

## بررسی تأثیر افزودنی زعفران در جلوگیری از خوردگی کاغذ به وسیلهٔ مرکب آهن-مازو

زهرا سلطانی<sup>۱\*</sup>، حمید فرهمند بروجنی<sup>۲</sup> و عباس عابد اصفهانی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشکده مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان.

۱- عضو هیئت علمی گروه مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، مربی، اصفهان.

۲- عضو هیئت علمی گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی خوراسگان، مربی، اصفهان.

\*نویسنده مسئول: E-mail: zahasoltany@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۱/۱۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۲۰

## چکیده

امروزه مشکلات مربوط به خوردگی کاغذ ناشی از مرکب آهن-مازو شناخته و روش‌هایی برای درمان نسخ قدیمی آسیب‌دیده به وسیله مرکب آهن-مازو یافت شده است، اما واضح است که این روش‌های درمانی برای نسخ قدیمی آسیب‌دیده و راهکاری برای مرکب‌های امروزی که احتمالاً در آینده آسیب‌هایی را بر روی کاغذ ایجاد خواهند کرد، پیشنهاد نشده است. از آنجا که کارهای پژوهشی صورت گرفته در این زمینه هنوز به درستی راهگشایی در این زمینه نبوده است؛ پس، پژوهش در این زمینه امری لازم و ضروری است. لذا در پژوهش حاضر تأثیر افزودنی زعفران بر روی مرکب سنتی با استفاده از مطالعات آزمایشگاهی صورت گرفت؛ با این هدف که دریابیم، عصاره زعفران چه تأثیری در بازدارندگی از خوردگی کاغذ به وسیله مرکب آهن-مازو دارد. سؤالاتی که در این پژوهش مطرح شد به این ترتیب است که: زعفران چه اثراتی بر روی مرکب خوشنویسی و کاغذ دارد؟ و بویژه مقدار افزودنی مذکور در جلوگیری از تخریب سلولز چه نقشی دارد؟ در این پژوهش پس از ساخت چهار نمونه مرکب مشکی با استفاده از رساله‌های کهن، پیرسازی تسریعی دما بر روی نمونه‌ها بر طبق استاندارد انجام شد. سپس با استفاده از دستگاه pH سنج و رنگ‌سنج، نمونه‌ها pH سنجی و رنگ‌سنجی شدند. در تکمیل آزمایش‌ها، برای بررسی تأثیر زعفران بر روی مرکب، طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) انجام شد. روش یافته‌اندوزی در این پژوهش؛ کتابخانه‌ای و آزمایشگاهی، اینترنتی و روش پژوهش توصیفی-تحلیلی است. نتایج نشان داد که افزودن زعفران به مرکب از خوردگی کاغذ ناشی از مرکب آهن-مازو در طول زمان جلوگیری می‌کند. به دلیل اینکه محلول زعفران به عنوان یک بافر عمل می‌کند و با بالا رفتن غلظت، اثر بافری آن افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: زعفران، طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، مرکب آهن-مازو.

## مقدمه

از جمله پژوهش‌هایی که در این زمینه شده‌اند عبارت است از: صمیم‌پور و همکاران (Samimpor et al., 2015) در مقاله‌ای اثبات کردند که عصاره زعفران قابلیت حفاظت از سلول‌ها را در مقابل اثرات مخرب اشعه گاما دارد. حسینی و همکاران (Hosseini et al., 2015) مطالعاتی در رابطه با تأثیر تجمع و افزایش ترکیبات فنولی در گیاه زعفران بر گل‌آوری و عملکرد زعفران انجام داده‌اند. هلال‌بیگی و همکاران (Helalbeyki et al., 2015) نیز در یک بررسی دریافتند که کشت و کار مداوم زعفران بر روی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مؤثر است. گیلانلی و کهیمان (Keheyan and Giulianelli, 2006) مطالعاتی بر روی شناسایی اجزای مرکب‌های تاریخی انجام دادند. در این بررسی ساختار شیمیایی اجزایی مثل صمغ عربی، زعفران و حنا به روش کروماتوگرافی<sup>۱</sup> آنالیز شد. دی‌فبر و همکاران (Bohloly Rizy., 2007) در مقاله‌ای دریافتند که سولفات آهن (II) مهمترین عامل در فرآیند خوردگی کاغذ ناشی از مرکب آهن-مازو است و غلظت‌های بیشتر سولفات آهن (II) سبب تشدید خوردگی می‌شود.

بودنار و همکاران (Budnaar et al., 2001) در مقاله‌ای چگونگی تخریب لکه‌های آهن موجود در مرکب آهن-مازو که بر روی کاغذ ایجاد شده را دریافت و درمان کردند. همچنین ترکیب مرکب و کاغذ و تغییرات عناصر آن طی درمان آبی توسط روش پیکسی<sup>۲</sup> را شناسایی کردند. روچون-کویل (Rouchon Quillet, 2004) با استفاده از آنالیزهای دستگاهی مثل کروماتوگرافی، طیف‌سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز دریافتند وقتی صمغ عربی به مرکب اضافه می‌شود، خوردگی و فرسایش سلولز به تأخیر می‌افتد؛ بدین‌صورت که صمغ، الیاف کاغذ را می‌پوشاند؛ بنابراین، انتشار اکسیژن یا آهن آزاد را محدود می‌کند. البته این تأثیر محافظ مدت زمانی معین تأثیر دارد، زیرا صمغ عربی به سولفات آهن بسیار حساس است. در ایران نیز (Khosravy Byzhaam, 2006) در رساله کارشناسی ارشد خود از آنالیز نمونه‌های مرکب مورد نظر به این نتیجه رسید

انسان از دیرباز برای انتقال مفاهیم و نوشتن از مرکب استفاده می‌کرده است. مرکب آهن-مازو اولین بار در قرن چهارم میلادی به کار گرفته شد (Carvalho, 2001). امروزه مطالعات انجام شده بر روی مرکب‌های نسخ قدیمی، نشان داده که در بسیاری موارد مرکب آهن-مازو باعث ایجاد لکه‌هایی بر روی کاغذ و در نهایت، تخریب کاغذ شده که این پدیده را اصطلاحاً خوردگی ناشی از مرکب آهن-مازو می‌نامند. منشأ اصلی مکانیزم مخرب مرکب آهن-مازو در نتیجه ترکیب پیچیده بوده که در اثر فرآیندهای مختلف حاصل شده است، اما ترکیب پیچیده مرکب‌ها و شرایط محل نگهداری بیشترین تأثیر را در این زمینه دارند (Bohloly Rizy., 2007)

راه‌های درمانی برای نسخ آسیب‌دیده به وسیله مرکب آهن-مازو به کار گرفته شده که تاحدی تأثیرگذار بوده‌اند، اما در مورد آسیب‌های مرکب‌های امروزی بر روی کاغذ که در آینده رخ خواهد داد، تحقیق شایان توجهی انجام نشده است. متأسفانه مرکب سازان امروزی نیز از روش‌های سنتی برای ساخت مرکب‌ها استفاده نمی‌کنند؛ همچنین استفاده فراوان مرکب سازان از مواد نامرغوب (دوده صنعتی، صمغ عربی نامناسب و ...) و عدم دقت لازم در فرآوری مرکب‌ها و یا شاید عدم آگاهی مرکب‌سازان معاصر از ترکیب مرکب‌های مرغوب قدیمی و در عمده‌ای از موارد سودجویی برخی، آثار ارزشمند خوشنویسان را که دیر یا زود جزء آثار موزه‌ای و ملی قرار می‌گیرد؛ در گذر زمان دچار آسیب‌های جدی مثل تخریب کاغذ می‌کند.

بنابراین، در مبحث آسیب‌شناسی و در بخش حفاظت پیشگیرانه، آثار خوشنویسی بااهمیت می‌باشد و حفاظت از این آثار ضروری‌ست؛ و از آنجا که مشاهده شده بسیاری از آثار دچار آسیب شده‌اند، پس، پژوهش در این زمینه امری لازم و ضروری است.

