

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEZHİPLİ ELYAZMASI ESERLERDE BAKIR VE DİĞER
ELEMENTLERİN PİGMENTLER ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

PINAR ÇAKAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
YRD. DOÇ. DR. EMEL AKYOL

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZHİPLİ ELYAZMASI ESERLERDE BAKIR VE DİĞER
ELEMENTLERİN PİGMENTLER ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Pınar ÇAKAR tarafından hazırlanan tez çalışması 26.09.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Recep KARADAĞ
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Zühal TURGUT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Özlem DOĞAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Emel Akyol ve eş danışmanım Sayın Prof. Dr. Mualla Öner'e, gerek iş gerekse özel yaşamımda yardımlarını eksik etmeyen, Süleymaniye Kütüphanesi çalışanlarından Hatice Karagöz, Ayşegül Belet, Merve Er ve Esra Keleş'e, viskozite ölçümlerinde olanaklarını kullanmamı sağlayan Enpay Endüstriyel Pazarlama ve Yatırım A.Ş. çalışanlarına, FTIR analizlerinde yardımcı olan Kerim Ongun'a, selüloz konusunda değerli katkıları için Dr. Joanna Lojewska'ya ve hiçbir konuda desteğini esirgemeyen Artür Çapan'a teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın her dönemine sevgisiyle ışık tutan, en büyük destekçim biricik annem Rukiye Çakar'a ve her zaman yanımda olan canım kardeşim Gamze Çakar Başakcı'ya sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez çalışması sevgili babam Hüseyin Çakar'ın (1951-2002) anısına ithaf edilmiştir.

Ağustos, 2011

Pınar ÇAKAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	VII
KISALTMA LİSTESİ.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
ÇİZELGE LİSTESİ.....	XII
ÖZET.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
YAZMA ESERLERDE BOZUNMALAR.....	4
2.1 Selüloz	4
2.2 Depo Koşulları.....	6
2.2.1 Sıcaklık	6
2.2.2 Bağıl Nem.....	7
2.2.3 Işık.....	7
2.2.4 Atmosferik Kirlilikler	7
2.2.5 Küf.....	8
2.2.6 Böcek ve Diğer Zararlılar	8
2.3 Yazma Eserlerde Kullanılan Mürekkepler	9
2.3.1 Karbon Mürekkebi	9
2.3.2 Demir Mazı Mürekkebi	9
2.4 Yazma Eserlerde Bozunmalar	10
2.4.1 Asit Katalizli Hidroliz	11

2.4.2	Oksidatif Bozunma.....	12
2.5	Bakır Kaynaklı Pigmentler	13
2.5.1	Verdigris	14
2.5.1.1	Temel Verdigris.....	15
2.5.1.2	Nötral Verdigris.....	15
2.5.1.3	Bozunması.....	16
BÖLÜM 3		
KURAMSAL TEMELLER		18
3.1	Yazma Eserlerde Kullanılan Spektroskopik Teknikler	18
3.1.1	Raman Spektroskopisi	20
3.1.2	Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	21
3.1.3	X-Işınları Floresans (XRF) Spektroskopisi	23
3.2	Polimerlerde Molekül Ağırlığı	24
3.3	Polimerlerde Polimerizasyon Derecesi (DP)	25
3.4	Viskozimetre ile DP _v Belirlenmesi	26
3.5	Hızlandırılmış (Yapay) Yaşlandırma	29
3.6	Kolorimetri	32
BÖLÜM 4		
MATERYAL ve YÖNTEM		34
4.1	Pigment Sentezi	34
4.2	Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi	39
4.3	Raman Spektroskopisi Analizleri	40
4.4	FTIR Spektroskopisi Analizleri	41
4.5	μXRF Spektroskopisi Analizleri.....	42
4.6	pH ölçümleri	43
4.7	Viskozite Ölçümleri	43
4.8	Renk Ölçümleri.....	44
BÖLÜM 5		
SONUÇ ve ÖNERİLER		45
5.1	Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları.....	45
5.1.1	Üretilen Pigmentin Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları.....	45
5.1.2	4 Numaralı Eserin Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları.....	49
5.2	Üretilen Pigmentin FTIR Spektroskopisi Analizi Sonuçları	50
5.3	μXRF Spektroskopisi Analizi Sonuçları	56
5.3.1	Üretilen Pigmentin μXRF Sonuçları.....	56
5.3.2	Kullanılan Kağıdın μXRF Sonuçları.....	56
5.3.3	Cetvellerin μXRF Sonuçları	57
5.3.4	4 Numaralı Eserin μXRF Sonuçları	60
5.4	pH Ölçümleri Sonuçları.....	61
5.5	Viskozite Ölçümleri Sonuçları	62
5.6	Renk Ölçümleri Sonuçları	66
BÖLÜM 6		
DEĞERLENDİRME		69

KAYNAKLAR	7
EK-A	
MARTİN FORMULÜNE GÖRE $[\eta]$.C DEĞERLERİNİN η_s DEĞERİNİN FONKSİYONUNA GÖRE SAYISAL VERİLERİ	81
ÖZGEÇMİŞ	82

SİMGE LİSTESİ

a	Polimer-çözücü kombinasyonları için sabit
a [*]	Kırmızılık/yeşillik
A	pre-eksponansiyel faktör
b [*]	Sarılık/mavilik
C	Derişim
C [*]	Renk doygunluğu
çg	Çok güçlü
çz	Çok zayıf
DP _n	Sayica ortalama polimerizasyon derecesi
DP _w	Ağırlık ortalama polimerizasyon derecesi
DP _v	Viskozite ortalama polimerizasyon derecesi
EA	Arrhenius aktivasyon enerjisi
g	Güçlü
h	Ton açısı
k	Reaksiyon hız sabiti
k'	Martin sabiti
K	Mark-Houwink sabiti
L [*]	Açıklık
M	Zincir ağırlığı
m _D	Kuru madde miktarı
MMD	Moler kütle dağılımı
Mn	Sayica ortalama molekül ağırlığı
Mw	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
Mz	z-ortalama molekül ağırlığı
n	Reaksiyon mertebesi
N	Molekül sayısı
o	Orta
PD	Polidispersite
R	Gaz sabiti
R•	Organik radikal
ROOH	Selüloz hidroksiperoksit
s	Ortalama zincir makaslanması sayısı
t	zaman
t _s	CED/kağıt çözeltisi akış süresi
t ₀	CED çözücüsü akış süresi
T	Sıcaklık
V	Hacim

z	Zayıf
α	Mark-Houwink sabiti
η	Vizkozite
$[\eta]$	İntrinsik viskozite
η_s	Spesifik viskozite
ΔE	Öklit uzaklığı
ρ	Sallanma titreşimi
δ	Deformasyon titreşimi
ν	Gerilme titreşimi

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)
ATR	Attenuated Total Reflection
CED	Bakır etilendiamin
CIE	Commission Internationale de L'éclairage
DP	Polimerizasyon Derecesi (Degree of Polymerization)
ED	Enerji Dağılımlı (Energy Dispersive)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HPLC	Yüksek Performans (Basınç) Sıvı Kromatografi
ICP	İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
IEC	International Electrochemical Commission
IR	Kızılötesi (Infrared)
IPM	Entegre Haşere Mücadelesi (Integrated Pest Management)
LIBS	Lazer ile Oluşturulan Plazma Spektroskopisi (Laser-induced Breakdown Spectroscopy)
MS	Kütle Spektroskopisi (Mass Spectroscopy)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
PIGE	Proton Kaynaklı γ -ışınları Emisyonu (Proton Induced γ -ray Emission)
PIXE	Proton Kaynaklı X-ışınları Emisyonu (Proton Induced X-ray Emission)
RH	Bağıl Nem (Relative Humidity)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
SEC	Boyut Dağılım Kromatografi (Size Exclusion Chromatography)
UV	Morötesi (Ultraviolet)
Vis	Görünür Bölge (Visible)
WD	Dalgaboyu Dağılımlı (Wavelength Dispersive)
XRF	X-Işınları Floresans (X Ray Fluorescence)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Selülozun moleküler yapısı	4
Şekil 2. 2	Selüloz bozunmasını etkileyen faktörler	6
Şekil 2. 3	Karbon mürekkebi ile yazılmış eser görüntüleri	9
Şekil 2. 4	Demir mazı mürekkebi oluşumu	10
Şekil 2. 5	Demir mazı mürekkebi korozyonuna uğramış yazma eser görüntüsü.....	11
Şekil 2. 6	Asit ortamında gerçekleşen selüloz hidrolizi	12
Şekil 3. 1	Tarihi eserler ve bilimin etkileşimi.....	18
Şekil 3. 2	Elektromanyetik spektrum	19
Şekil 3. 3	Raman spektroskopisi çalışma prensibi	20
Şekil 3. 4	ATR-FTIR spektroskopisi çalışma prensibi.....	22
Şekil 3. 5	XRF spektroskopisi çalışma prensibi.....	23
Şekil 3. 6	Polimerlerin Mn ve Mw dağılımları	25
Şekil 3. 7	Kapiler Ubbelohde viskozimetre tüpü	27
Şekil 3. 8	Selülozun çeşitli fiziksel özelliklerinin polimerizasyon derecesi ile değişimi.....	29
Şekil 3. 9	CIE L*a*b* diyagramı	33
Şekil 4. 1	Pigment üretimi- başlangıç.....	35
Şekil 4. 2	Pigment üretimi- 7. gün	35
Şekil 4. 3	Pigment üretimi- 14. gün.....	35
Şekil 4. 4	Pigment üretimi- 25. gün.....	35
Şekil 4. 5	Pigment üretimi- 48. gün.....	36
Şekil 4. 6	Bistüri ile pigment kazıma işlemi	36
Şekil 4. 7	Üretilen pigmentin mikroskop görüntüsü	37
Şekil 4. 8	Elde edilen boya	37
Şekil 4. 9	Kullanılan kağıt	38
Şekil 4. 10	Kağıt üzerinde boya uygulaması	38
Şekil 4. 11	Klimatik test kabini.....	39
Şekil 4. 12	Raman spektrometre	40
Şekil 4. 13	ATR-FTIR spektrometre.....	41
Şekil 4. 14	µXRF spektrometre	42
Şekil 4. 15	Yüzey elektrotlu pHmetre	43
Şekil 4. 16	Masaüstü spektrofotometre	44
Şekil 5. 1	Pigmentin yaşlandırma öncesi Raman spektrumu	45
Şekil 5. 2	Pigmentin yaşlandırma sonrası Raman spektrumu	48

Şekil 5. 3	Yaşlandırma sonrası pigmentin görüntüsü.....	48
Şekil 5. 4	Kuprit ve yaşlandırılmış pigmentin Raman spektrumu	49
Şekil 5. 5	4 numaralı eserin Raman spektrumu	50
Şekil 5. 6	Pigmentin yaşlandırma öncesi ATR-FTIR spektrumu	51
Şekil 5. 7	Pigmentin yaşlandırma öncesi ve sonrası ATR-FTIR spektrumları.....	54
Şekil 5. 8	Bakır okzalat ve yaşlanmış pigmentin FTIR spektrumu	55
Şekil 5. 9	Pigmentin μ XRF spektrumu.....	56
Şekil 5. 10	Kullanılan kağıdın μ XRF spektrumu.....	57
Şekil 5. 11	1 numaralı eserin μ XRF spektrumu	58
Şekil 5. 12	2 numaralı eserin μ XRF spektrumu	59
Şekil 5. 13	3 numaralı eserin μ XRF spektrumu.....	59
Şekil 5. 14	4 numaralı eserin μ XRF spektrumu.....	61
Şekil 5. 15	Polimerizasyon derecesinin yaşlandırma süresine karşı çizimi	64
Şekil 5. 16	$1/DP_t - 1/DP_0$ değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak grafiği	65
Şekil 5. 17	Yaşlandırma öncesi ve sonrası kağıdın L^* , a^* ve b^* değerleri grafiği	66
Şekil 5. 18	Yaşlandırma sonrası kağıdın renk değişimi grafiği.....	67
Şekil 5. 19	Yaşlandırma öncesi ve sonrası boyalı kısmın L^* , a^* ve b^* değerleri grafiği.....	68
Şekil 5. 20	Yaşlandırma sonrası boyalı kısmın renk değişimi grafiği	68

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2. 1	Bazı yaygın doğal kaynakların selüloz içeriği	5
Çizelge 2. 2	Yeşil bakır pigmentleri	14
Çizelge 5. 1	Pigmentin yaşlandırma öncesi Raman bantları	46
Çizelge 5. 2	Literatürdeki nötral verdigris Raman bantları	47
Çizelge 5. 3	Pigmentin yaşlandırma öncesi ATR-FTIR bantları.....	52
Çizelge 5. 4	Literatürdeki nötral verdigris ATR-FTIR bantları	53
Çizelge 5. 5	İncelenen yazma eserlerin ağırlıkça Cu/Zn oranları.....	60
Çizelge 5. 6	Yaşlandırma öncesi ve sonrası pH değerleri.....	61
Çizelge 5. 7	Polimerizasyon derecesi hesaplamalarında kullanılan değerler.....	63
Çizelge 5. 8	Numunelerin polimerizasyon dereceleri	64
Çizelge 5. 9	Yaşlandırma öncesi ve sonrası kağıdın renk ölçümü sonuçları	66
Çizelge 5. 10	Yaşlandırma öncesi ve sonrası boyalı kısmın renk ölçümü sonuçları	67

ÖZET

TEZHİPLİ ELYAZMASI ESERLERDE BAKIR VE DİĞER ELEMENTLERİN PİGMENTLER ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Pınar ÇAKAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Emel AKYOL
Eş Danışman: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Kağıdın icadı ile oluşan el yazmaları kültürel mirasın önemli eserlerindendir. Ülkemizdeki tarih, din, dil, felsefe, coğrafya, tıp ve fen bilimleri alanında yazılmış yazma eserlerin çoğu Kültür ve Turizm Bakanlığı'na bağlı kütüphane ve müzelerdedir.

Yazma eserlerde tezhip ve minyatür ile süslemeler yapılmıştır. Yapımında altının yanı sıra bakır, kalay ve gümüşün de kullanıldığı tezhiplerin en zenginleri genellikle eserin ilk sayfasında bulunur. Bir diğer süsleme sanatı olan minyatür; adını kırmızı renk veren 'minium'dan (Pb_3O_4) alır ve metindeki olayları yansıtmak amacı ile yapılmış küçük boyutlu resimlerden oluşur.

Gerek kağıdın yapısından, gerekse kullanılan mürekkep ve pigmentlerden kaynaklanan bazı kimyasal bileşikler olumsuz depo koşullarına maruz kaldığında yazma eserlerde meydana gelen bozunmalar eserin yaşam süresini kısaltır.

Bu çalışmada yazma eserlerde cetvel denen metni çerçeveleyen çizgilerde kullanıldığı eski bir reçetede belirtilen bir pigment üretilmiş ve 16. yüzyıla ait olduğu düşünülen bir kağıt üzerine uygulanmıştır. Pigmentin hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrası kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Aynı kağıt; üzerinde pigment uygulaması olmadan hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz bırakılmıştır ve kağıdın bozunması incelenmiştir. Farklı derecede bozunma derecelerinde cetvellere sahip yazma eserler ile bozunmamış pigmente sahip bir eser incelenmiş ve bozunma üzerine elementlerin etkisi araştırılmıştır.

