایش‌های مختلفی را در این‌باره انجام‌داد.

بخش تجربی

مواد و ترکیبات

آماده سازی

برای ارزیابی میزان بازدارندگی در آزمایش کاهش وزن، نمونه‌هایی مسی به قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی متر تهیه شد. پیش از غوطه وری، نمونه‌ها به‌دقت با کاغذ سنباده ۱۲۰۰، صیقل داده شده، سپس به‌خوبی با آب مقطر شسته و با استن، چربی آن گرفته شد. در ادامه پیش از وزن‌کردن نمونه‌ها، مدت ۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد، زیر نور مادون قرمز، مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور، قرارداده شد. آزمون کاهش وزن، در فاصله زمان‌های مختلف در دمای ۲۴ درجه سانتیگراد پیش و پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۱ مولار کلرید مس(II) ($CuCl_2$) قرار داده‌شد. سپس، در فاصله زمانی۲۴ و۹۶و ۱۶۸و۶۷۲ 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 وکاملاً 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، تأثیرحضورعصاره 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 به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد با استفاده از حلال الکل۳۰% و آب۷۰% و نسبت حلال به ماده خشک ۱۰:۱ توسط تقطیر بخار آب در دستگاه «کلونجر» انجام شد. در این روش، نمونه‌های موردنظر کاملاً خشک، سپس در آسیاب خرد شده و به‌طور مستقیم در یک بالن تقطیر قرار داده شد، به‌گونه‌ای که حدود دو سوم حجم بالن۵۰۰ سی‌سی توسط آب و مواد گیاهی پرشد. سپس با گرم کردن، محتویات بالن به‌جوش‌آمده، بخارشده که پس از سردشدن 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 برسانتی متر مکعب بود. همه آزمایش ها در دمای ۲۶ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۴۲% انجام شد. در آزمایش‌های الکتروشیمی، الکترود 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 قرارگرفت. همچنین برای بررسی عملکرد بازدارنده موردنظر، 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»[۲۹] مدل TE313S استفاده شد.

اندازه‌گیری‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک توسط دستگاه الکتروشیمی سما- ۵۰۰[۳۰] 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)[۳۱] نرخ روبش در رسم نمودارها ۰/۱ میلی ولت برثانیه، الکترود مرجع کالومل(SCE) و الکترود کمکی پلاتین EI بود. الکترود کارگر به‌صورت استوانه و از میله مسی تهیه، و در رزین اپوکسی قرارداده شد. پس از صیقل الکترود کارگر با کاغذ سمباده، ۱۲۰۰ نمونه به‌دقت با استن، چربی‌زدایی و با آب مقطر شستشو داده‌شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک در آزمایشگاه وکارگاه فلز و متالوگرافی گروه مرمت دانشگاه هنر اصفهان انجام شد. مقادیر پتانسیل خوردگی E_{corr} و چگالی جریان خوردگی i_{corr} از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به‌دست آمده است. برای بررسی تغییرات رنگ برسطح پاتین اشیای تاریخی، پس از کاربرد عصاره چای سبز، از روش چگالی متری نوری[۳۲] به کمک دستگاه دانسیتومتر نوری «هیلارد»[۳۳] مدل TRD2 استفاده شد.

شناسایی مواد

برای تهیه این تصاویر از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم آنالیز عنصری «کامسکان»[۳۴]، مدل mv 2300 استفاده شد. مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی برروی نمونه‌های تاریخی پیش و پس از درمان اشیاء با بازدارنده جدید چای سبز، مبین تشکیل یک لایه به صورت کریستالی روی سطح مس خورده‌شده است. هدف از این آنالیز به دست آوردن اطلاعات درباره توپو گرافی و ساختار لایه‌ها قبل و بعد از کاربرد بازدارنده جدید (عصاره چای سبز) است(تصاویر۱ الف و ب). تصاویر به‌دست‌آمده نشان می‌دهد سطح فلز کاملاً به کمک بازدارنده مذکور پوشیده شده است.