بازدارندگی از خوردگی کاغذ ناشی از مرکب آهن-مازو مشخص شود؛ در واقع پرسش این است که افزودنی زعفران در کیفیت مرکب تولیدی چه نقشی دارد؟ و آیا به کمک این افزودنی می‌توان مشکل خوردگی کاغذ ناشی از مرکب آهن-مازو را مرتفع کرد؟ مقدار افزودنی مذکور در جلوگیری از خوردگی کاغذ چه نقشی دارد؟

به این ترتیب که در این پژوهش ابتدا ساخت مرکب مشکی مطلوب با استفاده از رساله‌های کهن مدنظر قرار گرفته می‌شود؛ و با فرض اینکه حتی مقادیر ناچیزی از یک افزودنی مثل زعفران می‌تواند از خوردگی کاغذ به وسیله مرکب آهن-مازو جلوگیری کند، چهار نمونه مرکب مشکی ساخته می‌شود؛ سپس پیرسازی دما بر روی نمونه‌ها بر طبق استاندارد انجام می‌شود. در تکمیل آزمایش‌ها، برای بررسی تأثیر زعفران بر روی مرکب، طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز و طیف-سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) انجام و در آخر با منابع و اطلاعات موجود تحلیل و نتیجه‌گیری می‌شود.

#### تأثیر مرکب آهن-مازو بر کاغذ

کاغذ ماده‌ای سلولزی است و اصولاً ماده اولیه هر نوع کاغذ را سلولز تشکیل می‌دهد. ماده اولیه کاغذ و نحوه ساخته شدن آن نقش عمده و مهمی در چگونگی پایداری آن دارد (Sabet Jazary, 1376). مجموع سوراخ‌ها، درزها، شکاف‌ها و ترک‌های موجود در کاغذ را تخلخل می‌گویند (Klainer, 2009). تخلخل کاغذ قطعاً به مؤلفه‌های ساختاری که در طول ساخت کاغذ مشخص شده، مربوط است؛ مانند: وزن پایه، دانسیته و زبری سطح. تخلخل کاغذ، تراوایی و نفوذ گازها یا مایعات را مشخص می‌کند (Banik & Brückle, 2011). از مشخصات کاغذ این است که رطوبت را جذب کرده و نرم می‌شود (Sabet Jazary, 1997). هنگامی که یک قطره آب بر روی سطح کاغذ می‌نشیند، ممکن است دو مکانیزم خیس شدن و جذب رخ دهد. خیس شدن یک فعل و انفعال سطحی بین آب مایع و

که دو نمونه مرکب سیاه در نسخ به کار رفته است؛ یک نمونه عمدتاً از کربن (دوده) تشکیل شده و نوع دیگر، دارای عناصر میانی و سنگین است که در واقع این دسته از مرکب، همان مرکب مخصوص ایرانی است. همچنین ایشان در مقاله‌ای (Khosravy Byzhaam, 2006) پس از انجام آزمایش‌های لازم به این نتیجه رسیده که در نمونه‌های مورد آزمایش هم مرکب کربنی و هم مرکب خاص خوشنویسان ایرانی (ترکیب کربنی و مازویی) موجود است. همچنین در این پژوهش خوردگی به عنوان عمده‌ترین آسیب مرکب‌های حاوی ترکیبات آهن، مورد مذاقه بوده و چگونگی آسیب‌دیدگی و آسیب‌رسانی آن و روش‌های مختلف حفاظتی برای موارد آسیب‌دیده بررسی شده است. (Lamei Rashti et al., 2000) به این نتیجه رسیدند که مرکب‌های قدیمی حاوی مقدار گوگرد و آهن کمتری نسبت به مرکب‌های جدید هستند؛ در مقابل عناصر میانی مرکب‌های قدیمی بسیار بیشتر از مرکب‌های جدید است و نمونه کاغذهای قدیمی نسبت به نمونه کاغذهای جدید دارای ناخالصی‌های زیادتری هستند، به خصوص میزان گوگرد آن‌ها قابل توجه است. با این حال، پژوهش‌های انجام شده همه در رابطه با مرکب‌های قدیمی، آسیب‌های وارده بر آن‌ها و خوردگی کاغذ به وسیله مرکب آهن-مازو صورت گرفته است و در مواردی هم که ذکر شد تنها درمان نسخ آسیب دیده انجام شده و در رابطه با مرکب‌های آهن-مازوی امروزی که در آینده نه چندان دور باعث آسیب رساندن به کاغذ می‌شوند. پژوهشی انجام نشده است و این در حیطه حفاظت پیشگیرانه می‌گنجد. (Barkashly, 1998) نیز در پژوهشی ثابت کرد که محلول زعفران به عنوان یک بافر عمل می‌کند و قدرت اسیدی رنگ و محیط اطراف آن را که تأثیر مخرب روی کاغذ دارد، کنترل و محدود می‌کند. همان‌طور که در مینیاتورهای ایرانی که عمدتاً همراه با زنگار استفاده شده، تخریب کمتری را نسبت به مینیاتورهای هندی که زعفران به کار گرفته نشده، مشاهده می‌کنیم. آنچه در این پژوهش مورد کنکاش قرار می‌گیرد، این است که با بررسی‌های آزمایشگاهی تأثیر عصاره زعفران در

کاغذ جامد است. جذب، به نفوذ آب مایع به داخل ماتریس کاغذ پرمغذ بستگی دارد؛ زیرا نفوذ آب به داخل کاغذ نیاز به خیس شدن دیواره‌های منافذ درونی کاغذ را دارد. در واقع خیس شدن شرط لازم برای جذب آب مایع به داخل ماتریس کاغذ است (Banik & Brückle, 2011). ماهیت شیمیایی کاغذ چنان است که در اثر عوامل محیطی ممکن است اسیدی شود یکی از مشکلات کاغذهای جدید یعنی کاغذهای قرن هجدهم به بعد این است؛ هیدرولیز سلولز سریع‌تر و با سرعت بیشتری صورت می‌گیرد (Sabet Jazary, 1997). زمانی که مرکب مایع بر روی کاغذ قرار می‌گیرد، با تبخیر تدریجی، تغییراتی نه تنها در رنگ، بلکه در آهن و مازوی موجود در مرکب ایجاد می‌شود (Carvalho, 2001). در حقیقت، مرکب‌های آهن-مازو می‌تواند به سرعت از سیاه به قهوه‌ای زنگ زده تغییر کند، به خصوص وقتی که آنها در معرض نور و رطوبت قرار می‌گیرند. همچنین بافت‌های کاغذ را صدمه می‌زنند (Stratis and Salvesen, 2002). تنوع زیاد دستورالعمل‌های مختلف و تنوع ترکیبات مواد طبیعی خام منجر به تخریب قابل تشخیص اجزای گوناگون مرکب می‌شود؛ اجزایی که باعث تغییر رنگ اولیه مرکب یا خوردگی کاغذ در تماس با مرکب آهن-مازو در دراز مدت می‌شود (Mert, 2008). در حقیقت، مرکب‌های آهن-مازو می‌تواند به سرعت از سیاه به قهوه‌ای زنگ زده تغییر کند، به خصوص وقتی که آنها در معرض نور و رطوبت قرار می‌گیرند. همچنین بافت‌های کاغذ را صدمه می‌زنند (Stratis and Salvesen, 2002). مرکب‌های آهن-مازوی قدیمی شامل ترکیبات مختلف هستند ولی به هر حال اجزای اصلی عبارتند از: سولفات آهن (II) و عصاره مازو. این عصاره شامل جوهر مازو است به طوری که با یون‌های آهن (III) ترکیب واقعی مرکب را می‌سازند. یون‌های آهن (III) با اکسیداسیون یون‌های آهن (II) موجود در هوا تشکیل می‌شوند. به هر حال، مقایسه دستورالعمل ساخت مرکب‌های قدیمی نشان می‌دهد که بیشتر این مرکب‌ها شامل