Yazma eserler üzerinden yapılan analizlerin tamamı tahribatsız olarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yazma eser, tahribatsız analiz, cetvel, jengar, kağıt bozunması, polimerizasyon derecesi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF COPPER AND OTHER ELEMENTS ON PIGMENTS USED IN ILLUMINATED MANUSCRIPTS

Pınar ÇAKAR

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Assist. Prof. Dr. Emel AKYOL
Co-Advisor: Prof. Dr. Mualla ÖNER

Manuscripts, written after the invention of paper, are one of the most important cultural heritage objects. In Turkey, most of the manuscripts; regarding history, religion, literature, philosophy, geography, medicine and science are housed at libraries and museums belonging to Ministry of Culture and Tourism.

Manuscripts are decorated with illuminations and miniatures. Illuminations contain not only gold but also copper, tin and silver and best of them are at the first page of the manuscript. The word miniature comes from a red pigment ‘minium’ (Pb_3O_4). Miniatures are small pictures and illustrate the story.

When chemicals, originating from paper, ink and pigments, exposed to inappropriate storage conditions degradation occurs and lifetime of the manuscripts decrease.

In this study a pigment, reported to be used at borders framing the article, was produced according to an old recipe. A dye was prepared with the pigment and applied on a paper from 16th century. Pigment was chemically characterized before and after accelerated aging tests. Paper without pigment application was investigated during accelerated aging on the basis of degradation. Manuscripts containing green frames with different degrees of degradation and a manuscript in a good condition were analyzed and the effects of elements on pigments’ stability were investigated.

All the analyses of manuscripts were performed non-destructively.

Key words: Manuscript, non-destructive analysis, frame, verdigris, paper degradation, degree of polymerization

1.1 Literatür Özeti

Kühn, H. (1970), Verdigrisin tarihçesi, kimyasal bileşimi, kararlılığı ve optik özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra XRD analizleri, Infrared Spektroskopi ve X-Radyografi ile incelenmesi çalışmaları yapılmıştır [1].

Banik, G. vd. (1982), Selüloz-pigment karışımları için SO₂ ile muamele etme ve kuru atmosferde 165 °C’de pellet haline getirmeden yaşlandırma çalışmaları yapılmıştır. Selüloz üzerinde farklı bakır asetat türlerinin kemisorpsiyonun kanıtı olarak Infrared spektrumunda 1100 veya 700 cm⁻¹’deki asetat bandının kaybolması ve yaklaşık 1700-1740 cm⁻¹ aralığında güçlü oksidasyon bandının belirmesi gösterilmiştir. Fe(III), Cu(II), Pb(III) ve Ag(III) gibi ağır metal iyonlarının selülozun fotodegradasyonunda katalizör rolü oynadığını belirtilmiştir [2].

Zou, X. vd. (1993), Saf selüloz kağıtlarının hızlandırılmış yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri ve polimerizasyon derecelerindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda çizilen grafikten selülozun glikozidik bağ kırılması sabiti değerine ulaşılmıştır [3].

Baranski, A. vd. (2004), Çeşitli kağıtların DP değerlerinin hesaplanmasında Zou ve arkadaşları tarafından yayınlanmış eşitlik parametrelerinin deneysel olarak değerlendirilmesi yapılmıştır [4].

Kolar, J. vd. (2006), Demir mazi mürekkebi içeren yazma eserler PIXE ile incelenmiş, bakır ve demir iyonlarının miktarı belirlenmiştir. pH 5.5- 9.5 aralığında çinko varlığının antioksidant görevi gördüğü belirtilmiştir [5].

Clark, R.J.H. vd. (2006), Farklı tarifler izlenerek verdigris pigmentinin üretimi yapılmıştır. Sentezlenen pigmentlerin Raman spektroskopisi ile tahribatsız analizleri sonucu kimyasal karakterizasyonu yapılmış ve Raman spektrumunda oluşan bantlar yorumlanmıştır [6].

Strlic, M. vd. (2007), Selülozun oksidatif bozunmasında geçiş metallerinin etkisi incelenmiştir. Çeşitli geçiş metali tuzları ile muamele edilen selüloz numuneleri hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. Yapılan analizler sonucu bakırın diğer geçiş metallerinden daha fazla katalitik aktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır [7].

Andres, M.S. vd. (2010), Ortaçağ tarifine göre verdigris sentezi ve oluşan pigmentin farklı bölgeleri için analiz çalışmaları yapılmıştır. Raman spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve XRD ile yapılan analiz sonucu karakteristik bantların tanımlanmasının yanı sıra pigmentte farklılıklara sebep olan Cu-O, Cu-OH ve OH grupları için spesifik bant tayini yapılmıştır [8].

Lojewski, T. vd. (2010), Selüloz numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırması sonrası viskozimetre, SEC-UV/vis ve SEC-MALLS analizleri sonucu elde edilen polimerizasyon derecesi değerleri karşılaştırılmıştır. Literatürde selüloz için yayınlanmış farklı Mark-Houwink katsayıları incelenmiştir [9].

1.2 Tezin Amacı

Yapılan tez çalışmasında yazma eserlerde gözlenen bazı kimyasal bozunmaların incelenmesi amaçlanmıştır. Yazma eserlerde kullanıldığı eski bir reçetede belirtilen bir pigmentin (jengar); kimyasal bileşimini belirlemenin yanı sıra bazı pigment bozunmalarının sebebi olarak bilinen bakır kaynaklı pigmentlerin üzerinde diğer elementlerin etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Kağıdın temel maddesi olan selülozda yaşlanma ile beliren kimyasal bozunmaların süreyle değişiminin büyüklüğünü belirlemek amaçlanmıştır. Geçmişe ışık tutan yazma eserlerin bozunmasında etkili olan reaksiyon kinetiğinin oluşturulması tezin ana amaçlarından biridir. Ayrıca yaşlanma ile pigmentlerde ve kağıtta meydana gelen optik ve kimyasal değişimlerin araştırılması yapılan tez çalışmasının diğer amaçları arasındadır.

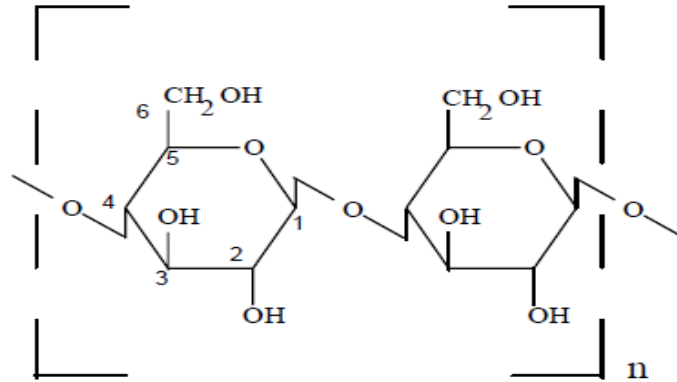
1.3 Hipotez

Yapılan tez çalışmasında eski bir reçete izlenerek sentezlenen pigmentin spektroskopik analizleri sonucu yapılan kimyasal karakterizasyonunda; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip nötral verdigris pigmenti olduğu belirlenmiştir. Elde edilen spektrumlar ve yaşlandırma sonrası pigmentin davranışı göz önüne alınarak, yazma eserlerdeki ‘cetvel kırığı’ denen bakır bazlı pigmentlerin bozunma prosesi ile ilişkisi incelenmiştir. Farklı derecelerde cetvel kırığına sahip eserler üzerinden yapılan elementel analizler sonucu çinko varlığının bakır korozyonunda inhibitör etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca yazma eserlerde doğal yaşlanma sonrası kağıdın yapısında meydana gelen bozunmalar; hızlandırılmış yaşlandırma testi akabinde yapılan viskozimetrik ölçümlerden elde edilen veriler ile ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. 80 °C ve % 65 bağıl nemde 12 gün hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılan kağıt numunelerinin viskozite ortalama polimerizasyon derecelerinde yaklaşık %25’lik bir düşüş gözlenmiştir. Koleksiyon değeri olmayan bir kağıt üzerinde gerçekleştirilen bu deneylerin asit giderme çözeltisi gibi uygulamalar sonrası yapılması halinde etkin kimyasalların seçimine ışık tutacağı umut edilmektedir.

YAZMA ESERLERDE BOZUNMALAR

2.1 Selüloz

Selüloz dünyada en bol bulunan biyopolimerdir [10], [11]. Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülüne sahip anhidroglukoz birimlerinin uç uca eklenmesiyle oluşmuştur. Bu birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi (DP) denir [12]. Birbirlerine 1,4 β glikozidik bağlarla bağlanmışlardır ve her iki birimden birisi diğerine göre 180°'lik bir dönüşle bağlıdır [13]. Selülozun moleküler yapısı Şekil 2. 1'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Selülozun moleküler yapısı [14]

Selüloz molekülü doğrusal ve doğal bir polimerdir, her bir monomer ünitesi üzerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu taşırlar [10], [12]. Basit kimyasal yapısına rağmen kristalin durumu, kristalinite derecesi ve molekül ağırlığı gibi fiziksel özellikleri oldukça değişkendir [10].

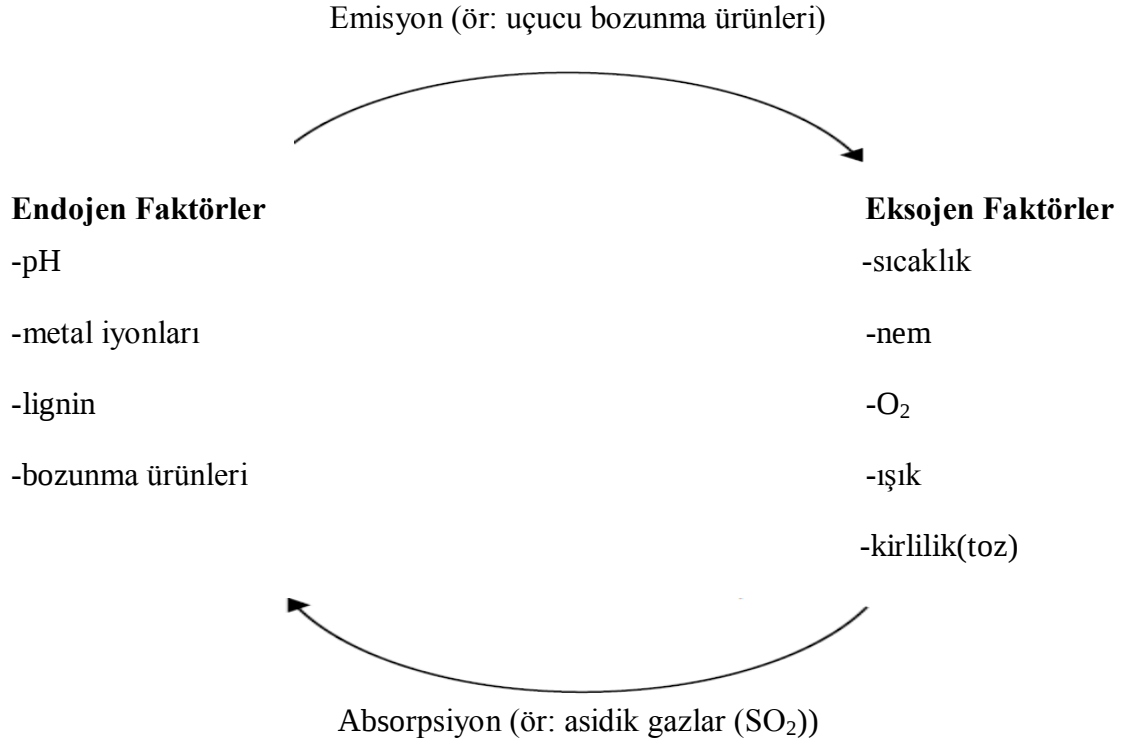
En önemli selüloz kaynağı bitkilerdir fakat *Valonia* gibi algler, *tunicate* gibi bazı hayvanlar ve *Acetober xylinum* gibi bazı bakteriler tarafından da enzimatik olarak sentezlenir.

Bir bitkinin kimyasal bileşimini etkileyen faktörler arasında yaşı, yetiştirme yeri, iklim ve hasat zamanı sayılabilir [15]. Bazı doğal lif kaynaklarının selüloz içeriği Çizelge 2. 1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1 Bazı yaygın doğal kaynakların selüloz içeriği [15]

Kaynak	Selüloz (%)
Yumuşak odun	33-42
Sert odun	38-51
Pamuk	83-95
Flax (yumuşatılmamış)	63
Flax (yumuşatılmış)	71
Kenevir	70-74
Jute	61-72
Ramie	69-76
Sisal	67-78

Selülozun bozunması kimyasal, mekanik, termal ve radyasyon etkiler ile olabilir [13]. Bu faktörler birbirlerini etkileyerek bozunmada büyük rol oynarlar. Şekil 2. 2’de selülozun bozunmasına etki eden faktörler gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Selüloz bozunmasını etkileyen faktörler [16]

2.2 Depo Koşulları

Eserlerin yaşam sürelerini belirlemede depolandıkları alanların çevresel koşulları çok önemlidir. Sıcaklık, bağıl nem, ışık ve atmosferik kirlilikler gibi ortam koşulları bileşenleri ile küf ve böcek gibi biyolojik zararlılar kontrol edilmeli, optimum şartlar sağlanmalıdır.

2.2.1 Sıcaklık

Yanlış sıcaklık; kitap ve diğer arşiv materyallerinde önemli hasarlara sebep olur. Isı enerjisi bozunmayı hızlandırır, sıcaklıktaki her 10 °C'lik artış geleneksel kütüphane ve arşiv materyalleri için kimyasal bozunma reaksiyonlarının hızını iki katına çıkarır. Yüksek sıcaklıklarda yapıştırıcılar yumuşar. Düşük sıcaklıklarda ise bazı organik materyaller kırılgan hale gelir ve ele alındığı zaman bile fiziksel hasara uğramaya meyilli olur [17].

2.2.2 Bağıl Nem

Yüksek bağıl nem (RH) metal safsızlıkların çözünmesini sağlarken geçiş metali kaynaklı korozyon hızını arttırır. Higroskopik yapıda olan kağıt; nem değişimi sırasında su adsorplayıp desorplayarak genleşme ve büzüşmeler ile deforme olur. Yüksek bağıl nem kimyasal reaksiyonlar için gerekli suyu sağlarken suda çözünen mürekkeplerin dağılmasına ve renk bozulmalarına yol açar.

Sıcaklığın bağıl nem üzerine direkt etkisi olduğundan birlikte değerlendirilmelidir. Ayrıca yüksek sıcaklık ve bağıl nem kombinasyonu; böcek, küf, mantar gibi biyolojik zararlılar için uygun üreme ve gelişme ortamını yaratır [17].

2.2.3 Işık

Güneş ve diğer ışık kaynaklarından yayılan ışık formundaki radyasyon, özellikle de morötesi (UV) ışık kağıtların sararmasına; mürekkeplerin, boyaların ve pigmentlerin solmasına sebep olur. Tersinmez ve kümülatif etkiler yaratır. Depo alanlarında gün ışığından kaçınarak ve UV filtreler yerleştirilerek selüloz fotolizi önlenabilir. Işığa maruz kalan selülozda serbest radikal oluşumu gözlenmiştir. İndirgenmiş halde bulunan Fe^{2+} , Cu^{1+} gibi geçiş metali iyonlarının hidroperoksitleri ayrıştırdığı durumlarda hidroksil radikaller oluşabilir. Fotooksidatif reaksiyonlar karbonil içeriğinde, karboksil ve hidroperoksit gruplarda artışa sebep olur ve bu durum polimerizasyon derecesinde düşüşle sonuçlanır [18].

2.2.4 Atmosferik Kirlilikler

SO_2 , H_2S ve NO_2 gibi **gaz kirleticiler** selülozun fotodegradasyonunu hızlandırırlar [17]. Ozon ise tüm organik materyallere zarar veren güçlü bir oksidantdır [19].