یافته‌ها

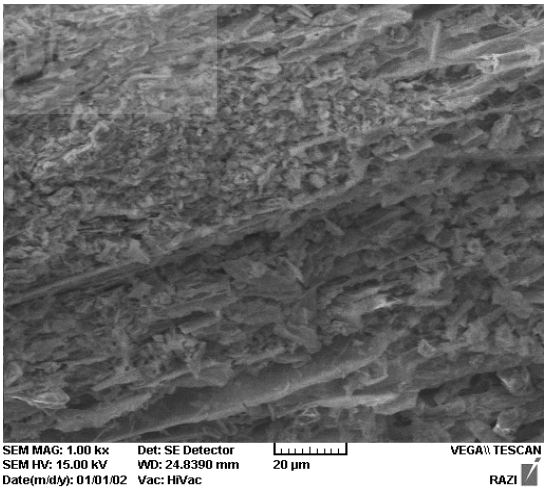
آزمون‌های پلاریزاسیون

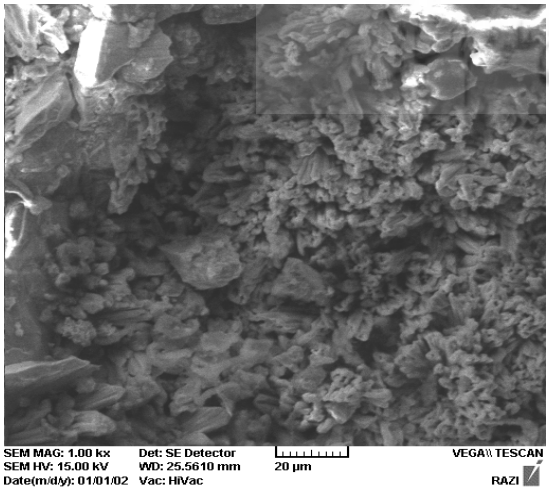
برای ارزیابی و بررسی راندمان عصاره چای سبز بر مس، آزمون‌های الکتروشیمیایی انجام‌شد. استفاده از این روش با هدف یافتن مناسب‌ترین غلظت بازدارنده و نیز بهبود برهم کنش، بین ترکیب و سطح الکترود مذکور انجام پذیرفت. در این آزمون ها، پتانسیل اولیه برای به دست آوردن شرایط مناسب جذب بازدارنده برسطح الکترود انتخاب شد. بررسی(جدول۱) 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 می یابد و چگالی جریان تبادلی با افزایش غلظت عصاره چای سبز کم می شود، 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)

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

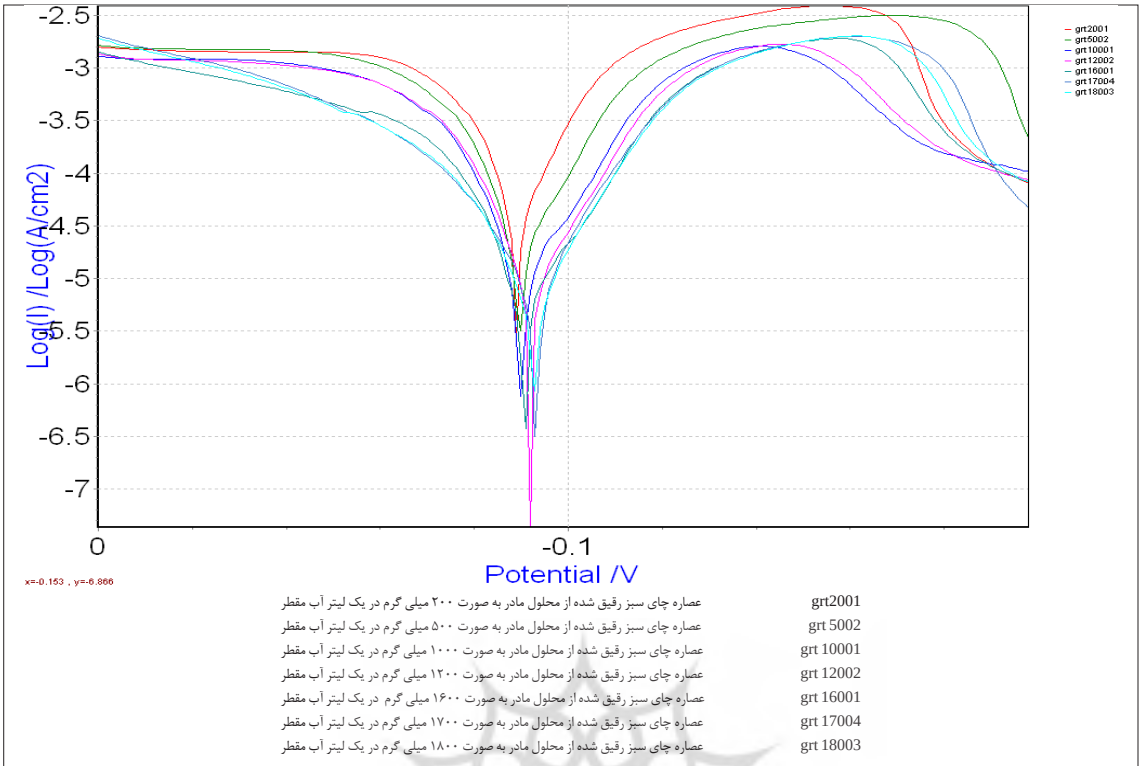
که I^{o}_{corr} و I_{corr} به‌ترتیب چگالی جریان، در غیاب و حضور بازدارنده است. چگالی مقدارجریان خوردگی I_{corr} و پتانسیل خوردگی E_{corr} در ppm۵۰۰ (۵۰۰ میلی گرم از محلول مادر در یک لیتر آب) به صورت چشمگیری با افزایش عصاره چای سبز افزایش می‌یابد.