مقدار زیادی از سولفات آهن (II) بوده‌اند (Bohloly Rizy, 2007). سولفات آهن (II) به عنوان منبع آهن بارها استفاده شده است و وقتی که پلی‌فنل با آهن واکنش می‌دهد، اسید سولفوریک تولید می‌کند (Stratis and Salvesen, 2002). اسیدها هیدرولیز سلولز را تسریع می‌کنند و در بعضی موارد ممکن است اکسیداسیون و هیدرولیز اسیدی تسریع شده همزمان بر روی کاغذ رخ دهد (Stratis and Salvesen, 2002). همه فلزات تنزل لایه‌های سلولزی را تسریع نمی‌کنند در واقع ترکیبات سدیم و منیزیم سابقه خوبی در آهن همچنین می‌تواند به Fe(II) به وسیله پراکسید هیدروژن کاهش پیدا کند. تثبیت و پایاسازی دارند. دو فلزی که بارها به عنوان عامل تنزل ذکر شده‌اند، آهن و مس هستند. این فلزات عموماً مسبب اکسیداسیون فلزی شناخته شده اند و چگونگی اکسیداسیون آنها متغیر است. مس و آهن می‌توانند به صورت Cu(I), Cu(II), Fe (II) و Fe(III) در بیابند. توانایی این فلزات در انتقال از حالت اولیه اکسیداسیون به حالت دیگر به آنها ظرفیتی برای آغاز کردن اکسیداسیون با پذیرش یا اهداء یک الکترون با بار منفی می‌دهد (Stratis and Salvesen, 2002). اکسیداسیون تسریع شده فلزات گاهی نشان از «شیمی فنتون» است. آهن (II) با پراکسید هیدروژن واکنش می‌دهد که یک رادیکال = بنیان هیدروکسیل می‌دهد.

نمک‌های مس هم به همین طریق عکس‌العمل نشان می‌دهند (Stratis and Salvesen, 2002). تنها حضور آهن یا مس در رنگدانه برای ایجاد بی ثباتی کافی نیست بلکه راه ورود به لیف کاغذ هم مهم است. چنان چه محیط شیمیایی، pH، حضور دیگر یون‌های فلزی، مقدار آب به طور وسیع برای ایجاد واکنش تأثیر می‌گذارد (Stratis and Salvesen, 2002). بر طبق مدل زیر برش عرضی از کاغذ حاوی مرکب آهن - مازو مراحل خوردگی کاغذ تحت تأثیر مرکب را در طی روند پیرسازی نشان داده است.

۱- مرکب قبل از خوردگی.

1- None degraded.

۲- کاغذ در اطراف مرکب سبز نورانی می‌شود، ناحیه شفاف در کاغذ توسعه پیدا می‌کند.

2- Paper starts to fluoresce greenish around the ink, the fluorescing area extends to the paper.

۳- سبز نورانی متمایل به رنگ زرد می‌شود، در روشنی روز این ناحیه قهوه‌ای روشن به نظر می‌آید.

3- The colour of the greenish fluorescing turns to a yellow hue, in daylight this area appears light brown.

۴- در روشنی روز به قهوه‌ای روشن تغییر رنگ می‌دهد، در زیر UV هاله‌های نورانی قابل مشاهده است.

4- In daylight, the verso discoloured to a light brown tone, under UV still fluorescing halos are visible.

۵- هاله نورانی نیست، رنگ قهوه‌ای روشن به قهوه‌ای تیره تشدید می‌شود.

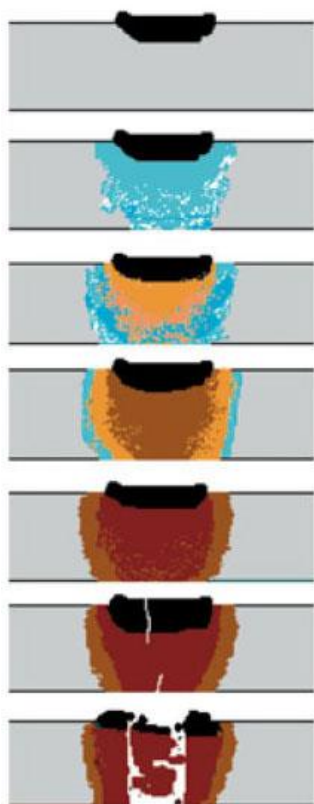
5- No fluorescence, the light brown tone on the verso intensifies to a dark brown.

۶- سطح مرکب وقتی که لمس می‌شود ترک می‌خورد.

6- Ink line cracks when touched.

۷- خوردگی شدید کاغذ.

8- Intense corrosion of paper.



شکل ۱. فرآیند خوردگی کاغذ تحت تأثیر مرکب در طی روند پیرسازی مرکب آهن-مازو (Mert, 2008).

Figure 1. Process of corrosion of ageing affected as iron- gall inked paper (Mert, 2008).

آن‌ها نیز ناشی می‌شود. در طول گذر زمان، آن‌ها رطوبت را جذب می‌کنند که تجزیه را تسریع می‌کند و زایل شدن تدریجی رنگ سیاه اولیه و براق مرکب را سبب می‌شود و در نهایت به رنگ آهن اکسید شده در می‌آید. با گذر زمان ذره‌ها (آنچه که با مواد صمغی بر روی کاغذ منعقد شده) شروع به تجزیه تغییر می‌کند و رنگ مرکب از سیاهی به قهوه‌ای زنگ آهن می‌گراید (شکل ۱) (Carvalho, 2007).

### مواد و روش‌ها

بسیاری از طراحی‌ها و نسخ خطی حاوی این مرکب علامت‌هایی از خوردگی شدید را نشان می‌دهند که در بدترین حالت در محلی که جوهر است کاغذ ترک بر می‌دارد و حتی ممکن است خرد شود، به طور هم زمان رنگ سیاه مرکب به قهوه‌ای تغییر می‌کند همچنین نواحی مجاور هم بی رنگ می‌شود. عمل خوردگی مرکب آهن-مازو بسته به نسبت گالتانیک اسید و سولفات آهن تغییر می‌کند (Stratis and Salvesen, 2002). تغییرات رنگ که در نوشته‌های کاغذهای قدیمی مشاهده می‌شود نه تنها از ترکیب‌های ناقص اجزاء مرکب بلکه از صمغ‌های گیاهی استفاده شده در آماده سازی

در ساخت مرکب برای تهیه دوده بر طبق روش‌های سنتی، ابتدا مقداری روغن بزرک فراهم و در محفظه چراغ الکلی ریخته شد؛ پس از روشن کردن فتیله، یک ظرف سفالی که قبلاً استفاده نشده بود (آب ندیده)، بر روی شعله گذاشته تا دوده در آن جمع شود. دوده لایه لایه بر دیواره ظرف می‌نشیند. پس از سوختن روغن، دوده، به آرامی از دیواره ظرف برداشته شد. البته قابل ذکر است که دوده سیاه دوده‌ای است که «سوخته خاک رنگ» نباشد و این وقتی حاصل می‌شود که موقع سوختن، فتیله آرام بسوزد و اگر فتیله سریع بسوزد دوده خاکستری رنگ می‌شود. پس از تهیه دوده، برای از بین بردن چربی دوده؛ آن را در یک ظرف سفالی ریخته و به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره گذاشته تا چربی دوده کاملاً از بین برود.

پس از آن، ۲۰ گرم مازوی خرد شده در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر جوشانده و به مدت سه شبانه روز به صورت روباز در مجاورت هوا گذاشته شد تا عصاره آن خارج و اسید گالیک کافی به دست آید. سپس بر روی حرارت ملایم گذاشته تا تخمیر سریع‌تر صورت بگیرد و پرده‌ای که بر روی آن بسته می‌شود، برداشته تا زمانی که دیگر این پرده بسته نشود؛ زیرا این پرده از لطافت مرکب می‌کاهد. پرده‌ای که بر روی مازو می‌بندد را اصطلاحاً «کلاش» گفته می‌شود (Khoshmardan, 2003). پس از آنکه این پرده، دیگر بر روی مازو بسته نشد و زمانی که عصاره مازو بر روی کاغذ پخش نشد مازو به قوام لازم رسیده است. قبل از افزودن زاج به مرکب آن را به مدت یک ساعت در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره گذاشته تا از خاصیت اسیدی آن کاسته شود. این درجه حرارت پس از امتحان کردن زاج حرارت دیده در دماهای مختلف و قابلیت ترکیب آن با اسید گالیک (واکنش بین جوهر مازو و نمک فلزی که باعث تولید رنگ سیاه می‌شود) به دست آمد. قابل ذکر است که اگر زاج بیش از اندازه حرارت ببیند و به اصطلاح سوخته شود توانایی واکنش با اسید گالیک را از دست می‌دهد.