Kurum ve toz gibi arşiv ve kütüphane materyallerinde leke bırakan ve aşındırma yapan **partikül kirleticiler** ise sayısız küf sporu, mantar ve mikroorganizma taşır. Tozların çoğu higroskopik yapıda olduğundan küf gelişimine eğilimlidir, tuzların korozifiliğini arttırır, hidrolize ve asidik bileşenlerin ortaya çıkmasına sebep olur, böylece hasar veren kimyasal reaksiyonlara zemin oluşur [19].

Özellikle tarihi binalarda sıkça rastlanan bu sorunlar için öncelikle pencere kenarları ve kapılar gibi girişler; kirleticilerin içeri sızmasını önleyecek şekilde izole edilmelidir.

Partikülleri ve zararlı kirleticileri absorbe eden filtreler kullanılmalı, hava asidik ve oksidant gaz ve tozlardan arındırılmalı ve kirletici konsantrasyonu düşürülmelidir [17].

2.2.5 Küf

Küf haline gelecek mantar sporları havada her zaman mevcuttur ve genellikle %65 ve yukarısı bağıl nem, karanlık ve zayıf hava sirkülasyonu gelişmeleri için ideal şartları oluşturur. Küf; kağıdı zayıflatarak leke bırakır ve '*foxing*' denen oluşum kağıtlaki iz elementler ile etkileşiminden kaynaklanabilir.

Küfün aktif olup olmadığı kontrol edilebilir. Genellikle aktif küf nemli ve kaygandır, dokunulduğunda bulaşır. Pasif küf ise kuru ve toz halindedir, dış ortamda yumuşak bir fırça yardımıyla uzaklaştırılabilir [19].

Küf gelişimini önlemek için öncelikle depo alanlarında sıcaklık ve bağıl nem optimizasyonu yapılmalıdır. Kitaplar raflara yerleştirilirken duvarla temas etmemesine dikkat edilmelidir çünkü içerisi ile dışarısı arasındaki sıcaklık ve nem farkından dolayı duvar boyunca rutubet gelişebilir. Bu yüzden gerekli hava sirkülasyonu sağlanmalıdır.

2.2.6 Böcek ve Diğer Zararlılar

Dünya genelinde kütüphane ve arşivlerde hasara sebep olan en yaygın böcekler; hamam böceği, gümüş balığı, kitap biti ve termitlerdir. Böcekler kağıt, yapıştırıcı, tutkal, jelatin ve deri gibi organik bileşenlerle beslenirler. Sıcak, karanlık, rutubetli, temiz olmayan ve yeterli havalandırma yapılmayan alanları tercih ederler. Verdikler hasar tersinmezdir.

Fare gibi kemirgenler yuvalarına kağıt temin etmek için kitapları harap ederler. Dışkıları koroziftir ve kalıcı lekeler bırakır.

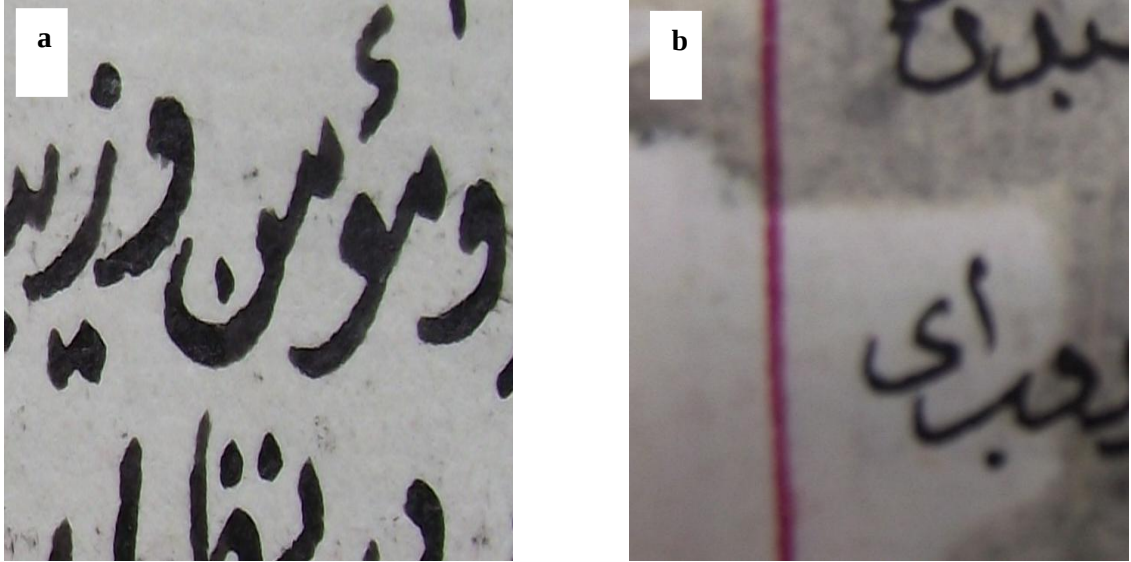
Bu zararların görüldüğü koleksiyonlar diğerlerinden ayrılmalı ve izole edilmelidir. Kimyasal fümigasyon işlemiyle veya sıcaklığı – 35 °C'ye aniden düşürdükten sonra birkaç gün bekletme yöntemiyle birçok böcek öldürülebilir. Bu arada kitabın düşük sıcaklıktan etkilenip etkilenmediği ve yoğunlaşma kontrol edilmelidir.

IPM (Integrated Pest Management); böcek ve diğer zararlıları gözleyerek, yapışkan tuzaklar kurarak, nerede ne zaman yaşar, ne yer gibi yaşam döngülerine ait bilgilere sahip olarak, temiz, serin ve iyi havalandırılmış bir ortam sağlayarak, içeri zararlı girişini engelleme gibi işlemleri uygulayarak yapılabilir [19].

2.3 Yazma Eserlerde Kullanılan Mürekkepler

2.3.1 Karbon Mürekkebi

İs mürekkebi olarak da adlandırılan karbon mürekkebi bezir yağı, neft yağı gibi is çıkaran yağlar yakılarak elde edilir, Arap zamkı ve su eklenir.



Şekil 2.3 Karbon mürekkebi ile yazılmış eser görüntüleri a) bozulmamış b) su ile dağılmış (Süleymaniye Kütüphanesi)

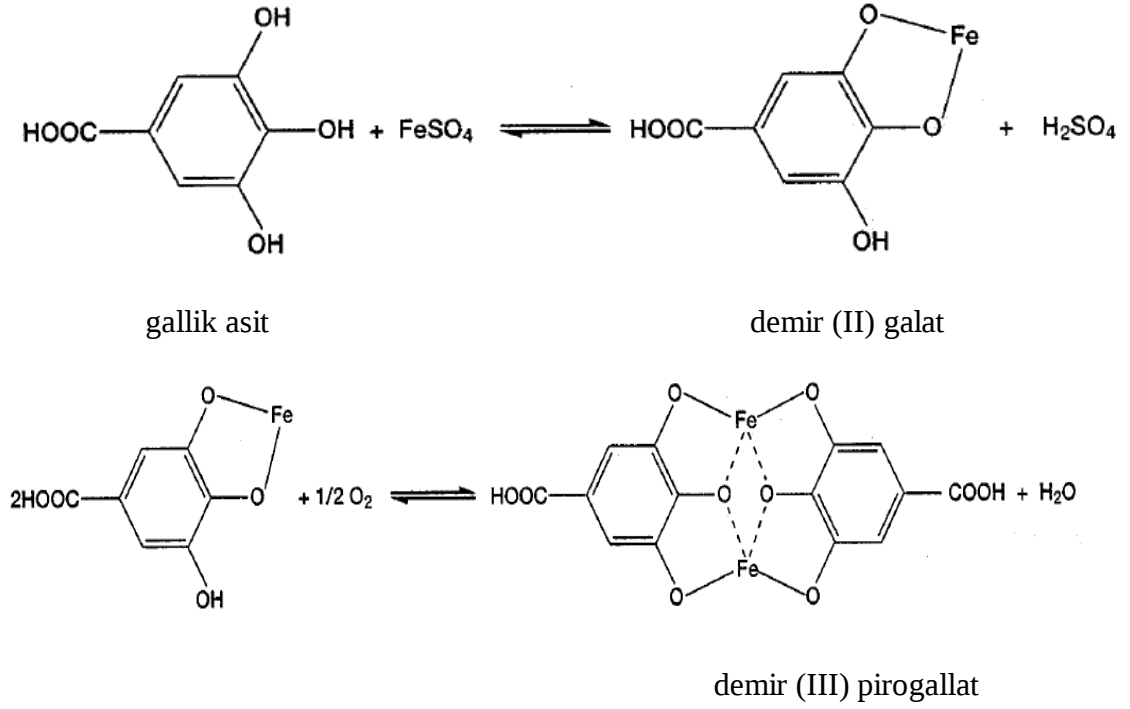
Karbon mürekkebi gün ışığına maruz kaldığında bile zamanla solma göstermez. Kimyasal olarak stabil olduğu için kağıdın mukavemetini tehdit etmez, dolayısıyla kağıt için zararlı bir etkisi yoktur. Ancak nemli ortamlarda leke bırakmaya eğilimi vardır, su ile karşılaştığı zaman dağılır. Karbon mürekkebi ile yazılmış belgeleri korumak için en iyi strateji kuru bir ortamda muhafaza etmektir.

2.3.2 Demir Mazı Mürekkebi

Demir mazı mürekkebi temel olarak 3 ana bileşenden oluşur. Mürekkep hazırlanışı geleneksel olarak meşe mazısından tannik ve gallik asit ekstraksiyonu ile başlar. Daha sonra FeSO_4 (yeşil vitriol) eklenir [20].

FeSO_4 tuzu genellikle bakır veya mangan gibi diğer metal safsızlıkları da içerir [21]. Bazı reçeteler CuSO_4 (mavi vitriol) kullanımından bahseder [22]. Bağlayıcı olarak ise genellikle Arap zamkı kullanılır. Ayrıca Arap zamkı optimum akışı sağlamak için mürekkebin viskozitesini düzenler [22]. Demir tuzu ile tannik ve gallik asit; H^+ iyonları üretir, H_2SO_4 oluşturmak üzere sülfat iyonlarının aşırısı ile reaksiyona girer [20].

Mürekkep yapımı için birçok farklı tarif mevcuttur [23-25]. Kullanılan yöntem ve malzemeye bağlı olarak son üründe farklılıklar oluşabilir.



Şekil 2. 4 Demir mazı mürekkebi oluşumu [20]

2.4 Yazma Eserlerde Bozunmalar

Yazma eserlerde kullanılan demir mazı mürekkebi destek üzerinde çeşitli zararlı etkiler yaratır. Bozunma 2 ana mekanizma ile açıklanabilir. İçerdikleri asit selülozun hidrolizini katalizler, bu da polimerik zincirde yıkıma sebep olur. Ayrıca demir(II) iyonları oksidasyonun zararlı formunu katalizler ve tüm degradasyonda hidroliz ile kombinlenir [20].

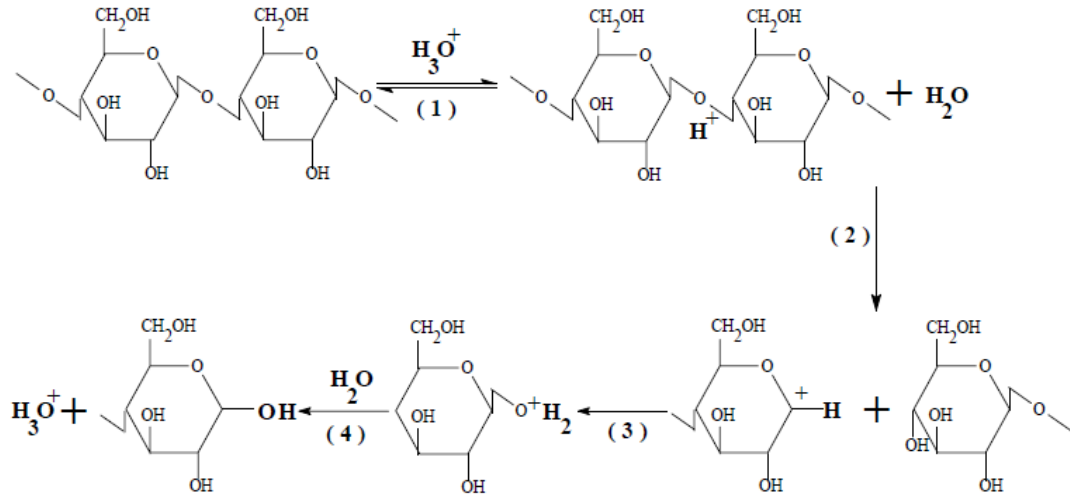
Bu bozulmaların yarattığı yapısal hasarı onarmak mümkün olmasa da çeşitli asit giderme çözeltileri ve antioksidant uygulamaları ile durdurmak mümkündür, böylece eserin yaşam süresi uzatılır.



Şekil 2. 5 Demir mazı mürekkebi korozyonuna uğramış yazma eser görüntüsü
(Süleymaniye Kütüphanesi)

2.4.1 Asit Katalizli Hidroliz

Pozitif yüklü hidrojen iyonu (asit), iki glukoz birimi arasındaki glikozidik oksijen bağına etki eder ve selüloz zincirinde kopma meydana gelir. Tek uzun zincir yerine daha kısa ve daha güçsüz zincirler oluşur. Halkanın sağ tarafı daha kararlı iken sol tarafı kararlı değildir. Sonuç olarak dönüşümlü karbonyum katyonu ve hidroksil grubu meydana gelir. Karbonyum katyonu su molekülü ile karşılaştığında iki adet nötr selüloz zincir kalıntısı ve dönüşümü şeklinde hidrolizi devam ettirecek asit protonu ortaya çıkar [14].



Şekil 2. 6 Asit ortamında gerçekleşen selüloz hidrolizi [14]

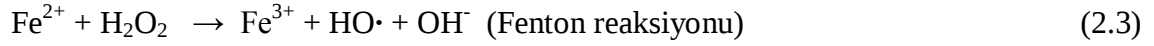
Asit varlığı mürekkepten kaynaklanabileceği gibi (mürekkep üretiminde kullanılan H_2SO_4 , şarap veya sirke gibi diğer asitler) kağıt üretiminde kullanılan kimyasallar ile mevcut safsızlıklar, yüzey işlem maddeleri veya atmosferik kirleticiler kaynaklı da olabilir. Bu asitler selülozun glikozidik bağlarını kırar ve polimerizasyon derecesinde düşüş meydana gelir. Ayrıca mürekkep renklendiricisinin yıkımı ile fenolik bozunma ürünleri oluşur [22].

2.4.2 Oksidatif Bozunma

Tüm demir iyonlarının bağlı olması için mürekkep yapımında kullanılan FeSO_4 : gallik asit oranı 1:1 olmalıdır. Fakat yapılan araştırmalarda incelenen numunelerde bu oranın çok daha yüksek olduğu yani FeSO_4 aşırısı bulunduğu gözlenmiştir. FeSO_4 aşırısı demir(II) iyonlarının da aşırısını gerektirir, bu fazla iyonlar radikaller ve peroksitler üreterek selülozun oksidatif bozunması reaksiyonlarını katalizledikleri için tehlike oluştururlar.

Demir(II) iyonları atmosferik oksijen ile reaksiyona girerek inaktif demir(III) iyonlarına oksitlenir fakat kağıttaki (genellikle selülozun asit hidrolizi ile oluşan) indirgeyici maddelere ve mürekkebe bağlı olarak reaksiyon sürekli yenilenir [20].