پتانسیل خوردگی نشان می‌دهد، چای سبز درمحلول





تصاویر۱.(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)



تصویر۲. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک درحضور 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).

غلظت بازدارنده(ppm)	-E corr (V) پتانسیل خوردگی	Rp	icorr (µA/cm2) دانسیته جریان تبادلی	Icorr (µA/cm2) دانسیته جریان خوردگی	βa (mV/decade) شیب تافل آندی	βc (mV/decade) شیب تافل کاتدی	C.R (mpy) سرعت خوردگی	E % راندمان بازدارنده
۰	۰/۰۹۱	۲۴/۱۷	۰/۰۰۰۸۹۹۴	۰/۰۰۱۵۷۸	۰/۰۰۶۴۶	۰/۰۰۷۲۶۷	۲۱۷/۴۳۲	۰/۰۰
۱۰۰	۰/۰۸۹	۳۲/۶۱	۰/۰۰۰۶۶۶۸	۰/۰۰۱۱۷	۰/۰۱۰۷۰	۰/۰۸۹۳۹	۱۶۱/۲۱۴	۲۵/۸
۱۵۰	۰/۰۹۰	۳۹/۵۱	۰/۰۰۰۵۵۰۲	۰/۰۰۰۹۶۵۳	۰/۰۱۳۵۱	۰/۰۱۲۳۲	۱۳۳/۰۰۸	۳۸/۷
۲۰۰	۰/۰۹۰	۴۳/۱۹	۰/۰۰۰۵۰۳۳	۰/۰۰۰۸۸۳	۰/۰۱۱۲۷	۰/۰۰۷۵۰۳	۱۲۱/۶۶۸	۴۴/۲
۵۰۰	۰/۰۹۰	۸۱/۰۲	۰/۰۰۰۲۶۸۳	۰/۰۰۰۴۷۰۷	۰/۰۱۳۳۵	۰/۰۰۹۴۸۹	۶۴/۸۵۷	۷۰/۵
۱۰۰۰	۰/۰۹۰	۱۵۵/۵۰	۰/۰۰۰۱۳۹۶	۰/۰۰۰۲۴۵۳	۰/۰۱۶۰۸	۰/۰۱۳۱۴	۳۳/۷۹۹	۸۴/۷
۱۲۰۰	۰/۰۹۳	۱۷۶/۴۰	۰/۰۰۰۱۲۳۲	۰/۰۰۰۲۱۶۲	۰/۰۱۷۵۳	۰/۰۱۳۹۱	۲۹/۷۹۰	۸۶/۶
۱۵۰۰	۰/۰۹۰	۳۳۰/۵۰	۰/۰۶۵۷۸	۰/۰۰۰۱۱۵۴	۰/۰۲۳۷۱	۰/۰۲۹۳۱	۱۵/۹۰۰	۹۲/۶
۱۶۰۰	۰/۰۹۱	۲۹۸/۱۰	۰/۰۷۲۹۳	۰/۰۰۰۱۲۷۹	۰/۰۲۴۰۱	۰/۰۲۱۸۰	۱۷/۶۲۳	۹۱/۸
۱۷۰۰	۰/۰۹۴	۳۰۸/۹۰	۰/۰۷۰۳۸	۰/۰۰۰۱۲۳۵	۰/۰۲۳۳۱	۰/۰۳۹۰۲	۱۷/۰۱۷	۹۲/۱
۱۸۰۰	۰/۰۹۳	۳۴۵/۴۰	۰/۰۶۲۹۴	۰/۰۰۰۱۱۰۴	۰/۰۲۴۹۱	۰/۰۳۱۲۸	۱۵/۲۱۱	۹۳/۰