در بیشتر دستورالعمل‌های ساخت مرکب از صمغ عربی در جای بست استفاده شده است. برای استفاده از صمغ عربی در مرکب بر طبق دستورالعمل مورد نظر ابتدا ۳۰ گرم صمغ عربی در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر جوشانده، ریخته تا کاملاً حل شود و به غلظت عسل درآید. برای بدست آوردن عصاره، ۱-۵ گرم زعفران در هاون ساییده و در ۱۵ میلی‌لیتر آب مقطر جوشانده و بر روی حرارت غیرمستقیم گذاشته شد تا عصاره آن کامل بیرون آید و تفاله‌های سفید در ته ظرف باقی بماند. پس از آن، محلول به وسیله پارچه نازکی صاف شد. از آنجا که آب‌های سنگین نظیر آب اصفهان و یزد باعث رسوب زاج می‌گردد و قدرت دندان را کاهش می‌دهد (Vakili, 2003) برای ساخت نمونه‌ها از آب مقطر ۲۰ دقیقه جوشیده استفاده شد تا شرایط برای رشد عوامل بیولوژیکی در مرکب به حداقل برسد.

### روش ساخت مرکب

برای ساخت نمونه‌ها از دستور ساخت مرکبی استفاده شد که **میر علی هروی** در رساله "مداد الخطوط" دستور ساخت آن را به **میر علی تبریزی** منسوب کرده است. وی در توصیف این مرکب چنین می‌گوید «در میان خطاطان و خوشنویسان تا حال همچون مدادی پیدا نگشته و در قدر و قیمت مانند طلای احمر است». علت انتخاب این دستورالعمل جامع بودن از لحاظ مواد به کارگرفته شده در آن است.

دستور آن بدین شرح است: ۱۰ درم<sup>۳</sup> دوده + ۱۰ درم زاج قبرسی + ۵ درم مازو + ۱۵ درم برگ مورد، حنا و وسمه (از هر کدام ۵ درم) + ۰/۵ درم نوشادر کانی + ۳۵ درم صمغ عربی + ۱ درم زعفران + ۱ درم نبات مصری + نمک.

ابتدا هفت من آب را در دیگ سنگی می‌جوشانند تا سه من ونیم از آن بماند سپس مازو، زاج، صمغ و برگ حنا، هر کدام را در ظرفی جداگانه می‌گذارند و بر روی هر کدام آن قدر آب

عرض سه سانتی‌متر بر روی کاغذ گلاسه (که بیشتر مورد استفاده خوشنویسان معاصر است) ایجاد شد. در زمان گذاشتن نمونه‌ها بر روی کاغذ سعی شد نمونه‌ها با فشار یکسان بر روی کاغذ گذاشته شود؛ تا مرکب یکسان و یکنواخت بر روی کاغذ قرار گیرد و هیچ‌گونه انباشتگی از مرکب بر روی کاغذ به‌وجود نیاید. پس از نمونه‌سازی برای مشاهده تأثیرات طولانی مدت مرکب بر روی کاغذ، پیرسازی تسریعی توسط دمای بالا انجام شد. بر طبق استاندارد TS 4839 ISO 5630-1 نمونه‌ها به مدت ۲۴ روز در دمای  $2 \pm 10.5$  درجه سانتی‌گراد در گرمای خشک آون گذاشته شد. به منظور بررسی اثرات پیرسازی بر روی نمونه‌های مورد آزمایش، نمونه‌ها قبل و بعد از پیرسازی، pHسنجی شد.

به منظور بررسی تغییرات رنگی نمونه‌ها از "رنگ سنج" مدل Color @Alpha-Salutron@Messtechnik GmbH آلمان استفاده شد. تغییرات رنگی می‌تواند به وسیله سیستم CIE<sup>1</sup> محاسبه شود. در این سیستم درخشش، \*L: کمیّت سنجش مقدار مجموع انعکاس طیفی خورشیدی نسبت به سطح سفید خالص، \*a: مقیاسی از مقدار قرمز-سبز و \*b: مقدار زرد-آبی می‌باشد. اختلاف مجموع رنگ،  $\Delta E^*$ ، بر طبق معادله زیر محاسبه شده است که در آن،  $\Delta L^* = L_2 - L_1$ ؛  $\Delta a^* = a_2 - a_1$ ؛  $\Delta b^* = b_2 - b_1$

می‌ریزند تا کاملاً زیر آب قرار بگیرد. پیش از آنکه مازو را در آب بریزند آن را خرد می‌کنند به طوری که هر کدام چند تکه شود. چربی دوده را می‌گیرند. سپس آن را همراه با نوشادر در هاون ریخته و صمغ حل شده را به آن اضافه می‌کنند تا مثل خمیر شود و شروع به کوبیدن فراوان می‌کنند. آب مازو، زاج و آب برگ حنا و مورد را پس از صاف کردن با یکدیگر مخلوط کرده و در دیگ با حرارت ملایم می‌جوشانند و امتحان می‌کنند هر موقع که نوشته از طرف دیگر کاغذ نشر نکرد آن را از دیگ بیرون آورده و درهاون می‌کوبند تا «تمام شود». سپس آب زعفران و نبات مصری را در آب جوشیده حل می‌کنند و سپس صاف کرده و درهاون ریخته و صلایه می‌کنند (باید توجه داشت که هر چه بیشتر صلایه شود بهتر است) تا آماده شود. سپس از هاون بیرون آورده و با پارچه حریر آن را صاف کرده و در ظرف چینی یا شیشه‌ای می‌ریزند. در آخر می‌توان اندکی نمک هم به آن اضافه کرد.

### نمونه‌سازی

برای ساخت مرکب مشکی مقادیر مورد نظر تبدیل به گرم شد و پس از تقسیم آن‌ها به مقیاس کوچک تر شروع به ساخت نمونه‌ها شد. ابتدا ۱۵ گرم دوده را با ۷۲/۶ میلی لیتر (معادل ۵۲/۵ گرم) صمغ درهاون کوبیده تا کاملاً صمغ با دوده آغشته شود و به اصطلاح «دوده کشته شود». پس از آن، ۱/۵ گرم زاج، به ۱۰ میلی لیتر (معادل ۷/۵ گرم) مازو اضافه شد. بررسی‌ها نشان داده حتی کوچکترین تغییرات در ساختار شیمیایی مرکب درجه بزرگی از خوردگی مواد را نتیجه می‌دهد (Mert, 2008). در نهایت مازویی که به آن زاج اضافه شده را به مخلوط قبلی افزوده و دوباره مخلوط ساییده شد. این مرکب، نمونه شاهد قرار گرفت و بقیه مرکب‌ها با اضافه کردن افزودنی زعفران به آن، با غلظت‌های مختلف از آنجا که نقطه، واحد اندازه‌گیری و سنجش در هنر خوشنویسی است. بنابراین، هر نمونه به صورت نقطه‌ای با استفاده از قلم کتیبه به

شده (۲)

$$E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \Delta$$

$b_2 - b_1$ ؛ تفاضل‌های محاسبه شده برای نمونه‌های پیرسازی و نمونه‌های پیرسازی شده (۲) و نمونه‌های قبل از پیرسازی (۱) هستند (Mert, 2008).

جدول ۱. اجزاء مرکب‌ها در گروه (a).

Table 1. Compositions of inks in group (a).