Demir(II) iyonları hidrojeni peroksit indirgeyebilir, oluşan peroksit diğer demir(II) iyonları ile Fenton reaksiyonuna göre hidroksilik radikaller oluşturmak üzere reaksiyona girer [10]. Hidroksil radikalleri çok reaktiftir ve selülozdan kolaylıkla hidrojen atomu koparabilirler; bu da organik radikal ($\text{R}\cdot$) oluşumuna sebep olur. Bu organik radikaller oksijen ve yeni selüloz molekülü ($\text{R}'\text{H}$) ile selüloz hidroksiperoksit (ROOH) ve yeni bir radikal ($\text{R}'\cdot$) vermek üzere zincir reaksiyon verirler.



Kağıttaki indirgeyici maddelerin varlığı ile (örneğin okzalik asit) yüzyıllar sonra bile demir, demir (II) iyonları halinde kalabilir ve selülozun oksidatif bozunmasını katalizlemeye devam eder.

Reaksiyonlara dayanarak çoklu oksidasyon durumundaki herhangi bir metalin bu reaksiyonları katalizleyebileceği görülebilir [26]. Fenton reaksiyonunda yer alabilmesi için geçiş metalinin Cu^+ , Fe^{2+} gibi indirgenmiş halde olması gerekir [7]. Bakır, krom, mangan ve diğer geçiş metalleri zararlı katalizörlerdir [16], [26]. Bakırın katalitik aktivitesi diğer geçiş metallerinden çok daha fazladır. $\text{Cu} \gg \text{Co} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Ni}$ [26], [27].

Bakır korozyonu aslında demir mazı mürekkebi bozunması ile yakından ilişkilidir. Bakır iyonları demir tuzlarındaki safsızlıklardan veya direkt olarak bakır içeren boyalardan kaynaklanabilir. Bakır iyonu katalizi havadan sağlanan nem ile çözeltide oluşur [22].

2.5 Bakır Kaynaklı Pigmentler

Yazma eserlerde yaygın olarak kullanılan bakır pigmentleri azurit, malaşit ve verdigristir. En kararsızları verdigristir ve bozunma prosesi demir mazı mürekkebi korozyon karakteristiklerine çok benzer [22]. Tezhip ve minyatürlerde yeşil renk elde etmek amacıyla kullanılan bakır kaynaklı pigmentler Çizelge 2. 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2 Yeşil bakır pigmentleri [28],[29]

İsim	Formül	Kaynak
Atacamite-Paratacamite	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Mineral
Bronchatite	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Mineral
Bakır (II) klorür	CuCl_2	Mineral
Langite	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$	Mineral
Malaşit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Mineral

2.5.1 Verdigris

Verdigris artistik amaç için kullanılan tarihi pigmentlerin en yaygınlarından biridir [30]. Kullanımı klasik antik çağa kadar uzanır ve 19. yüzyıla kadar sürmüştür [31]. Zamana ve mekana bağlı olarak ‘viridis cupri’, ‘viridis eris’, ‘viride rami’, ‘aerugo’, ‘viride salsum’ gibi farklı isimler almıştır [30].

Genel olarak verdigris (bakır asetat) asetik asidin bakır tuzlarıdır [8], [32], [33]. Bakır alaşımları ve bakır cevherleri yüzeyinde çeşitli mavi, mavi-yeşil ve yeşil korozyon ürünleri olarak oluşur [1]. 13-19. yüzyıllarda kullanıldığı polarize ışık mikroskobu, emisyon ve IR spektroskopisi ile kanıtlanan verdigrisin 18-19. yüzyılda az bulunmasının sebebi önce zümrüt yeşili $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ ve daha sonra viridan $\text{Cu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gibi yeşillerin bulunması olabilir [6], [34], [35]. Oluşumu ve üretimi eski zamanlardan beri bilinen verdigrisin Thoprastus, Dioscorides, Pliny ve Vitruvius gibi yazarlar tarafından tanımı verilmiştir [36], [37]. Ortaçağ, Rönesans ve Barok Döneminin boyama teknikleri literatürü ve renk listelerinde verdigristen sıkça bahsedilmiştir [1]. Simya metinleri, doğal tıp, tarih ve sanat kitapları gibi farklı kaynaklarda verdigris elde etmek üzere birçok tarif vardır [8], [30]. Tarifler çeşitlilik gösterse de ana bileşenler genelde bakır ve sirkedir [1], [38]. Zayıf bir asit olan asetik asit kaynağı sirkenin yerini şarap, şarap posası, üre veya tartar alabilir. Ayrıca bal, tuz, şap, amonyum klorür, sabun gibi başka bileşenlerin eklenmesi de yaygındır.

Bakır plakalar genelde sirkeden gelen asetik asit buharına maruz bırakılır. Bu proses 15 gün ile 6 ay arasında sürer.

Tariflerdeki farklılıklar; elde edilen pigmentin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri (renk, morfoloji ve partikül büyüklüğü) üzerine çeşitlilik yaratır [1], [38].

Verdigris birtakım saflaştırma işlemleri ile safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır. [1], [30]. Hepsinin bakır(II) asetat olduğu varsayılmıştır, hidrasyon dereceleri açısından farklı olmaları sebebiyle organo-bakır kompleksleri olarak belirtilebilirler. Spektrumlarda asetat gruplarının (CH_3COO), hidroksilin (OH) ve hidrasyon suyunun bantlarına bakılmalıdır [8].

Kimyasal bileşimle alakalı olarak şu sınıflandırma yapılabilir: Nötral verdigris: $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, temel verdigris: $[\text{xCu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}]$ ve yeşil tuz: $[\text{xCuCl})_2 \cdot \text{yCu}(\text{OH})_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}]$ [1], [8].

2.5.1.1 Temel Verdigris

Daha özele inilirse hidrasyon derecesine ve renge bağlı olarak 4 farklı temel verdigris vardır [8]:

$[\text{2Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{5H}_2\text{O}]$ (mavi)

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{5H}_2\text{O}]$ (mavi)

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{2Cu}(\text{OH})_2]$ (mavi)

$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{3Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{2H}_2\text{O}]$ (yeşil)

Temel verdigris bu asetatlardan biri veya birkaçının karışımıyla oluşabilir. Soğuk suda az çözünür, sıcak suda bozunarak kahverengiye dönüşür [1].

2.5.1.2 Nötral Verdigris

Temel verdigrislere daha iyi pigment elde etmek için uygulanan saflaştırma ve rafinasyon prosesinin amacı daha iyi pigment elde etmektir [39]. Genelde temel verdigrise asetik asit kaynağı olarak sirke damlatarak veya sirkeyle ezerek yapılır. Sonuçlanan ürün olan nötral verdigris; *yeniden kristallendirilmiş, saflaştırılmış* veya *rafine verdigris* olarak bilinir [28]. Mavi-yeşil kristallerden oluşur ve suda bozunmadan çözünür. Çözelti kaynatıldığında bozunma prosesi başlar [1].

2.5.1.3 Bozunması

Selüloz bozunmasında katalizör gibi davranan bakır metalini içeren bu pigment renk tonunda değişime ve birçok durumda kağıt ve parşömen destekte tahribata sebep olmuştur [2].

Birçok durumda verdigris yeşilinin mevcut olduğu bölgelerin kırılma ve parçalanmış hale geldiği bildirilmiştir [40]. Bakır pigmentleri ve selüloz bir araya geldiğinde hem selülozun hem de yeşil pigmentin bozulmasına sebep olan simultane reaksiyonlar meydana gelir [41].

Bu bozunma reaksiyonu ne saf bir asidik mekanizma ne de saf bir oksidasyon prosesidir. Tahrip edici etki düşük pH değerlerinde başlar ve prosesin son adımlarında Fehling reaksiyonu türevlerine bağlı olarak alkali bir pH değerinde biter. Çok bozunmuş örneklerde Cu^{2+} kadar Cu^+ varlığı da tespit edilmiştir. Buradan selüloz oksidasyonu ve bundan kaynaklanan Cu(II) 'nin indirgenmesi sonucu çıkar. Banik'in [42] deneyleri 2 reaksiyon oluşabildiğini gösterir. Bunlar asidik ortamda karbonhidratların bakır asetatlar tarafından oksidatif bozunması ve selülozun alkali ortamda Cu^{2+} katalizli oksidatif bozunmasıdır. Bu reaksiyon boyunca Fehling reaksiyonuna göre Cu^{2+} ile reaksiyona girecek indirgenmiş karbonhidratlar oluşmuş olmalıdır.

Yüksek kararsızlık gösteren bu pigment; önce koyu veya solgun yeşile döner, bozulduğunda ise kahverengi veya siyahımsı kahverengi hal alır. Bu renk değişiminin derecesi büyük ölçüde kalitesine, kullanılan bağlayıcı ortamın yapısına ve maruz kaldığı ortama bağlıdır.

Bu pigmentin bozunmasında rutubetli-sıcak havanın önemli rol oynadığı gözlenmiştir. Atmosfer neminin artmasıyla verdigris nem absorplar, yüksek sıcaklık varlığı pigmentin asetik asit, su ve bakır (Cu^{2+}) iyonlarına ayrışmasını getirir. Böylece serbest kalan asetik asit su ile birleşir ve selüloz desteği tarafından absorbe edilir.

Bu proses boyunca az miktarda bakır iyonu selüloz sistemi üzerine absorplanır. Asit saldırısı sonucunda, destek zamanla bozunur ve kırılma hale gelir. Diğer yandan, bakır iyonları hidrolize uğrar ve sonunda siyah-kahverengi oksit oluşturur. Selüloz destek tarafından absorplanan bakır iyonları da aynı değişime uğrar [32].

Kısacası; nem, ısı, ışık ve hem çevredeki hem de destekteki asidite varlığı beraber çalışır, birbirlerine yardım ederler ve son olarak pigmentte renk değişimi ve selüloz destekte kötü etkiler meydana gelir [41].

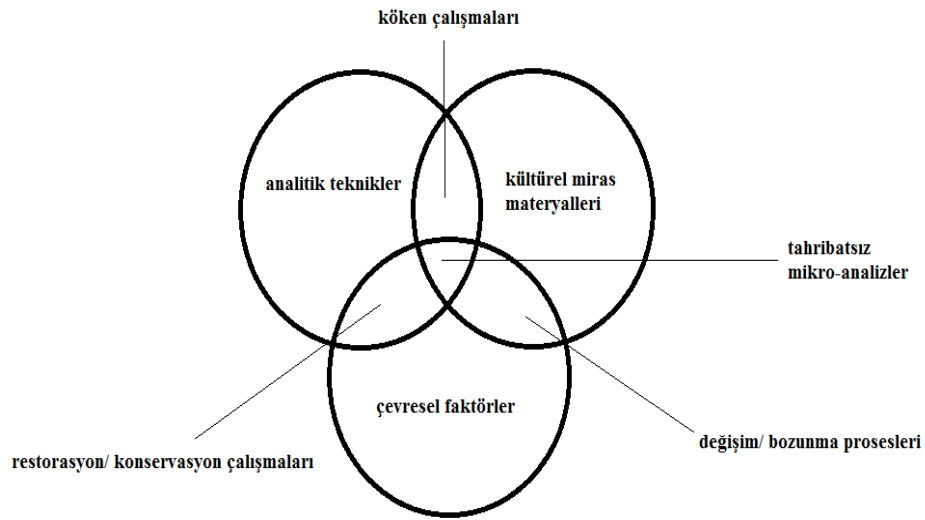
Bu bozunma prosesini kimyasal metodlarla durdurmak için öneriler vardır fakat verdigris su ve organik asitlerde çözündüğünden konservasyon uygulamaları kısıtlıdır [36].

BÖLÜM 3

KURAMSAL TEMELLER

3.1 Yazma Eserlerde Kullanılan Spektroskopik Teknikler

Kültürel mirasın bilimsel olarak incelenmesi bilimler arası etkileşimlerden büyük yarar sağlamaktadır. Sanat tarihçisi- bilim adamı işbirliği ile sorunlara çözüm üretilebilir [43].

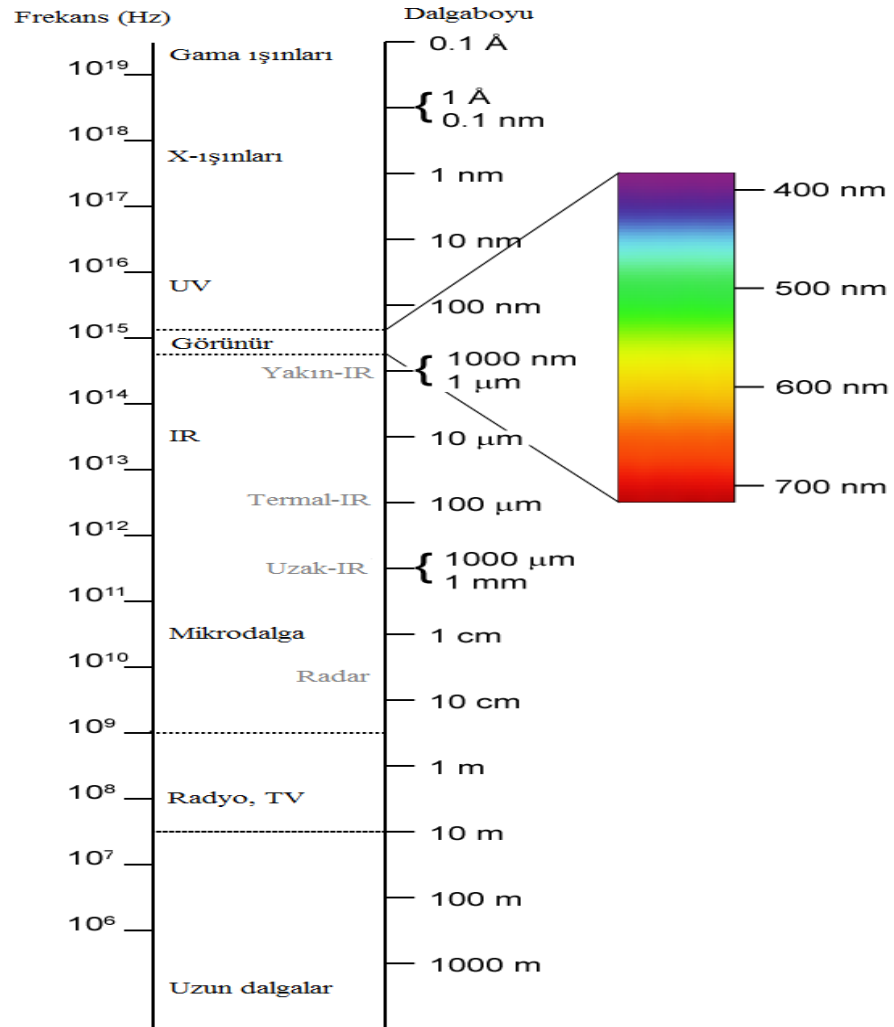


Şekil 3. 1 Tarihi eserler ve bilimin etkileşimi [44]

Antik materyallerin doğasını anlama, kullanımını ve üretim tekniklerini ortaya çıkarma, kökeni ve üretim tarihi gibi bilgiler elde etme ve bozunma mekanizmaları ile sebeplerini kavradıktan sonra uygun restorasyon metodları geliştirmek amacıyla konservasyon alanında kimya uygulamaları ilk olarak 18. yüzyılda uygulanmaya başlamıştır [45].

Pigment ve mürekkeplerin tanımlanabilmesi için kullanılan birçok yöntem vardır.