جدول۱. 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 Rp نیز با افزایش غلظت بازدارنده افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد و چگالی جریان تبادلی با افزایش غلظت عصاره چای سبز کم می‌شود. همچنین، چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد که راندمان قابل ملاحظه و مؤثری دارد(مأخذ: نگارندگان).

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. ازسویی پتانسیل درمحدوده ۱۲۰۰ تا ۱۸۰۰ ppm به سمت پتانسیل های منفی جابه جا می شود که نشان دهنده 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 به۹۳% می‌رسد که راندمان قابل ملاحظه و مؤثری بوده و نشانه‌ای از عملکرد موثر چای سبز در مهار خوردگی است(تصویر۲).

از طرفی شیب خط های تافلی آندی و کاتدی در خوردگی مس با حضور عصاره چای سبز، نسبت به محیط شاهد تقریباً ثابت بود. درحالی‌که، با افزایش غلظت بازدارنده پتانسیل، به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جاشد. چای سبز دارای تانن بوده(Loto, et al.,2003: 107-115) و این ماده در کنترل خوردگی بسیار مؤثر است. تانن ها گروه‌هایی شیمیایی با وزن ملکولی بالا و ساختاری متنوع‌اند. فلاونون‌ها، اجزای اصلی در چای سبز هستند و پیش ماده تانن ها 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 می تواند 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 به‌صورت قطعاتی دایره‌ای به قطر ۵ میلی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر تهیه شد. سطح کوپن ها از رسوبات سطحی تمیز و سپس به کمک استن در حمام اولتراسونیک چربی‌زدایی شده و با دقت۰/۰۰۱ توزین شد. پس ازآن، در محلول۱ مولارکلرید 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 قرارگرفتن 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 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:

$$[IE\% = [(CR-CR_i)/CR\times100$$

IE : راندمان بازدارندگی

CR : تغییرات وزن کوپن‌های درمان نشده

CR_i : تغییرات وزن کوپن‌های درمان شده

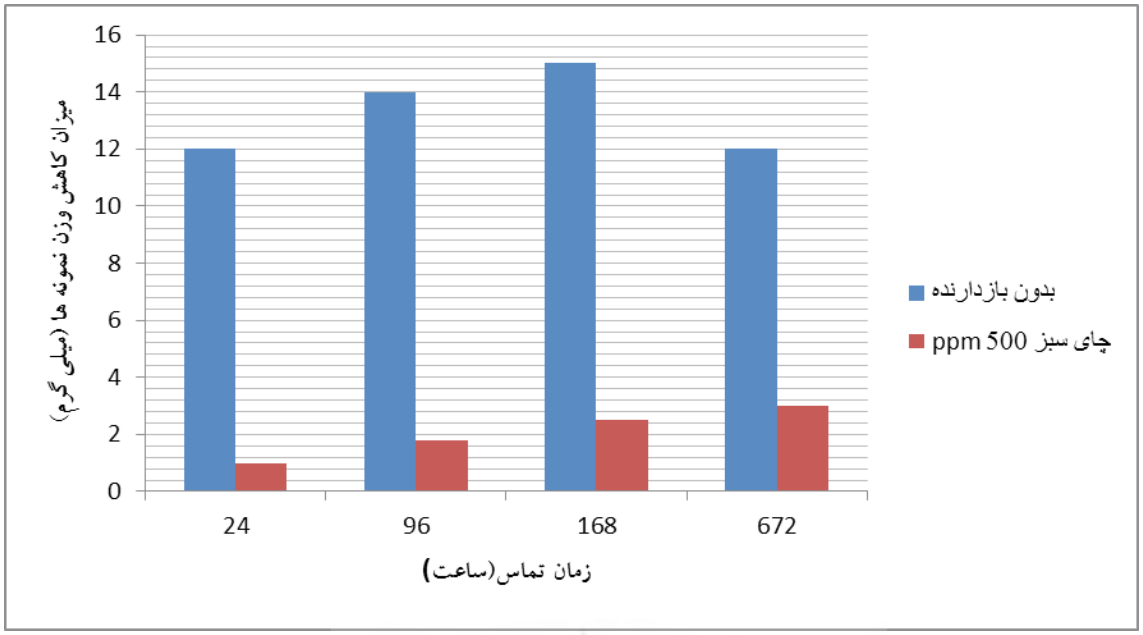
(Skerry, 1985:5)