نمونه Sample	دوده Carbon black (g)	صمغ عربی ۳۰٪ 20 Gum arabic % (ml)	زاج vitriol (g)	مازو ۲۰٪ % 20 Gall (ml)	زعفران Saffron (g)	زعفران ۱۰٪ 10 % Saffron (ml)
a <sub>1</sub> (شاهد) (Control)	15	72.60	1.50	10	-	-
a <sub>2</sub>	15	72.60	1.50	10	1.2	10
a <sub>3</sub>	15	72.60	1.50	10	1.5	20
a <sub>4</sub>	15	72.60	1.50	10	2.1	35

## نتایج و بحث

و کروستین<sup>۵</sup> و ترکیبات نیتروژنی در ساختار شیمیایی زعفران می‌تواند عوامل پایداری بالای آن در مقابل تغییرات pH باشد (Mert, 2008). اسید دی- کربوکسیلیک اشباع نشده دارای ۱۶ اتم کربن در زنجیره اصلی می‌باشد. تمامی اتم کربن‌ها و اکسیژن کربونیل‌ها دارای  $Sp^2$ -hybridization می‌باشند که دارای سیستم Conjugated و از انرژی رزنانس بسیار استوار برخوردارند (Barkashly, 1997). پس از اندازه‌گیری میزان pH هر کدام از نمونه‌ها، برای بررسی تأثیر اجزاء مرکب بر روی کاغذ از دستگاه "رنگ‌سنج" استفاده شد. به این ترتیب که قبل و بعد از پیرسازی شش نقطه از هر نمونه رنگ‌سنجی شد. قابل ذکر است که مقادیر نهایی حاصل میانگینی از شش بار اندازه‌گیری است که نتایج آن در جدول ۳ گزارش شده است.

پس از پیرسازی pH هر نمونه اندازه‌گیری و تغییرات pH هر نمونه محاسبه شد؛ که نتایج آن در جدول ۲ گزارش شده است. لازم به ذکر است مقادیر نهایی حاصل میانگینی از سه بار اندازه‌گیری است. مشاهده می‌شود که نمونه‌های مرکب با زعفران، مقدار pH بالاتری نسبت به نمونه شاهد دارند. هنگامی که pH افزایش پیدا می‌کند، آلدئیدها در ساختار شیمیایی زعفران مانند سافرانال، می‌تواند یون‌های  $Fe^{3+}$  را به یون‌های  $Fe^{2+}$  کاهش دهد و کمپلکس تجزیه می‌شود و کمپلکس‌های جدیدی شکل می‌گیرد (Mert, 2008). حضور زعفران در مرکب آهن-مازومی تواند سیکل تشکیل کمپلکس بین آهن و اسید گالیک را منطبق با pH محیط افزایش دهد (Mert, 2008). زعفران در یک محدوده وسیع در مقابل بی‌ثباتی‌های pH می‌تواند مقاومت کند. وجود دی-کربوکسیلیک‌اسید<sup>۱</sup> و استرها<sup>۲</sup> (کروسین<sup>۳</sup>، استرهای کارتنوئید<sup>۴</sup>

3 -Crocic  
4 -Caretinoid esters  
5 -Crocetin

1 -Dicarboxylic acid  
2 -Esters



جدول ۲. مقدار pH نمونه‌ها، قبل و بعد از پیرسازی حرارتی.

Table 2. pH value of samples before and after thermal aging.

Sample	pH*	pH <sub>1</sub>	pH <sub>2</sub>	pHΔ
a <sub>1</sub>	6.58	6.87	6.81	0.06
a <sub>2</sub>	6.68	7.15	7.10	0.05
a <sub>3</sub>	6.73	7.21	7.17	0.04
a <sub>4</sub>	6.85	7.36	7.34	0.03

pH\*: مقدار pH مرکب مایع؛ pH<sub>1</sub>: مقدار pH مرکب قبل از پیرسازی؛ pH<sub>2</sub>: مقدار pH مرکب بعد از پیرسازی؛ pHΔ: مقدار اختلاف pH<sub>2</sub> و pH<sub>1</sub>  
 pH\*: pH value of liquid ink; pH<sub>1</sub>: pH value of ink before aging; pH<sub>2</sub>: pH value of ink after aging; ΔpH: difference value of pH<sub>1</sub> and pH<sub>2</sub>

جدول ۳. نتایج مقادیر L\*a\*b\* گروه (a) قبل و بعد از پیرسازی حرارتی.

Table 3. Results of the L\* a\* b\* values of the samples before and after thermal aging.

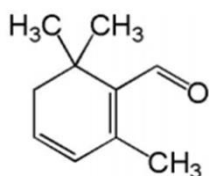
Sample	L <sub>1</sub> *	a <sub>1</sub> *	b <sub>1</sub> *	L <sub>2</sub> *	a <sub>2</sub> *	b <sub>2</sub> *	EΔ
a <sub>1</sub>	17.9	2.0	2.9	20.2	0.8	5.1	3.40
a <sub>2</sub>	20.8	0.4	1.7	20.6	1.6	3.9	2.97
a <sub>3</sub>	20.8	0.4	1.7	18.4	0.8	1.6	2.68
a <sub>4</sub>	18.4	0.8	1.6	19.2	0.1	0.9	1.27

L<sub>1</sub>\*: مقدار روشنایی قبل از پیرسازی؛ a<sub>1</sub>\*: مقدار محور قرمز-سبز قبل از پیرسازی؛ b<sub>1</sub>\*: مقدار محور زرد-آبی قبل از پیرسازی؛ L<sub>2</sub>\*: مقدار روشنایی بعد از پیرسازی؛  
 a<sub>2</sub>\*: مقدار محور قرمز-سبز بعد از پیرسازی؛ b<sub>2</sub>\*: مقدار محور زرد-آبی بعد از پیرسازی؛ EΔ: جمع کلی تغییرات بعد از پیرسازی

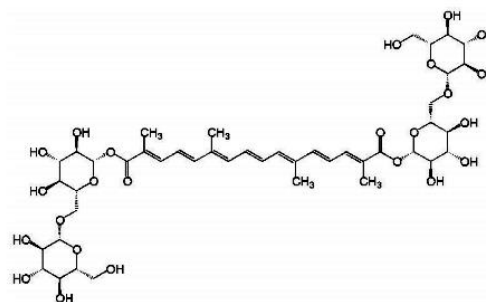
L<sub>1</sub>\*: Lightness value before aging; a<sub>1</sub>\*: Value for red-green axis before aging; b<sub>1</sub>\*: Value for yellow-blue axis before aging;  
 L<sub>2</sub>\*: Lightness value after aging; a<sub>2</sub>\*: Value for red-green axis after aging; b<sub>2</sub>\*: Value for yellow-blue axis after aging; ΔE:  
 Total color change after aging.

طور که در مینیاتورهای ایرانی که، عمدتاً همراه با زنگار استفاده شده، تخریب کمتری را نسبت به مینیاتورهای هندی که زعفران به کار گرفته نشده، مشاهده می‌کنیم. بافر یا تامپون این قابلیت را دارد که در محیط اسیدی یا بازی درجه pH خود را ثابت نگه دارد. ترکیبات فرار زعفران (سافرانال، ایزوفرون، و انواع کینون‌ها) باعث ایجاد یک طیف وسیعی از بافرهای مقاوم می‌شود و در حالی که طیف بافرهای معمول مقاوم در محدوده PKa±1 می‌باشد.

چنان‌که مشاهده می‌شود، نمونه‌های حاوی عصاره زعفران مقدار EΔ کمتری نسبت به نمونه شاهد دارند. نمونه (a<sub>4</sub>) کمترین مقدار EΔ را در بین نمونه‌ها دارد و این نشان از این است که این نمونه کمترین تغییرات را در برابر حرارت داشته است. این نمونه شامل بالاترین مقدار زعفران در بین نمونه‌های حاوی زعفران است. قابل ذکر است محلول زعفران به عنوان یک بافر عمل می‌کند و با بالا رفتن غلظت، اثر بافری آن افزایش می‌یابد و قدرت اسیدی مرکب و محیط اطراف آن را که تأثیر مخرب روی کاغذ دارد کنترل و محدود می‌کند همان



شکل ۲. ساختار سافرانال (Mert, 2008).  
Figure 2. Structure of Safranal (Mert, 2008).