Bu yöntemler arasında elementel analize dayalı LIBS (laser-induced breakdown spectroscopy), XRF (X-ray fluorescence), ICP (inductively coupled plasma), AAS (atomic absorption spectroscopy), PIGE (proton induced γ -ray emission), PIXE (proton induced X-ray emission), SEM-EDX (scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray detection) ve moleküler analize dayalı HPLC (high performance (pressure) liquid chromatography), Uv-vis (ultraviolet-visible reflectance spectroscopy), MS (mass spectroscopy), IR (infrared spectroscopy), Raman (Raman spectroscopy) sayılabilir [46-49]. Tarihi eserlerden numune almak çoğu zaman imkansız olduğundan tahribatsız yöntemler seçilmelidir. Uygulanacak metod esere zarar vermemeli, hassas ve hızlı olmalıdır [50].



Şekil 3. 2 Elektromanyetik spektrum [51]

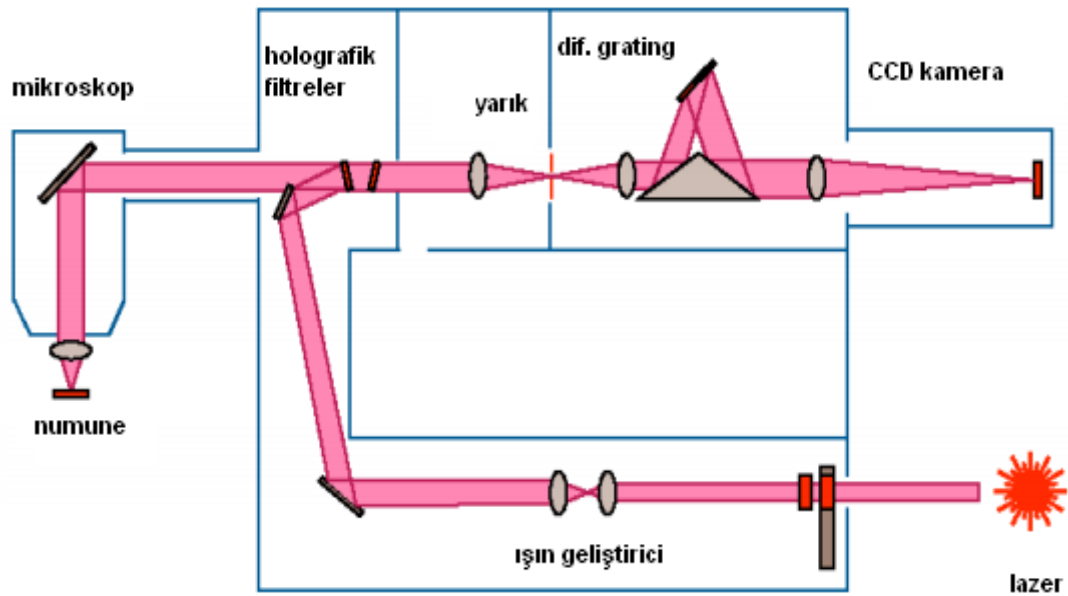
3.1.1 Raman Spektroskopisi

Işık bir madde ile etkileştiğinde; moleküllerle etkileşim olmadan direkt içinden geçebilir, absorplanabilir (IR, UV/vis , NMR spektroskopisi), absorplanıp farklı bir dalga boyunda yeniden yayılabilir (Floresans spektroskopisi) veya saçılabilir (Raman spektroskopisi) [52].

Molekül tanımlamada en çok kullanılan saçılma tekniği elastik olmayan Raman saçılmasıdır. Raman spektroskopisi; monokromatik ışıktan (genellikle lazer) saçılma olayı temeline dayanır.

Foton ile madde etkileştiğinde bağdaki elektronlar kısa süreli sanal hal oluşturmak üzere polarize olur. Bu sanal halden temel hale geçiş iki şekilde sonuçlanabilir.

1. Radyasyon frekansında değişiklik olmaz. Bu elastik saçılma şekline Rayleigh saçılması denir.
2. Radyasyon frekansında düşüş veya artış olur. Elastik olmayan bu saçılma türüne Raman saçılması adı verilir [52]. Raman saçılması doğası gereği zayıf prosestir, öyle ki saçılan her 10^6 - 10^8 fotondan yalnızca biri Raman saçılmasıdır [53]. Şekil 3. 3'de Raman spektroskopisinin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 3. 3 Raman spektroskopisi çalışma prensibi [54]

Numune genelde UV, görünür bölge veya yakın IR bölgesinde bir lazer ışını ile uyarılır. Saçılan ışık bir lens ile toplanır ve numunenin Raman spektrumunu elde etmek üzere filtre veya spektrofotometreye gönderilir [55].

Raman spektrum doğrudan numunenin titreşim frekansı ile ilgili bilgi elde edebilir. Bu yolla numunedeki moleküler bileşim; standartların spektrumları ile kıyaslanarak tanımlanabilir [56]. Başta inorganiklerin analizinde kullanılan Raman spektroskopisi konservasyon uygulamaları için bozunmanın yollarını anlama konusunda yardımcıdır. [53], [57]. In-situ olarak kullanılabilen Raman spektroskopisi eski yazma eser ve boyamalardaki pigmentlerin tanımlanması, eserin yazıldığı zaman ve değeri gibi konularda restoratörlere önemli bilgiler sağlar [58]. Tahribatsız ve numune hazırlamadan analiz imkanı sağlayan bu teknik 1 µm çapın altındaki boyutlarda bile tek partikülle çalışmaya elverişlidir [59].

3.1.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

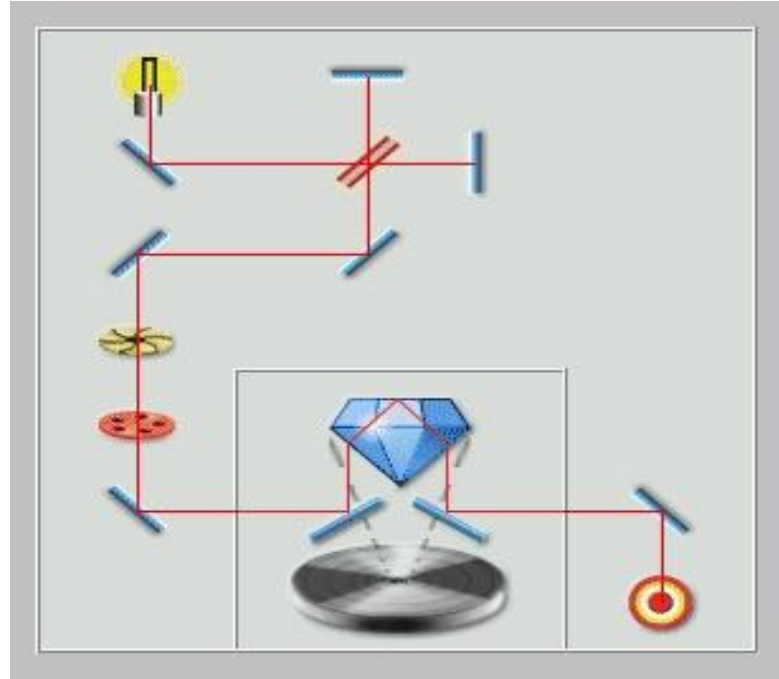
Kızılötesi (İnfrared) bölge elektromanyetik spektrumda üçe ayrılır. ISO 20473:2007 tanımına göre 0,78- 3 µm yakın infrared (NIR), 3- 50 µm orta infrared (MIR) ve 50-1000 µm uzak infrared (FIR) bölgeleridir [60]. Bir tür titreşim spektroskopisi olan infrared spektroskopisi; infrared ışınlarının molekülün titreşim veya dönme hareketleri tarafından absorplanması temeline dayanır.

İnfrared spektroskopide kızılötesi radyasyon numune içinden geçer. Bu radyasyonun bir kısmı numune tarafından absorplanır ve bir kısmı da içerisinden geçer. Belli bir aralıktaki frekansları (dalga boyları) kapsayan kaynaktan gönderilen fotonun enerjisi molekülün temel hali ile uyarılmış hali arasında enerji farkına sebep olur. Foton absorplanır ve molekül daha yüksek enerji seviyesine geçer. Radyasyondaki bu enerji kaybı ölçülür [52], [53]. Sonuç spektrumu molekülün parmak izi olan moleküler absorpsiyon ve transmisyonu oluşturur. Tıpkı parmak izi gibi iki molekül aynı İnfrared spektrumu üretemez [61]. Bu özellik İnfrared spektroskopiyi birçok alanda kullanışlı bir metod haline getirir [62].

FTIR spektroskopi tekniği interferometre denen içerisinde bütün infrared frekanslarının kodlandığı özgün tipte sinyal üreten optik bir aletle geliştirilmiştir. Böylece sinyal birkaç dakika yerine birkaç saniyede hızlı bir şekilde ölçülebilmektedir. Çoğu interferometrede ışın yarıcı kullanılmaktadır.

İnfrared enerji kaynaktan yayılır. Işın, numuneye gönderilen enerji miktarını kontrol eden bir aparat içinden geçer. Işın spektral kodlamanın yer aldığı interferometreye gelir. Sonuçlanan interferogram sinyali interferometreden çıkar. Işın numuneye ulaşır. Numuneye özgü karakteristik enerji frekansında absorplanır. Işın son olarak ölçüm için dedektöre ulaşır. Ölçülen sinyal dijitalleştirilir ve Fourier dönüşümün yer aldığı bilgisayara gönderilir. Sonuçlanan İnfrared spektrumu kullanıcıya sunulmuş olur [62].

ATR (Attenuated Total Reflectance); numunenin bir sensör ile teması sonucu spektrumunun kaydedilmesi ile uygulanan bir tekniktir. KBr pellet gibi numune hazırlama metodlarına ihtiyaç duymayan ATR; tahribatsız analiz sağlayan bir teknik olması açısından gayet kullanışlıdır [61].

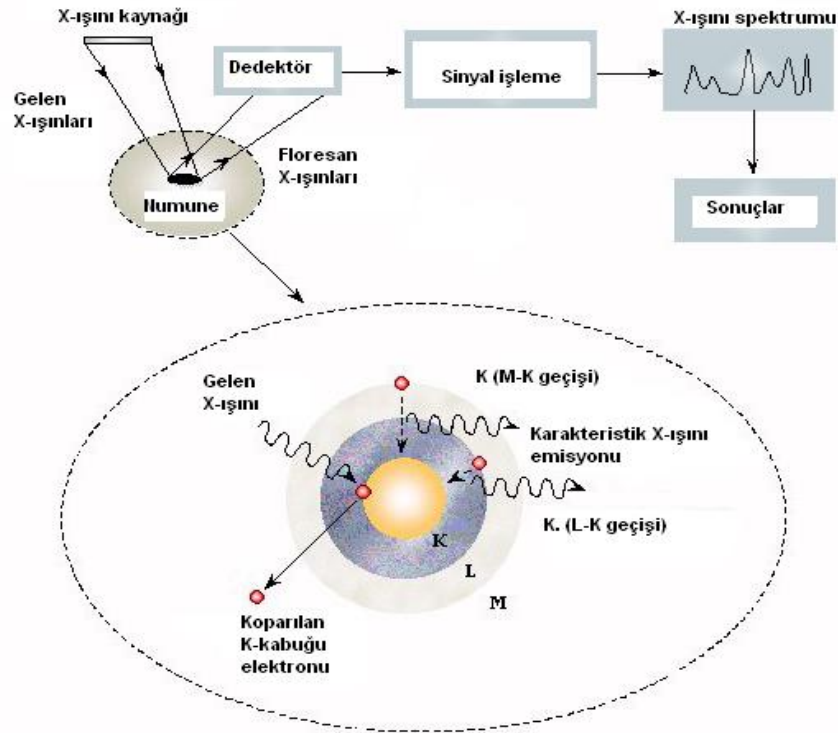


Şekil 3. 4 ATR-FTIR spektroskopisi çalışma prensibi [63]

Raman spektroskopisini tamamlayıcı nitelikte olan İnfrared spektroskopisi kimyasal yapıların tanımlanması ve karakterizasyonunda önemli bir tekniktir [64]. FTIR teknikleri hem kağıt hem de üzerindeki yazının tanımlanması için kullanılabilir. Bunun yanı sıra kağıt yapımında kullanılan katkı maddeleri ve oksitlenmiş fonksiyonlar gibi bozunma ürünleri hakkında bilgi edinilebilir [65]. Fakat metalogallik veya organik mürekkep tanımlanması selüloz absorpsiyonu yüzünden zor olabilir [66].

3.1.3 X-Işınları Floresans (XRF) Spektroskopisi

X ışınları elektromanyetik spektrumun 0,01- 10 nm dalgaboyu aralığında yer almaktadır. X-ışınları Floresans (XRF) tekniği bir atomun yüksek enerjili X-ışınları kaynağı ile uyarılması sonucu iç kabuktan (orbital) bir elektronun koparılması temeline dayanmaktadır [67]. Dış kabuk elektronları bu boşluğu doldurmak için sırasıyla alt kabuğa inerler. İyonize olmuş atomdaki elektron dağılımı dengede değildir, çok kısa süre içerisinde ($\sim 10^{-15}$ saniye) normal hale döner. Bir dış kabuk elektronu bir boşluğu doldurduğunda belli bir miktar enerji kaybeder. Uyarılan atomlar elektron geçişleri sırasında X ışınları (ikincil X ışınları) yayarlar. Bu radyasyonun dalgaboyu atom numarası ile ilişkilidir. Elementler karakteristik dalgaboylarında radyasyon yayarlar ve şiddeti elementin derişimi ile orantılıdır.



Şekil 3. 5 XRF spektroskopisi çalışma prensibi [68]

Teknik; floresans radyasyonun analiz prensibi şekline göre dalgaboyu dağılımlı (WD-XRF) ve enerji dağılımlı (ED-XRF) olarak ikiye ayrılır [69]. X-ışını tüpünde (W, Mo, Cr veya Rh gibi genellikle saf bir metal) elektronlar üretilir, yüksek hıza çıkarılır ve bombardıman edilir. Gerekli durumlarda istenmeyen arka plan radyasyonunu ortadan kaldırmak için numune ile tüp arasına bir filtre yerleştirilebilir.

Genellikle daire veya yarık şeklinde olan kollimatörler küçük alanların uyarılmasında ışın boyutunu sınırlandırmak için kullanılır. Dedektöre ulaşan ışın oransal olarak boyutlandırılmış analog pulslara dönüştürülür ve sonra dijital puls işleme sistemi tarafından bilgiye dönüştürülür. Böylece bilgisayar tarafından okunan bilgi ve spektrum oluşturulur [70].

Tarihi eser analizinde birçok durumda majör elementlerden iz elementlere kadar kimyasal bileşimin belirlenmesi gerekir. μ XRF birçok elementi ppm derecesinde bile tespit edebilir. Aynı görünümde fakat farklı kimyasal bileşime sahip mürekkep ve boyaların; orijinal ve sonradan eklenmiş kısımları ayırt edilebilir [50].

Portatif ekipmanla in-situ analiz imkanı sağlayan XRF spektroskopisi C ve O gibi hafif elementleri göremez, bu yüzden organik pigmentlerin tanımlanmasında kullanılamazken inorganiklerle çalışırken etkilidir. Tahribatsız bir teknik olan XRF ile kalitatif ve yarı kantitatif analizler yapılabilir [71], [72].