برای محاسبه راندمان بازدارندگی کوپن های درمان شده و درمان نشده پس از مدت زمان‌های ۲۴ و ۹۶ و ۱۶۸ و۶۷۲ ساعت قرارگیری در محفظه رطوبتی، توزین شد. (نمودار۱) مشخص‌کننده میزان تغییرات وزن کوپن‌های مسی درحضور 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 شی معطوف نمی شود، بلکه یکی از نکات مهم در هنگام مرمت وکاربرد 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 می شود. 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 نمونه های 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:



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

ابتدا چگالی سنجی محصولات خوردگی روی نمونه‌های مورد نظر پیش از عملیات مرمت انجام شد. همچنین بررسی‌هایی چون آزمون رُزنبرگ 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 از سپری شدن زمان معمول، با نمونه‌های درمان شده با بازدارنده مریم گلی داروئی مقایسه گردید. نرخ تغییرات رنگ محصولات خوردگی روی نمونه‌ها پس از عملیات مرمت، به کمک چگالی سنج بررسی شده که نتایج آن در (جدول۲) آمده است.

جدول۲. مقایسه نتایج آزمایش چگالی سنجی نوری بر روی نمونه های 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)

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

نتیجه‌گیری

خواص بازدارندگی وکارکرد 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 ۱۷۰۰ppm تغییر نمی‌کند. چای سبز درمحلول کلرید سدیم ۰/۵ مولار یک بازدارنده جذبی با رویکرد کاتدی است. همچنین درآزمون 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 داروئی 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 خورده‌شده تشکیل می‌شوند که سطح با یک لایه نسبتاً ضخیم پوشیده شده و پوشانندگی خوبی هم دارد.

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

می‌توان گفت در مجموع عصاره گیاهان طبیعی زیست سازگار، غیرسمّی 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 فراهم‌کردن بستری مناسب برای پژوهش، سپاسگزاری می‌کنند.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

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- (-)-Epigallotechin(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- Heilard
35- Camscan

منابع

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

- 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 Electrochemcal 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.Teatalk.com/science/chemistry (access date: 12/11/2011). access date 12/11/2011.
- Cronyn,J.M. (1990). The elements of Archaeolgical 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,HyunChoi,S.,kozukue,E.&kozukue,N.(2006).HPLCAnalysisofCatechins,Theaflavins,and

Alkaloids in Commercial Teas and Green Tea Dietary Supplements: Comparison of Waterand 80% Ethanol/ WaterExtracts .**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.
- Lebrini1, 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 Intrernational. 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_2SO_4,**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 mildsteel in dilute sulphuric acid, **J. Mater. Enviroment. 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 Iro-nand 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.
- Sheyreese, 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.

پرتال جامع علوم انسانی

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

Received: 2012/1/5
Accepted: 2012/7/9

Green Tea Extract (*Camellia Sinensis*): A Non-Toxic Plant Inhibitor for Controlling Corrosion in Historical Copper Artifacts

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

Abstract

In this article, a new non-toxic inhibitory solution extracted from Camellia Sinensis (green tea) and its efficiency in 0.5 M NaCl are investigated.

For this purpose, weight loss methods and polarization dynamics electrochemical methods are used. Also, the evaluation of patina changes in historical samples is performed. For this purpose, optical densitometry on patina, optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) are applied. The results show very good inhibitory property of this solution.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

Keywords: copper corrosion, non-toxic inhibitor, historical artifacts; *Camellia Sinensis* (Green tea)

* Assistant Professor, Conservation Faculty, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.
** Ph.D. Candidate and Lecturer, Conservation Faculty, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran.
*** Professor, Faculty of Material Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
**** Assistant Professor, Faculty of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.