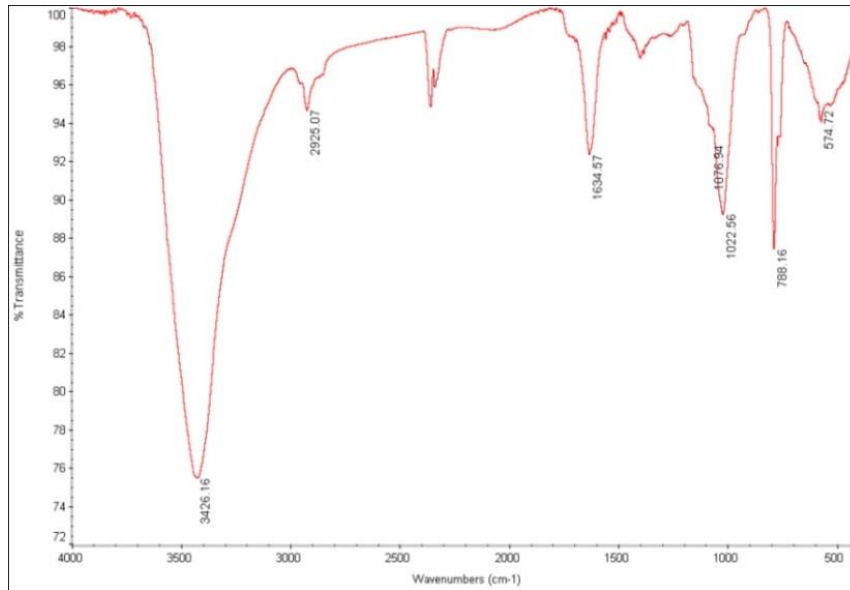


شکل ۱. ساختار کروسین (Mert, 2008).  
Figure 1. Structure of Crocin (Mert, 2008)

### طیف‌سنجی تبدیل فوریه - مادون قرمز

برای به دست آوردن اطلاعات بیشتر از نمونه شاهد (a<sub>1</sub>) و نمونه (a<sub>4</sub>) که حاوی بیشترین مقدار زعفران بود بعد از پیرسازی طیف *FT-IR* گرفته شد. اساس کار طیف‌سنجی تبدیل فوریه - مادون قرمز بررسی نتیجه حاصل از برخورد امواج مادون قرمز بر روی مواد بوده که به صورت یک طیف یا گراف بر حسب میزان جذب با عبور امواج در طول موج‌های مختلف رسم شده است. اثر پرتوهای مادون قرمز بر روی مواد به صورت تغییر ارتعاشات مولکولی یا پیوند بین اتم‌های آنهاست. هر کدام از این پیوندها طول موج خاصی از امواج مادون قرمز را برای ارتعاش جذب می‌کنند، بنابراین، طول موج‌های مختلف جذب شده هر ماده‌ای به وسیله دستگاه آشکارساز، آشکار و پس از پردازش و تبدیل به پالس‌های الکتریکی به صورت طیف‌های IR رسم می‌شوند (Hadian Dehkordi, 2007).

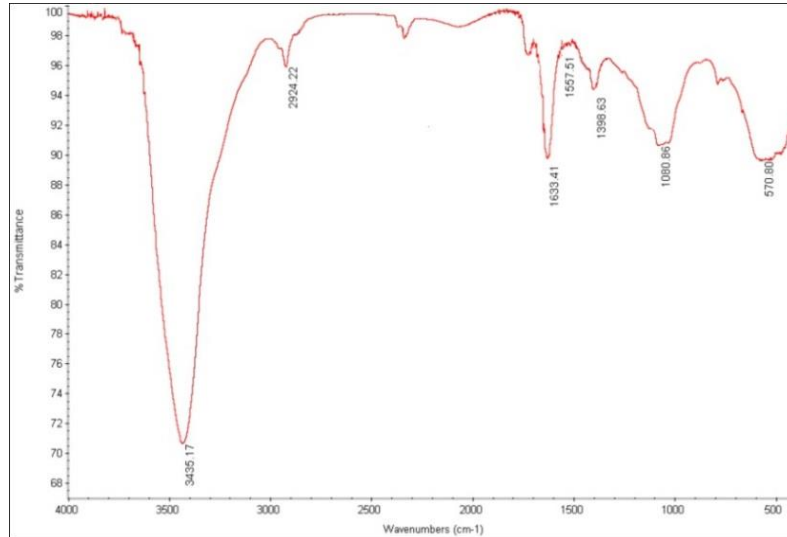
زعفران از مواد و ترکیبات پیچیده‌ای با طیف وسیعی از PKa تشکیل شده است. تمامی اسیدهای دی‌کربوکسیلیک، دارای دو PKa و تمامی اسیدهای تری‌کربوکسیلیک دارای سه PKa می‌باشند. اسیدهای آمینه که در زعفران موجود است دارای PKaهای مختلف می‌باشند (Barkashly, 1997). علاوه بر تأثیر بافری آن، زعفران عایق نور است. بنابراین، می‌تواند از تغییر رنگ حاصل از نور در نمونه‌ها جلوگیری کند. در نهایت می‌توان گفت زعفران از تخریب سلولز به وسیله مرکب آهن-مازو جلوگیری می‌کند (Mert, 2008). تصاویر نمونه‌های مورد آزمایش را قبل و بعد از پیرسازی حرارتی در پیوست می‌توانید مشاهده کنید.



شکل ۳. طیف FT-IR مربوط به نمونه (a<sub>1</sub>) بعد از پیرسازی.

Figure 3. FT-IR spectra of the sample (a<sub>1</sub>) after aging.

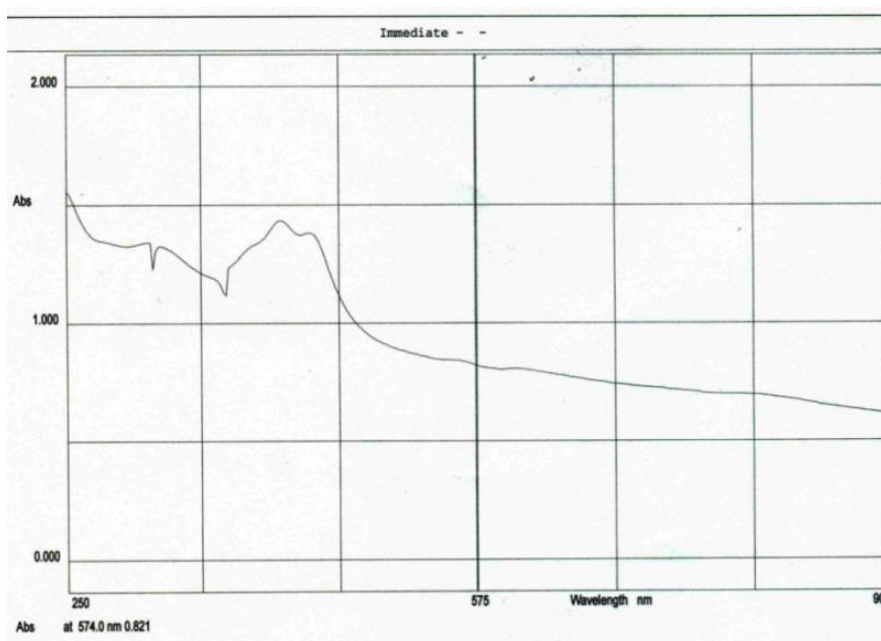
باند های عبوری در ناحیه  $1000-1050\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  
 اتصالات C-O،  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات C=C  
 (کششی)،  $2800-2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات C-H  
 $3400-3600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات O-H است.



شکل ۴. طیف FT-IR مربوط به نمونه (a<sub>4</sub>) بعد از پیرسازی.

Figure 4. FT-IR spectra of the sample (a<sub>4</sub>) after aging.

باند های عبوری در ناحیه  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  
 اتصالات C-O،  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات C=C  
 (کششی)،  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات C=O،  
 $2800-2900\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اتصالات C-H،  $3400-3600\text{ cm}^{-1}$   
 مربوط به اتصالات O-H است. تغییرات در امواج می تواند ناشی  
 از نقش بافری زعفران در مرکب باشد.