3.2 Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Çeşitli zincir uzunluklu moleküller polimerik materyali oluşturur. Bir polimerin molar kütle dağılımı (MMD) molar kütle ağırlıkları ortalamalarının hesaplanması ile örneklendirilebilir. Yaygın olarak kullanılan ortalamalar; sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlık ortalama molekül ağırlığı ve z-ortalama molekül ağırlığıdır [73]. Molekül ağırlığı belirleme kullanılan tekniğe bağlıdır. Osmotik basınç ve çözeltideki molekül sayısının sayılması gibi koligatif ölçümlere dayanan M_n (sayıca ortalama molekül ağırlığı) şu şekilde ifade edilir;

$$M_n = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} \quad (3.1)$$

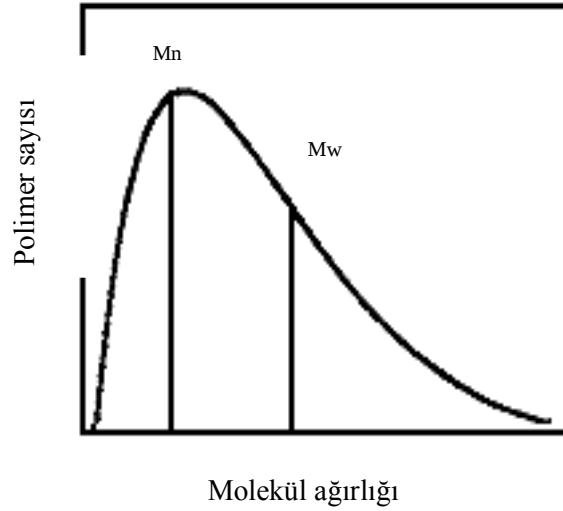
Işık saçınımı (light scattering) verilen kütlenin moleküllerinin ağırlık fraksiyonları temeline dayanan M_w (ağırlık ortalama molekül ağırlığı) değerini sağlar [74].

$$M_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i} \quad (3.2)$$

N_i : M_i molar ağırlığına sahip molekül sayısıdır.

MMD genişliği polidispersite (PD) olarak tanımlanır [73].

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (3.3)$$



Şekil 3. 6 Polimerlerin Mn ve Mw dağılımları [75]

Molar ağırlık ortalamaları değerleri her zaman (PD=1, monodispers dağılım olduğu durumlar hariç) $M_z > M_w > M_n$ şeklindedir [73]. Şekil 3. 6'de polimerlerin Mw ve Mn dağılımları gösterilmiştir.

3.3 Polimerlerde Polimerizasyon Derecesi (DP)

Polimerizasyon derecesi (DP), bir makromolekül olan polimerdeki monomer birimlerinin sayısı olarak tanımlanır. Moleküler büyüklük polimerizasyon derecesi ile tanımlanabilir. Polimerizasyon derecesini belirtmede çeşitli eşitlikler kullanılır. Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi Eşitlik (3. 4)'de gösterilmiştir.

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_i n_p(i) \cdot DP(i)}{\sum_i n_p(i)} \quad (3.4)$$

n_p : i kategorisinde DP polimerizasyon derecesine sahip olan molekül sayısı

Ağırlık ortalama polimerizasyon derecesi Eşitlik (3. 5) ve Eşitlik (3. 6)'da gösterilmiştir.

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum_i m(i) \cdot DP(i)}{\sum_i m(i)} \quad (3.5)$$

$$= \frac{\sum_i n_p(i) \cdot DP^2(i)}{\sum_i n_p(i) \cdot DP(i)} = \frac{\sum_i n_M(i) \cdot DP(i)}{\sum_i n_M(i)} \quad (3.6)$$

$m(i)$: i kategorisindeki zincirlerin ağırlığı

n_M : i kategorisindeki monomer sayısı

Eşitlik (3.7) ve (3.8)'de gösterilen viskozite ortalama polimerizasyon derecesi viskozimetre ile elde edilir.

$$\overline{DP}_v = \left(\frac{\sum_i m(i) * DP^a(i)}{\sum_i m(i)} \right)^{1/a} \quad (3.7)$$

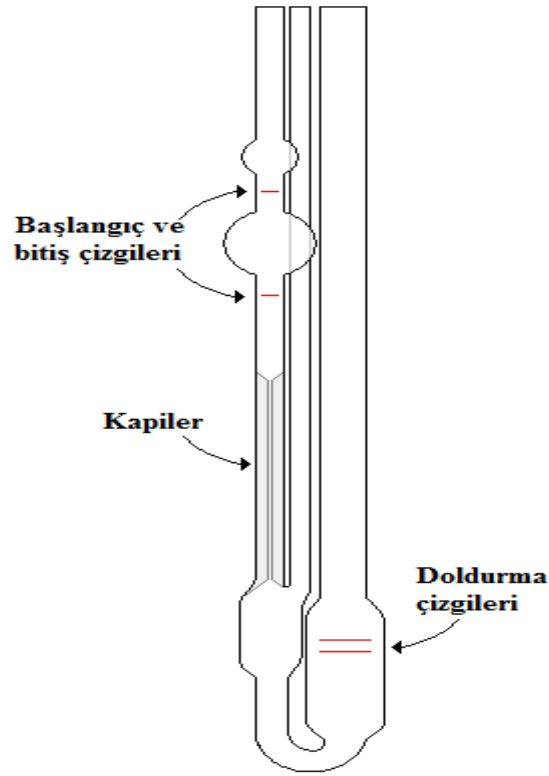
$$= \left(\frac{\sum_i n_M(i) * DP^{1+a}(i)}{\sum_i n_M(i) * DP(i)} \right)^{1/a} \quad (3.8)$$

a : farklı polimer-çözücü kombinasyonları için 0,5-0,8 arasında değer alan bir sabit [76].

3.4 Viskozimetre ile $\overline{DP}_v$ Belirlenmesi

Makromoleküler değişimlerin; yaşlanma ile kağıdın mekaniksel özelliklerini nasıl etkilediğini öğrenmek çok önemlidir. Selüloz zinciri özellikleri selüloz liflerinin özelliklerini belirler. Selülozun ortalama polimerizasyon derecesi; kağıdın durumunu belirlemede önemli bir indekstir çünkü selüloz makromoleküllerinin ortalama uzunluğu ile ilişkilidir. Selüloz zincirinin ortalama uzunluğundaki düşüş kağıt liflerinin mukavemetinin azalmasına sebep olur [77].

DP ölçümü, yaşlandırma boyunca kağıt özelliklerinin görüntülenmesinde en popüler kimyasal metot olarak literatürde yerini alır. Selülozun ortalama DP'si çeşitli fizikokimyasal özelliklere dayanan direkt metodlar (ışık saçınımı, sedimentasyon/difüzyon, buhar basıncı osmoz) ile belirlenebilir. Bu metodlar karmaşıktır, fazla zaman gerektirir ve komplike ekipmanlara ihtiyaç duyar. DP belirlemede en basit ve hızlı metod selüloz çözeltisinin viskozitesinin belirlenmesi temeline dayanır. Pratikte viskozite direkt olarak ölçülemez [78]. Bunun yerine, polimerin seyreltik çözeltilerinin ve çözücünün kapiler bir viskozimetrede akış zamanları ölçülür (Şekil 3. 7).



Şekil 3. 7 Kapiler Ubbelohde viskozimetre tüpü [71]

Viskozite ölçümünde çeşitli kapiler viskozimetreler kullanılabilir, en yaygın çözücü CED'dir [73], [80]. Kağıt bozunması için kimyasal bir kıstas elde etmek için viskozitenin polimerizasyon derecesine dönüştürülmesi gerekir.

Ortalama polimerizasyon derecesi karbonil gruplarının etiketlendiği CCOA metoduyla GPC (SEC) ile de belirlenebilir [81-89].

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.9)$$

t: akış süresi

η : viskozite

0 indeksi : saf çözücü için indeks

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C \cdot \eta_0}$$

(3.10)

C: polimerin çözeltideki derişimi [76]

Çözelti derişimi (C) Eşitlik (3.11)'den hesaplanır.

$$C = \frac{m_D}{V_{CED} + V_{H_2O}} \text{ [g/dL]} \quad (3.11)$$

C: Çözelti derişimi (g/dL)

m_D : Kuru kağıt miktarı

V_{CED} : Kullanılan CED hacmi

V_{H_2O} : Kullanılan su hacmi

Eğer (t_s) ile (t_0) aynı tüp kullanılarak ölçülüyorsa spesifik viskozite Eşitlik (3.12)'den hesaplanabilir.

$$\eta_s = \frac{t_s - t_0}{t_s} \quad (3.12)$$

η_s : Spesifik viskozite

t_s : CED/kağıt çözeltisinin akış süresi (sn)

t_0 : CED çözücüsünün akış süresi (sn)

İntrinsik viskozite değeri Martin ampirik formülü ile hesaplanabilir (Eşitlik (3.13)).

$$\eta_s = [\eta].C.10^{k'[\eta].C} \quad (3.13)$$

$[\eta]$: İntrinsik viskozite

Martin sabiti $k' = 0,14$ (Kraft kağıtları için) [90]

$[\eta].C$ değeri Newton yaklaşım metodu ile hesaplanabilir. Buna alternatif olarak $[\eta].C$ değerini η_s 'in fonksiyonu olarak veren tablolar üretilmiştir. Bu tablolar sayesinde spesifik viskozite ve derişim değerlerinden $[\eta]$ değeri elde hesaplanabilir. Hesaplanan spesifik viskozite değerine karşılık gelen $[\eta].C$ değeri okunur. İntrinsik viskozite;

$$[\eta] = \frac{[\eta].C}{C} \quad (3.14)$$

İntrinsik viskozite değeri $\overline{DP}_v$ ile ilişkilidir. Eşitlik (3.15)'den hesaplanabilir.

$$[\eta] = K.\overline{DP}_v^a \quad (3.15)$$

K ve α Mark-Houwink sabitleridir. Literatür araştırmaları gösteriyor ki sabitler konusunda farklılıklar mevcuttur [9], [73], [80], [91], [92].

Bozunma süresi boyunca selüloz zincir birimi başına ortalama zincir makaslanması sayısı (s) Eşitlik (3.16)'da gösterilmiştir. Ortalama polimer zincir uzunluğu kullanılır ve makaslanmanın rastgele olduğu varsayılır. Rastgele zincir makaslanması polimerdeki bütün bağların makaslanma ihtimalinin eşit olduğu anlamına gelmektedir [76].

$$s = \frac{DP_0}{DP} - 1 \quad (3.16)$$

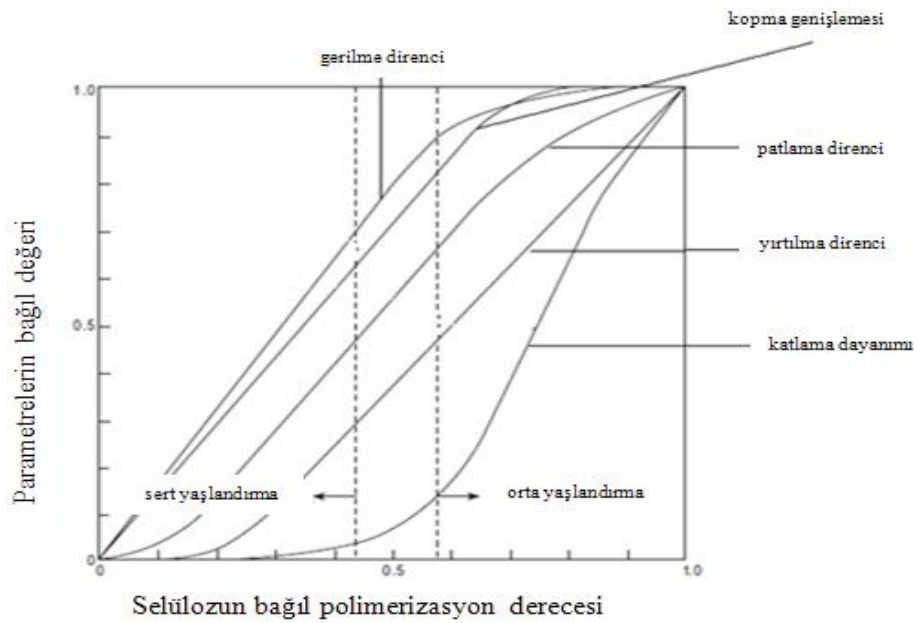
Kırılan selüloz birimlerinin, selüloz zinciri toplam glukoz birimlerine oranı Eşitlik (3.17) ile ifade edilebilir [93].

$$SCFU = \frac{SCFU}{DP_0} = \frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} \quad (3.17)$$

$$SCFU \times 100 = \text{başlangıçtaki bağların kırılma yüzdesi} \quad (3.18)$$

3.5 Hızlandırılmış (Yapay) Yaşlandırma

Tarihi kağıt dökümanlar ve sanat eserlerinin fizikomekaniksel, kimyasal ve optik özelliklerinin bozulması ile kültürel mirasın kaybıyla karşı karşıya kalınır [94]. Şekil 3.8'de selülozun yaşlandırılmasıyla bazı fiziksel özelliklerinin değişimi verilmiştir.



Şekil 3. 8 Selülozun çeşitli fiziksel özelliklerinin polimerizasyon derecesi ile değişimi [95]

Hızlandırılmış (yapay) yaşlandırma testleri; test edilen materyalin bozunma büyüklüğünü belirleme amacıyla yapılır ve sonrasında materyalin yaşam süresini uzatmak için metodlar geliştirmek hedeflenir [95]. Elde edilen bulgular ile yok olma süreleri veya bozunma hızları için ortam koşullarında materyalin performansı tahmin edilir [96]. Kağıdın restorasyon ve konservasyonu; kullanılacak malzemenin öncesi ve sonrası uzun vadeli davranışı hakkında bilgi sahibi olmayı gerektirir [94], [97]. Ortalama değerlere sahip bir depo alanında kağıdın yaşlanma prosesi çok yavaş ilerlese de sararma ve direnç kaybı gibi bozulmalar kısa süre içerisinde gözlemlenebilir hale gelebilir. Doğal yaşlanma prosesi hızlandırılmak istenen materyal iklimatik kabinlerde sert koşullara maruz bırakılır [98]. Kağıt kırılabilirliğine sebep olan mekanizma tam olarak anlaşılamamıştır. Asit katalizli hidroliz, oksidasyon, çapraz bağlanma ve termal bozunma birbirleriyle alakalıdır. Yaşlanma; yüzey işlemleri, dolgu maddeleri, yapıştırıcılar, asit gruplarının varlığı, mevcut metal iyonları, lignin ve bozunma ürünleri gibi içsel faktörlerin yanında depo koşulları, sıcaklık, nem, oksijen varlığı, ışık ve çevresel safsızlıklar gibi dışsal faktörlerden etkilenir [3], [94].

Çalışmaların kimyasal kararlılık ve kimyasal dayanım üzerine yoğunlaştığı literatürde şiddetli UV, güneş ışığı, nem, yüksek sıcaklık, asit, oksidasyon veya biyobozunma gibi etkilere maruz bırakarak çeşitli kağıtlar üzerinde yapılan testler mevcuttur [94], [95], [97], [99]. 105 °C’de 3 gün yaşlandırmanın doğal yaşlanma sürecinde 25 yıla tekabül ettiği iddia edilse de, bu kuru yaşlandırma çalışması çevresel nemden etkilenen doğal yaşlanma ile tam uyuşmamaktadır [94]. Hızlandırılmış yaşlandırma testleri son yıllarda üzerinde çokça çalışılan bir konu olsa da bazı sorular hala açıklığa kavuşmamıştır [98], [100]. Yaşlanmaya etki eden mekanizmaların kompleksliği sebebiyle belki yıllar sonra bile doğal yaşlanmayı tam anlamıyla yansıtan iklimatik kabin koşulları sağlanamayacaktır [97].