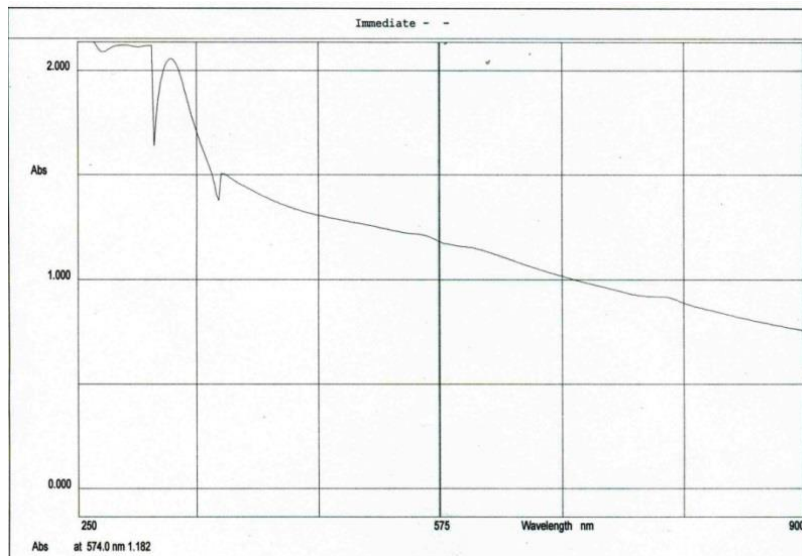
شکل ۵. طیف (Uv-Vis) مربوط به نمونه (a<sub>1</sub>).

Figure 5. The spectrum (Uv-Vis) of the sample (a<sub>1</sub>).

#### طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (Uv-Vis)

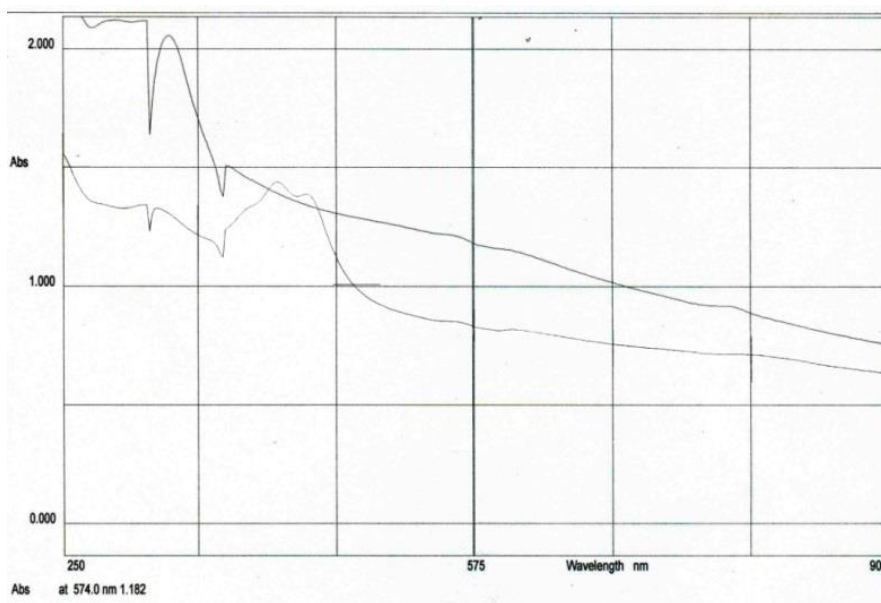
کیفی ترکیبات است. بدین منظور از نمونه (a<sub>1</sub>) به عنوان نمونه شاهد و (a<sub>4</sub>) که حاوی بیشترین مقدار عصاره زعفران بود آنالیز مورد نظر به عمل آمد که در شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان طیف حاصل از آن را مشاهده کرد.

در ادامه برای بررسی تأثیر نقش بافری زعفران در مرکب و در نهایت، تأثیر آن بر روی کاغذ، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (Uv-Vis) انجام شد. طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (Uv-Vis) وسیله‌ای مؤثر برای بررسی خواص و آنالیز



شکل ۶. طیف (Uv-Vis) مربوط به نمونه (a4).

Figure 6. The spectrum (Uv-Vis) of the sample (a4).



شکل ۷. مقایسه طیف (Uv-Vis) نمونه (a1) و نمونه (a4).

Figure 7. Comparison of the spectrum (Uv-Vis) sample (a1) and sample (a4).

محیط افزایش پیدا می‌کند و سبب افزایش در بیشترین مقدار جذب می‌شود.

نتیجه‌گیری

تغییر در  $A_{max}$  می‌تواند ناشی از نقش بافری زعفران باشد و این می‌تواند از فزونی میزان کمپلکس‌های شکل گرفته بین آهن و اسید گالیک باشد. با افزودن زعفران به مرکب، pH

نکته قابل توجه این است که در بیشتر دستورالعمل‌های ساخت مرکب سنتی ایرانی افزودنی زعفران ذکر شده و این نشان می‌دهد که مرکب‌ساز ایرانی هر ماده را برای منظوری خاص به کار می‌برده است؛ در واقع، شناخت کافی از هر ماده داشته و آگاهانه از آن استفاده می‌کرده است؛ و این نشان از تسلط و تبحر مرکب‌ساز ایرانی در فن مرکب‌سازی بوده است. البته تأثیرات هر کدام از این افزودنی‌ها بر بهبود کیفیت مرکب، پژوهشی جداگانه را می‌طلبد.

### پی‌نوشت

۱- کروماتوگرافی یکی از متداول‌ترین و مهمترین روش‌های جداسازی مواد است. این روش جدا کردن اجزای مخلوط به وسیله دو فاز مجاور هم که یکی ساکن و دیگری متحرک است انجام می‌شود (Hadian Dehkordi, 2007).

۲- آنالیز عنصری به روش پیکسی یا «میکروسکوپ روبشی پروتون» یکی از روش‌های متداول در آنالیز عنصری مواد است که در پژوهش‌های باستان‌شناسی و آنالیز اسناد و مدارک قدیمی کاربرد دارد (Lamei Rashti, 2007).

۳- درم: واحد وزنی معادل یک پنجم سیر و مساوی ۱۵ گرم یا ۶ دانگ است (Dehkoda, 2007).

در رساله‌های خوشنویسی بیان شده که مرکب‌های مشکی، یا مخلوطی از یک رنگینه سیاه حاصل از ترکیب نمک‌های فلزی با تانن‌ها، رنگدانه دوده و صمغ و یا مخلوطی از یک رنگینه سیاه حاصل از ترکیب نمک‌های فلزی با پلی-فنل‌های گیاهی (عموماً مقدار فراوان) همراه با صمغ هستند، اما آنچه مسلم است مرکب‌های حاوی مقادیر فراوان جوهر مازو به دلیل میزان آهن فراوان و عمق نفوذ در کاغذ، در حضور نور و رطوبت بسیار خطرناک بوده و فزونی آهن باعث تغییر رنگ مرکب و در نهایت، تخریب تکیه گاه می‌شود و سریع‌تر کاغذ را دچار خوردگی می‌کند. البته علاوه بر ماده رنگی و بست، افزودنی‌های دیگری برای اهداف متفاوت (از جمله بهبود کیفیت مرکب) استفاده می‌کرده‌اند. این افزودنی‌ها متنوع بوده که هر کدام خواص متفاوتی داشته است و در این پژوهش پس از انجام بررسی‌ها و آزمایش‌های لازم روشن شد که افزودن عصاره زعفران به مرکب، به دلیل خاصیت بافری از تخریب سلولز جلوگیری می‌کند؛ بدین ترتیب که مرکب را در pH خنثی نگه می‌دارد. به شکلی که حتی مقدار ناچیزی از افزودنی زعفران در کیفیت نهایی مرکب نقشی به غایت فراتر از آنچه پنداشته می‌شود، مؤثر ایفاء می‌کند و با افزایش غلظت، اثر بافری آن افزایش می‌یابد. علاوه بر این، زعفران بر ویژگی‌های فیزیکی مرکب بی‌تأثیر نمی‌باشد؛ زعفران علاوه بر بازدارندگی از خوردگی، باعث درخشش مرکب می‌شده است.

### منابع

Banik, G., Brückle, I., 2011. Paper and Water: A Guide for Conservators, Elsevier Ltd, London.  
Barkashly, M., 1997. Proceedings of the First Conference on the Protection of Cultural-Historical Monuments of the Fourth to the Eighth of March 1996, University of Arts and the Institute for conservation and restoration of cultural monuments, Tehran. 256 pp. [In Persian]  
Barkashly, M., 1998. Discovery of saffron effect in undestroyed verdigris that are used in Iranian

Miniature, Honarnamh, No. 1, 22-25. Retrieved March 4, 2012. from <http://www.magiran.com>. [In Persian]  
Berrie, B.H., 2007. Artists Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, vol. 4, Archetype Publications Ltd, London.  
Bodnar, M., Vodopivec, J., Andrea Mando, P., Lu Carelli, C.G., and Sygnorini, O., 2004. Review and distribution of chemical elements iron-gall ink written by Pixe method, Bidar, L., (Eds.)

- Payam Baharestan. January, 44, p. 78-85. [In Persian with English Summary]
- Bohloly Rizy, S., 2007. Iron-gall ink corrosion: Study the effects of combination, by De Feber, M.A.P.C. Havrmanz, J., Defeze, P, Name Baharestan. December, (78), 64-67. [In Persian with English Summary]
- Carvalho, D.N., 2007. Forty Centuries of Ink, Echo library. Retrieved December 10, 2011. from <http://www.manybooks.net.pdf>
- Dehkhoda, A.A., 1996. Dehkhoda Dictionary, Tehran University, Tehran. 1006p. [In Persian]
- Fazaeli, H., 2007. Training calligraphy. Soroush, Tehran, Tehran, Iran. 361p. [In Persian]
- Hadian Dehkordi, M., 2007. Use of laboratory researches in Conservation and Restoration of historical Monuments (materials). Tehran University and research institute for Conservation and Restoration of historical and cultural Monuments: Tehran, Tehran, Iran. 175 p. [In Persian]
- Helalbeyki, Y., Haj Abasi, M.A., and Shirani, H., 2015. Effect of saffron continuous cultivation on some soil physical and chemical properties. Journal of Saffron Research. No.3(2), p. 97-107. [In Persian with English Summary]
- Hosseini, M., Sadeghian, A.R., and Barakati, F., 2015. Study on trends in phenolic compounds during saffron plant growth by Folin Cio Calteau Micro method. Journal of Saffron Research. No. 3(2), p.155-162. [In Persian with English Summary]
- Keheyani, Y., Giulianelli, L., 2006. Identification of Historical Ink Ingredients Using Pyrolysis-GC-MS. A Model Study. e-Preservation Science, (3 p. 5-10.
- Khosravy Byzhaam, F., 2006. Technology and pathology of traditional inks and its protective solutions, MA Thesis, Preservation and Restoration of Cultural Heritage, Faculty of Conservation, University of Isfahan's Art, Iran. [In Persian with English Summary]
- Khosravy Byzhaam, F., 2009. Proceedings of the Ninth Conference Second Annual Historic Preservation and Restoration of Cultural Objects and Architectural Decorations. Administration of Cultural Heritage, Handicrafts and Tourism of the province, Sari, Sari, Iran. 158 p. [In Persian]
- Khoshmrdan, A., 2003.« Taalim Al Khotoot». By E. Shokrollahi Taleghani, Name Baharestan, No. 2, p. 321-328. [In Persian with English Summary]
- Klainer, L.M., 2009. Properties of Materials for Artists: Adhesives and Natural Varnish, Hamid Farahmand Boroujeni. (Eds.), Goldasteh, Isfahan, Isfahan, Iran. [In Persian]
- Lamei Rashti, M., Shokohy, F., Oliaee, P., 2000. Foreign Pixie method for ink and traditional paper analysis, Name Baharestan. (2), 436-431. [In Persian with English Summary]
- Mayelheravy, N., 1993. Book Lay Out in Islamic Civilization: Series of Booklets about Calligraphy, Ink and Paper Making, Miniature and Book Binding. Astan Ghods Razavi, Mashhad, Mashhad, Iran. 781 p. [In Persian]
- Mert, E. 2008. A Comparative Study on Chemical Characterization of Different Ink Ingredients Used in Ancient Ornamented Manuscripts, Master of Science Inarchaeometry, Middle Easttechnical University. Retrieved December 21, 2011, from <http://www.scirus.com.pdf>
- Rouchon Quillet, V., Remazeilles, C., Nguyen, T., Bleton, J., Tchaplal, A., 2004. The Impact of Gum Arabic on Iron Gall Ink Corrosion, Retrieved October 5, 2014, from <http://www.google scholar.com>
- Sabet Jazary, A.A., 1997. Proceedings of the First Conference on the Protection of Cultural-Historical Monuments of the Fourth to the Eighth of March 1996, University of Arts and the Institute for Conservation and Restoration of Cultural Monuments, Tehran, Tehran, Iran 257 p. [In Persian]
- Samimpor, S., Haddad, F., Abrisham-chi, P., and Ghavamnasiri, M.R., 2015. Effect of radioprotective aqueous extract for stigma saffron in peripheral human blood lymphocytes using cytokinesis-blocked Micronucleus assay. Journal of Saffron Research. No.2(2), p.167-176. [In Persian with English Summary]
- Stratis, H., Salvesen, T., 2002. The Broad Spectrum: Studies in The Materials, Techniques, and Conservation of Color on Paper, Archetype Publications Ltd, London.
- Vakily, A., 2003. Hand-woven carpet fiber coloration, Naghsh Hasty, Tehran, Tehran, Iran 187 p. [In Persian]



## The Impact of Additive Saffron on Prevention of Paper Corrosion Caused by Iron-Gall Ink

Zahra Soltani<sup>1\*</sup>, Hamid Farahmand Borujeni<sup>2</sup> and Abbas Abed Esfehani<sup>3</sup>

- 1- Graduated in M.A of Conservation of Historic Properties, Art University of Isfahan, Department of Restoration, Isfahan, Iran.
- 2- Lecturer, Faculty of Restoration Department of Restoration, Art University of Isfahan ,Isfahan, Iran.
- 3- Lecturer, Department of Chemical, Islamic Azad University of Khorasgan, Isfahan, Iran.

\*Corresponding Author E-mail: zahrasoltany@yahoo.com

Received 7 April 2015; Accepted 11 October 2015

### Abstract

Corrosion of paper caused by iron-gall ink is a common problem in calligraphy. Although there are certain treatments to solve the problem in old calligraphic works, they have a curative function not a preventive one. In other words, calligraphic works written in commonly used inks may not be safe, a few years later, from corrosion. Interestingly, no effectively serious research has been done in this respect. In the present study, the effect of additive saffron on traditional ink was examined using laboratory techniques and tests. The aim was to find out whether the additive saffron could generate an anti-corrosive quality in gall-iron ink. In fact, the study tried to answer two basic questions: What impact(s) can saffron have on calligraphic ink and paper? How much saffron should be added to an ink so that the optimum resistance against cellulose decomposition can be generated? Having made four samples of black ink based on the instructions mentioned in old treatises, thermal accelerated tests were done on them following determined standards. pH and color intensity of the samples were measured. In addition, in order to examine the samples more closely, they were tested in terms of Fourier-Infrared transform spectroscopy as well as Uv-Vis spectroscopy. The methodology was a descriptive-analytic one. The results showed that adding saffron to ink prevents paper corrosion resulted from iron-gall effect. The reason seems to be that saffron solution functions as a buffer and as the ink concentration increases so does the buffer intensity. Data were gathered based on library sources and laboratory tests.

**Keywords:** FT-IR spectroscopy, Iron-gall ink, Saffron, Uv-Vis spectroscopy.