Bozunma süresince organik materyalde beliren fiziksel değişimlerin temelinde kimyasal değişimler olduğundan aslında hızlandırılmış yaşlandırma testleri kimyasal değişim çalışmalarını da içerir [95]. Bu çalışmalarda en iyi parametre seçilmelidir [101]. Kinetik analizde DP yerine 1/DP’ye; yani zincirde kırılan bağların sayısına odaklanmak en temel yoldur. Pigment ve boyaların solmasında genellikle ışığa maruz kalma süresine karşı renkli maddenin derişimini grafiğe geçirmek yerine, derişimin logaritmasını çizmek daha mantıklıdır. Yani değişimleri ölçecek spesifik bir özellik seçilmeli ve zamana karşı çizilen grafik yorumlanmalıdır.

Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kullanılan eşitlikler arasında en yaygın kullanılanlarından biri ise Arrhenius eşitliğidir [102-104].

$$k = A \exp \left(-\frac{EA}{RT} \right) \quad (3.19)$$

ya da

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{-EA}{RT} \right) \quad (3.20)$$

EA: Arrhenius aktivasyon enerjisi

R: gaz sabiti (8.314 J/molK)

T: sıcaklık (K)

A: pre-eksponansiyel faktör

k: hız sabiti

Reaksiyon mertebesi de değerlendirilmesi gereken bir özelliktir. Bir maddenin herhangi bir zamanda derişimindeki değışimin hızı matematiksel olarak şöyle ifade edilir:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = kC^n \quad (3.21)$$

Çok küçük bir zaman aralığında (dt) maddenin derişimindeki değışim (dC) o anki konsantrasyonu (C^n) ve bir k sabiti ile çarpımına eşittir.

Sıfıncı mertebe bir reaksiyon:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = k \quad (3.22)$$

İntegral alınırsa;

$$C = C_0 - kt \quad (3.23)$$

Birinci mertebe bir reaksiyon:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right) = kC \quad (3.24)$$

İntegral alınırsa;

$$2,303 \log C = 2,303 \log C_0 - kt \quad (3.25)$$

Boya veya pigment bozunmaları genellikle 1. mertebeden reaksiyonlardır. Bu proseste genellikle O₂ vardır ve havadan gelen bu O₂ sınırsız olduğundan görünürde sabittir yani derişimi solma hızı reaksiyonuna girmez, sadece boyalı maddenin derişimi kullanılır. Bu yüzden reaksiyona pseudo- 1. mertebeden denilebilir.

Ana reaktifin yanında su, asit veya O₂ gibi 2. bir bileşen varsa reaksiyon 2. mertebededir [95].

Polimerizasyon derecesindeki değişim gözlenerek selülozun bozunma hız sabitine ulaşılabilir. Yüksek oranda nem varlığının suyun stokiyometrik olarak fazlasını barındırdığını varsayarak, yaşlandırma boşunca selüloz depolimerizasyonu 1. derece reaksiyon olarak düşünülebilir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k. t = \ln \left(1 - \frac{1}{DP_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{DP_t} \right) \quad (3.26)$$

k; glikozidik bağ kırılması (gün⁻¹)

t: zaman (gün)

DP₀ : t=0 anında polimerizasyon derecesi

DP_t : t=t anında polimerizasyon derecesi

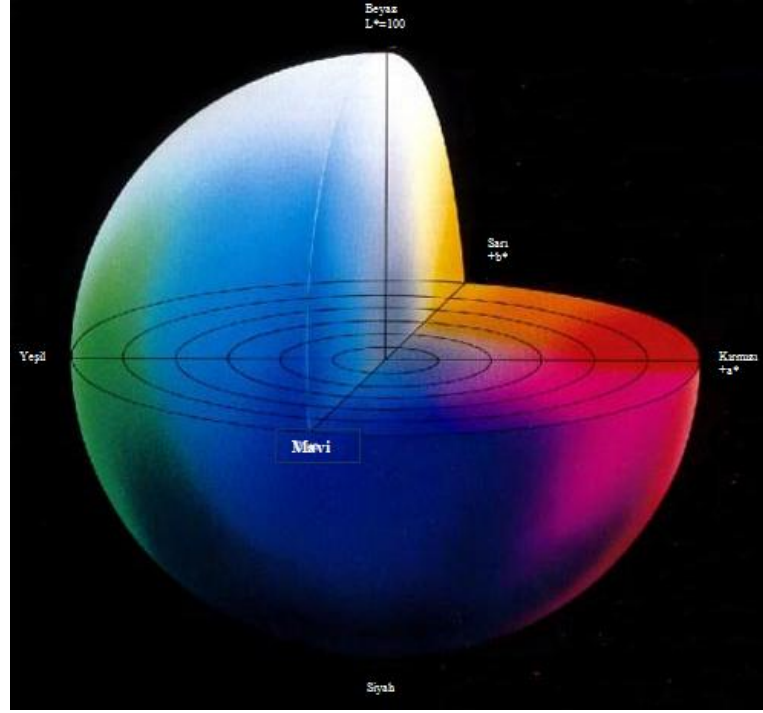
Hidrolizin ilk evrelerinde DP₀ ve DP_t büyüktür ve aşağıdaki yaklaşım kullanılabilir.

$$k. t = \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \right) \quad (3.27)$$

Zamana karşı $\left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \right)$ grafiği ile lineer ilişki varsayılarak glikozidik bağ kırılmasının hız sabiti hesaplanabilir [3].

3.6 Kolorimetri

Işığın çeşitli radyasyonlarına insan gözünün hassasiyeti her dalga boyu için sabit değildir ve kişiden kişiye değişir. Kolorimetri renkleri karakterize eden fiziksel nicelikleri ölçen bilimdir [105]. 1976'da CIE (Commission Internationale de L'éclairage) tarafından üç boyutlu uzayda renklerin yerleştirildiği CIE L*a*b* diyagramı (Şekil 3. 9) oluşturulmuştur [106].



Şekil 3. 9 CIE L * a * b * diyagramı [107]

Sıkça kullanılan CIE L * a * b * renk evreninde L * simgesi 0 ila 100 arasındadır ve açıklığı ifade eder. L * =100 değeri beyazı, L * = 0 değeri ise siyahı gösterir. a * ve b * ifadeleri ise kromatik karakteristiklerdir. a * artıdan eksiye doğru kırmızıdan yeşile giderken, b * artıdan eksiye doğru sarıdan maviye gider. Ek olarak kullanılan C * ifadesi renk doygunluğunu, h ise ton açısını belirtir [108].

Kromatik uzay tanımlandığında iki rengin farkını ölçmek gayet kolaydır. Renkli iki yüzeyin renk farkı iki nokta arasındaki geometrik uzaklıktır ve CIE L * a * b * uzayında şu şekilde hesaplanır [109]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3.28)$$

ΔE = Öklit uzaklığı

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (3.29)$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad (3.30)$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad (3.31)$$

BÖLÜM 4

MATERYAL ve YÖNTEM

4.1 Pigment Sentezi

Yazma eserlerin sayfa kenarlarına çekilen cetvellerde kullanıldığından, fakat zamanla bozunma göstererek sayfada kopmalara sebebiyet verdiğiinden bahsedilen yeşil renkli jengar (bakır pası) eski bir reçete izlenerek sentezlenmiştir [110]. Öncelikle bakır pası oluşturulmuş, daha sonra reçetede ki uygulama yapılmıştır.

0.1 mm kalınlığındaki tavlı bakırdan 3 cm eninde, 38 cm boyunda, 12,7 gram ağırlığında şerit şeklinde bir parça kesilmiştir. Kesilen bakır 250 mL'lik beher içerisine kıvrılarak yerleştirilmiştir. 1000 mL'lik bir beher içerisine pH'ı 2,88 olan üzüm sirkesinden 200 mL eklenmiştir. 250 mL'lik beher bakırın asetik asit kaynağı olan sirke ile direkt temasını önlemek için 1000 mL'lik beher içerisine yerleştirilmiştir. Beherin ağzı plastik parafin film ile kapatıldıktan sonra ve 40°C'de etüve yerleştirilmiştir. 48 gün sonra etüvden çıkarılan beherin ağzı açılarak oda sıcaklığında 2 gün bekletilmiştir. Oluşan pigment bistüri yardımı ile kazınarak toplanmıştır. Havanda dövülen pigment 1 gün desikatörde bekletilmiştir. Bakır pası denebilecek bu oluşumdan sonra tarifte belirtilen saflaştırma işlemi yapılmıştır. 0.8 gram temel pigment, 0.5 mL sirke damlatılarak ve havanda iyice dövülerek saflaştırılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulduktan sonra bir gün desikatörde bekletilmiştir.



Şekil 4. 1 Pigment üretimi- başlangıç



Şekil 4. 2 Pigment üretimi- 7. gün



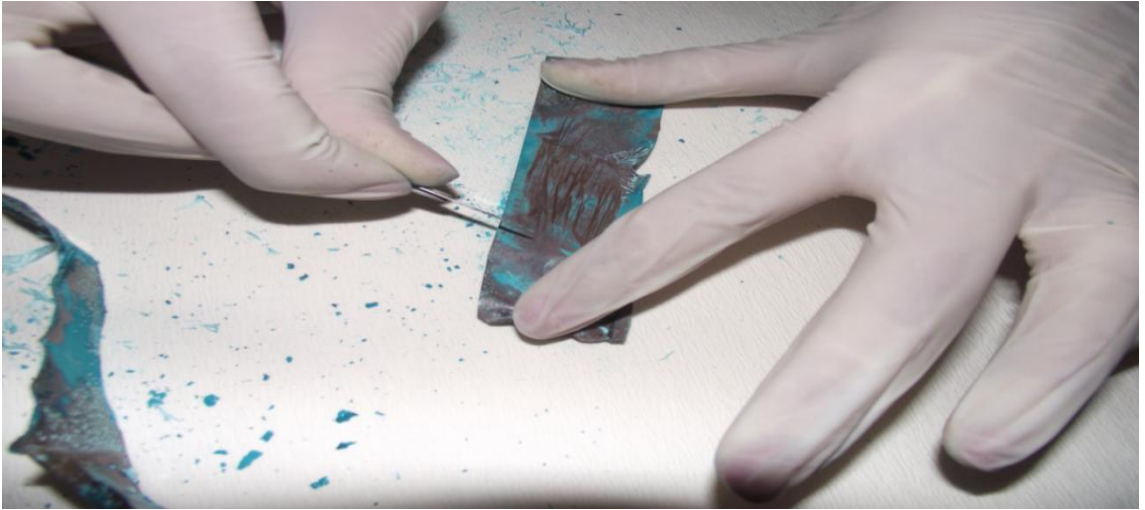
Şekil 4. 3 Pigment üretimi- 14. gün



Şekil 4. 4 Pigment üretimi- 25. gün

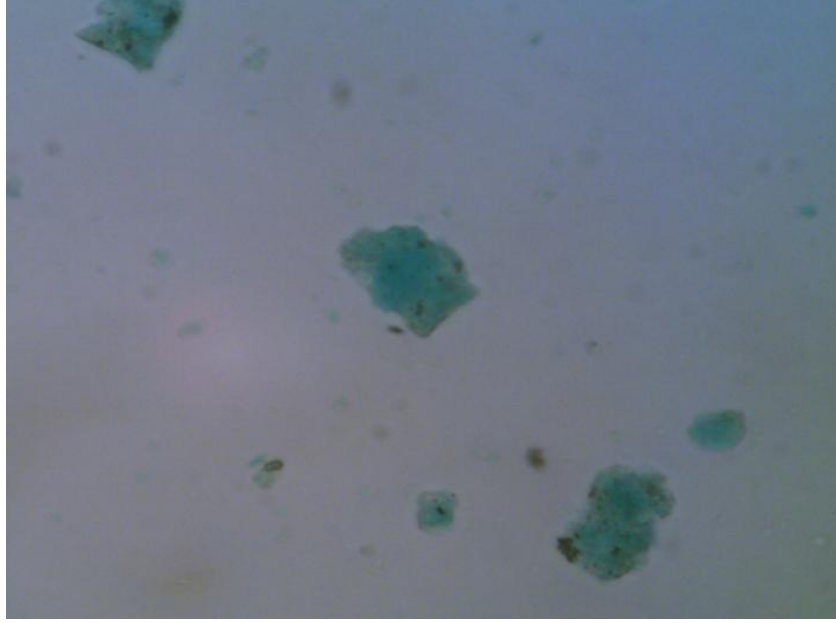


Şekil 4. 5 Pigment üretimi- 48. gün



Şekil 4. 6 Bistüri ile pigment kazıma işlemi

Elde edilen pigmentin Olympus marka BH2 model mikroskop altında X50 objektif kullanılarak kaydedilen görüntüsü Şekil 4. 7'dedir.



Şekil 4. 7 Üretilen pigmentin mikroskop görüntüsü

Bağlayıcı ortam olarak Arap zımkı seçilmiştir. Arap zımkı / saf su oranı 1 / 4 olacak şekilde karıştırılmış ve çözünme için 1 hafta oda sıcaklığında, ağzı kapalı bir kapta bekletilmiştir. Çözelti ince bir bezden süzöldükten sonra 0.8 gram saflaştırılmış pigment için 0.5 mL Arap zımkı çözeltisi kullanılarak boya hazırlanmıştır.



Şekil 4. 8 Elde edilen boya

Sahip olduğu filigrana dayanarak filigran katoloğuna göre 16. yüzyıl başlarında üretildiği düşünülen, makine yapımı, uzun lifli, ağartılmış Batı kağıdı kullanılmıştır [111], [112]. Kullanılan kağının görüntüsü şekil 4. 9’da gösterilmiştir.



şekil 4. 9 Kullanılan kağıt

Kağının kalınlığı 0.2 mm, pH değeri ise 6.88 olarak ölçülmüştür. Boya uygulamaları için kağıttan 3 cm X 3 cm boyutlarında 2 parça kesilmiştir. Üretilen pigmentten elde edilen boya; kalınlığı 0.03 mm olacak şekilde ince bir fırça ile kağıt üzerine sürülmüştür. Kağının kalınlık lmleri Mitutoya Absolute marka ID-C1012BS model mikrometre ile yapılmıştır. Kağıt numuneleri filigransız kısımdan alınmıştır.



şekil 4. 10 Kağıt üzerinde boya uygulaması

4.2 Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi

Hızlandırılmış yaşlandırma uygulaması; sıcaklık ve nem kontrollü, paslanmaz çelik hücreli, nem ölçümü için kuru ve yaş termometre sıcaklıklarını ölçen 2 ayrı Pt 100 sıcaklık hissedicisine sahip, PID kontrol sistemi ile ısıtma, oransal kontrol sistemi ile soğutma yapan Nüve İD 300 iklimatik test kabini (Şekil 4. 11) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. 11 Klimatik test kabini

Boyasız ve üretilen pigment ile boyanmış kağıtlar; kabinde 80°C sıcaklık ve % 65 bağıl nem koşullarında 12 gün tutulmuştur. Boyanmamış kağıt numunelerinden kabine koyulduktan sonraki 2., 5., 8. ve 12. günlerde viskozite ölçümlerinde kullanmak üzere parça alınmış, boyanmış kağıt ise 12. gün sonunda kabinden çıkarılmıştır. Boyalı ve boyasız kağıt numuneleri ayrı ayrı yaşlandırılmıştır.

Hızlandırılmış yaşlandırma testi Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi Restorasyon ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

4.3 Raman Spektroskopisi Analizleri

Üretilen pigmentin Raman analizleri hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrasında numune hazırlamadan direkt olarak kağıt üzerinden yapılmıştır. Kırmızı pigmente sahip 4 numaralı eser ölçümleri için de kesit alınmamıştır.

Bu çalışmada analizler; Renishaw marka inVia Reflex model mikroskoplu Raman spektrometre sistemi ile yapılmıştır (Şekil 4. 12). Hızlandırılmış yaşlandırma öncesi pigment analizi için 514 nm lazer kaynağı ile 2400 l/mm grating seçilmiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası pigment analizi ve kırmızı pigment analizinde ise 785 nm- linefocus lazer kaynağı ile 1200 l/mm grating seçilmiştir. Kalibrasyon silikon pikine göre yapılmıştır. Cihaza Leica DM 2500M mikroskop ve CCD dedektör eşlik etmektedir.



Şekil 4. 12 Raman spektrometre

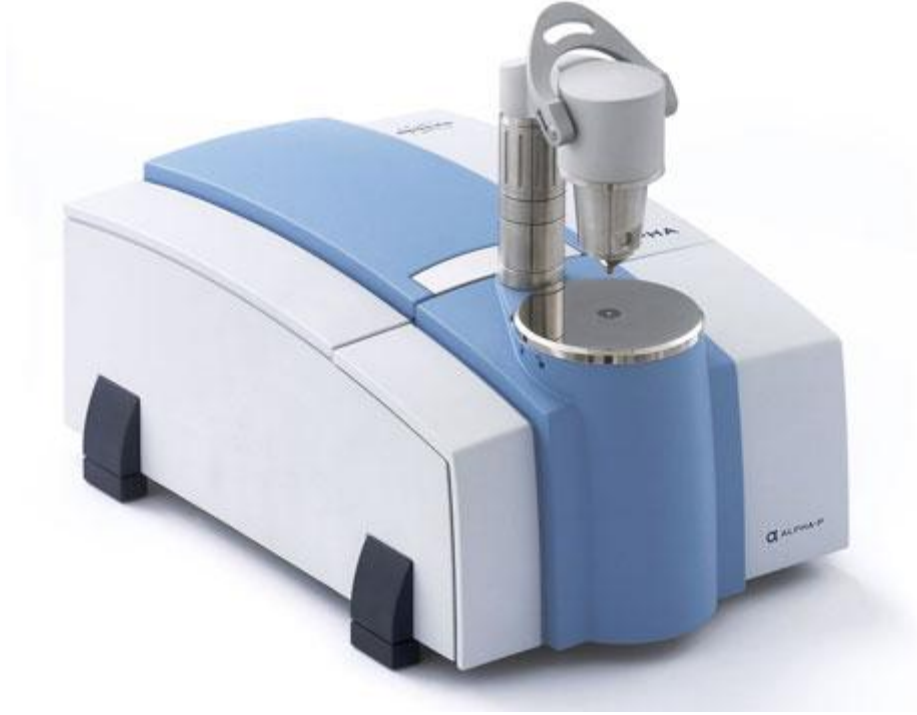
Mikroskop tablasına yerleştirilen numunelerin analiz noktası; bağlantılı renkli video kamera ile bilgisayar ekranından seçilmiş ve üzerlerine lazer ışını X50 büyütme objektif kullanılarak gönderilmiş, böylece tahribatsız analiz sağlanmıştır. Numunelerin muhtemel termal degradasyonu önlemek için lazer gücü %5’de sabitlenmiş ve maruz bırakma süresi 10 sn olarak ayarlanmıştır. Toplam akümüasyon 4 ve Raman çalışma aralığı 100- 3200 cm^{-1} (extended) olarak seçilmiştir.

Ölçümler oda sıcaklığında yapılmış, elde edilen veriler Wire 3.2 programı ile değerlendirilmiştir. Spektrumlarda 'baseline correction' işlemi yapılmamıştır.

Raman spektroskopisi analizleri Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi Restorasyon ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

4.4 FTIR Spektroskopisi Analizleri

Pigment analizleri hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrasında Bruker marka ALPHA-P model FTIR spektrometre ile yapılmıştır (Şekil 4. 13). Cihaz; DLATGS dedektöre ve KBr ışın yarıcısına sahiptir. Çalışma aralığı $400-4000\text{ cm}^{-1}$ olarak seçilmiş ve tüm spektrumlar oda sıcaklığında kaydedilmiştir.



Şekil 4. 13 ATR-FTIR spektrometre

KBr pellet hazırlama işlemi; pigmentin hidrasyon içeriğini değiştireceğinden elmas kristalli ATR aksesuarı kullanılmış, böyle tahribatsız analiz sağlanmıştır. Spektrumlar absorbands modunda 24 tarama ile 2 cm^{-1} spektral çözünürlükte alınmış, elde edilen veriler OPUS 6.5 programı ile değerlendirilmiştir.

ATR-FTIR spektroskopisi analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

4.5 μ XRF Spektroskopisi Analizleri

Elde edilen pigmentin, kullanılan kağıdın, faklı sağlamlık derecelerine sahip cetvellerin bulunduğu 3 adet yazma eserin ve kırmızı pigmente sahip bir eserin elementel analizi Na-U arası analiz yapan Bruker marka ARTAX model portatif μ XRF ile tahribatsız olarak yapılmıştır (Şekil 4. 14).



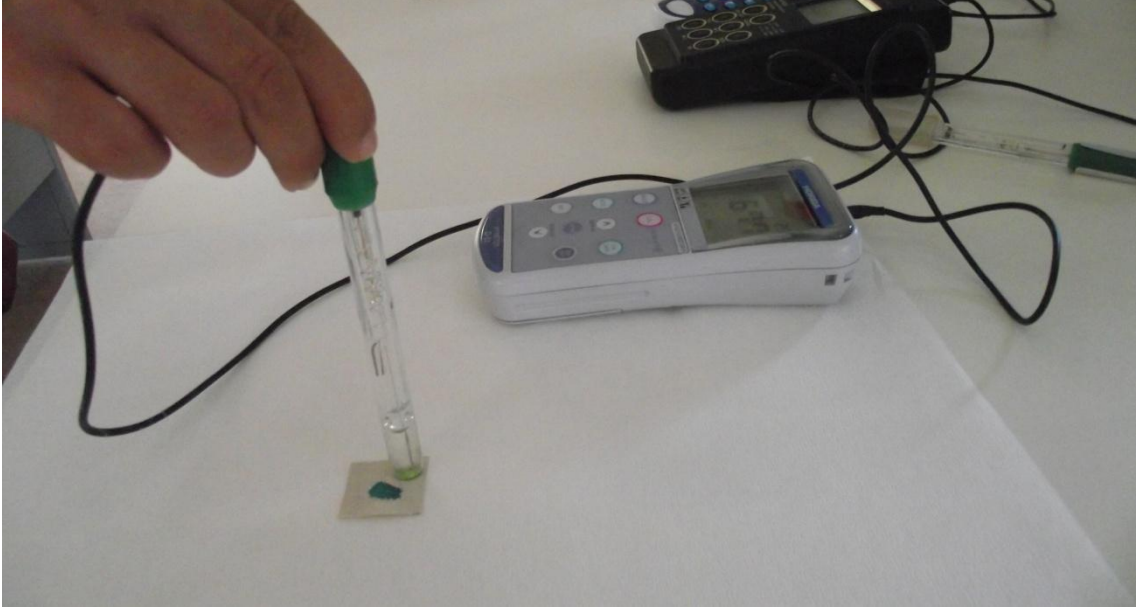
Şekil 4. 14 μ XRF spektrometre

Numunedeki elementlerden yayılan karakteristik radyasyon; elektrotermal soğutmalı, Be pencereleli 10 mm² aktif alana sahip Si dedektör (SDD) kullanılarak belirlenmiştir. X20 büyütmele entegre CCD kamera ile numune görüntüsü ve lazer noktası bilgisayar kontrol ekranından görülebilmektedir. Uyarma kaynağı olarak Mo anoda ve polikapiler lense sahip cihazda çalışma koşulları; hava atmosferinde 50 kV voltaj ve 600 μ A akım olarak seçilmiştir. Ölçüm filtresiz yapılmış olup süre 60 sn olarak ayarlanmıştır.

μ XRF spektroskopisi analizleri Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi Restorasyon ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

4.6 pH ölçümleri

Numunelerin pH ölçümleri hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrasında Horiba marka D51 model pHmetre ile yapılmıştır. pHmetreye bağlı prob olarak cam gövdeye sahip, yüzey ölçümüne elverişli Hanna marka HI 1413 model prob kullanılmıştır.



Şekil 4. 15 Yüzey elektrotlu pHmetre

4.7 Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümleri IEC standardına göre yapılmıştır. Ölçümleri için yaşlandırılmamış kağıt ile yaşlandırmanın 3. günü, 5. günü, 8. günü ve 12. günü evrelerindeki kağıttan yaklaşık 0.15 g tartılmıştır. Alınan numuneler yaklaşık 0.25 mm² alanında parçalara ayrılmış ve 25 mL bakır etilendiamin (CED) (Merck 1092881000) ile 25 mL saf su içeren amber şişe içerisine koyulmuştur. Havanın korozyif etkisinden etkilenmemesi için azot basılan şişeler 280 rpm hızda çalışan çalkalayıcıda 4 saat tutulmuştur. Viskozite ölçümleri; 20 °C’de Schott CT52 ısıtıcılı su banyosuna sahip, kapiler ubbelohde modeli 53713/IC, aparat no 1049180 olan Schott marka ViscoSystem AVS 370 sistemi ile yapılmıştır. Çalkalayıcıdan alınan çözeltilerden 10-15 mL civarında kullanılmıştır. Ölçümler her bir numune çözeltisi için üçer kez yapılmış ve akış sürelerinin ortalamaları alınmıştır. Nem tayini, viskozite ölçümlerinde kullanmak üzere Precisa XM 60 cihazı ile her numuneden ortalama 0.1 g alınarak yapılmıştır.

Viskozite ölçümleri Enpay Endüstriyel Pazarlama ve Yatırım A.Ş’de yapılmıştır.

4.8 Renk Ölçümleri

Renk ölçümleri (kolorimetrik ölçümler) CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayında kağıdın ve üretilen pigment ile boyalı kısmın yaşlandırma öncesi ve sonrası renk bileşenlerinin değerlerini belirlemek amacı ile yapılmıştır. Her bir numune için 6 ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Kolorimetrik ölçümler için Datacolor ELREPHO cihazı kullanılmıştır.



Şekil 4. 16 Masaüstü spektrofotometre

Cihaz; 360- 700 nm dalgaboyu aralığında ölçüm yapan, difüz ışıklandırmalı ve 0° açılı ölçüm geometrisi ile çalışan, D65'e yakın ksenon ışık kaynağına sahip masaüstü bir spektrofotometredir. Ölçümler sırasında 6,5 mm aydınlatma 2,5 mm ölçüm alanına sahip USAV ölçüm gözü aparatı kullanılmıştır. Elde edilen veriler Datacolor Tools Plus programı ile değerlendirilmiştir.

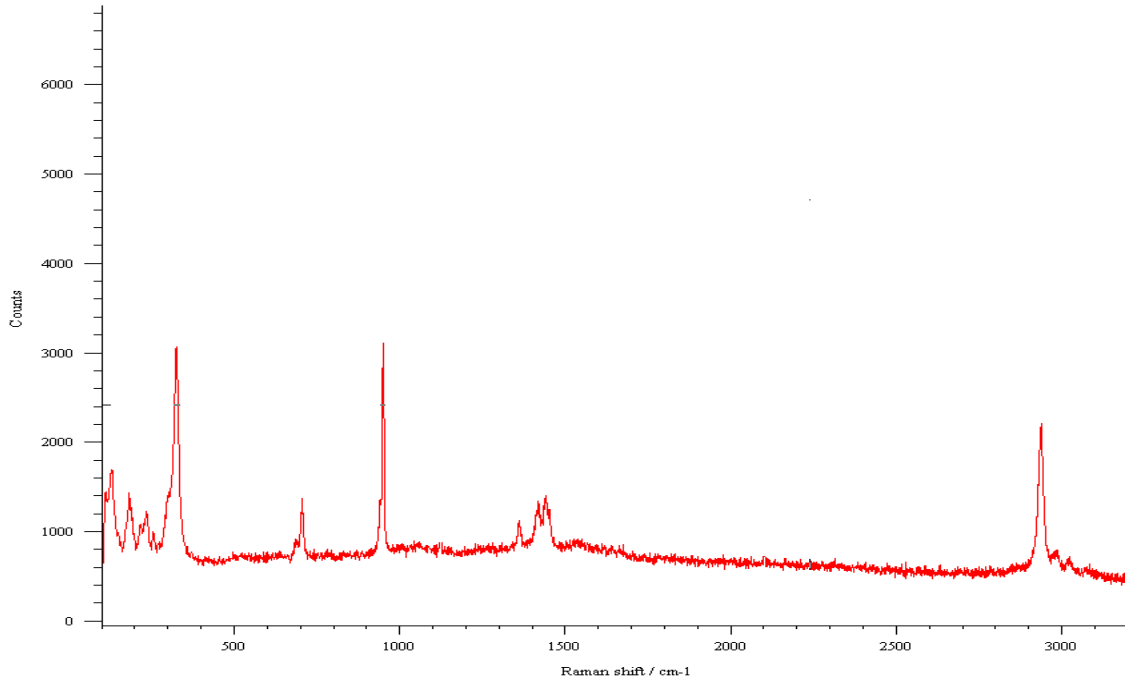
Kolorimetrik ölçümler Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi Restorasyon ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1 Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları

5.1.1 Üretilen Pigmentin Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Hazırlanan pigmentin yaşlandırma öncesinde kaydedilen Raman spektrumunda öne çıkan bantlar (Şekil 5. 1); 322 cm^{-1} 'de çok güçlü, 685 cm^{-1} 'de zayıf (omuz), 703 cm^{-1} 'de orta, 942 cm^{-1} 'de orta (omuz), 949 cm^{-1} 'de çok güçlü, 1360 cm^{-1} 'de orta, 1418 cm^{-1} 'de orta (omuz), 2942 cm^{-1} 'de güçlü, 2983 cm^{-1} 'de zayıf ve 3020 cm^{-1} 'de zayıf şiddettedir.



Şekil 5. 1 Pigmentin yaşlandırma öncesi Raman spektrumu

Bunlara ilave bantlar ise 109 cm⁻¹'de zayıf (omuz), 126 cm⁻¹'de orta, 179 cm⁻¹'de orta, 212 cm⁻¹'de zayıf (omuz), 229 cm⁻¹'de orta, 250 cm⁻¹'de zayıf (omuz) ve 1052 cm⁻¹'de zayıf şiddette görülmüştür.

685 cm⁻¹ ve 703 cm⁻¹'deki bantlar OCO deformasyon bantları şeklinde yorumlanabilir. 942 cm⁻¹ ve 949 cm⁻¹ bantları CC gerilme titreşimlerine, 1360 cm⁻¹ ve 1418 cm⁻¹ bantları ise CH₃ deformasyonu titreşimlerine bağlanabilir. 1441 cm⁻¹ bandının COO gerilme titreşimlerine ait olduğu, 2942 cm⁻¹, 2983 cm⁻¹ ve 3020 cm⁻¹ bantlarının CH gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [113-117]. Bu bantlara ait yorumlar Çizelge 5. 1'de toplu olarak gösterilmiştir. Bu bantlara sahip pigmentin nötral verdigris olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5. 1 Pigmentin yaşlandırma öncesi Raman bantları (cm⁻¹)

Raman bantları dalga numaraları (cm ⁻¹)	Yorum	
109 zayıf (omuz)	-	-
126 orta	-	-
179 orta	-	-
212 zayıf (omuz)	-	-
229 orta	-	-
250 zayıf (omuz)	-	-
322 çok güçlü	-	-
685 zayıf (omuz)	δ_{OCO} deformation	OCO deformasyonu
703 orta	δ_{OCO} deformation	OCO deformasyonu
942 orta (omuz)	ν_{CC} CC stretching vibrations	CC gerilme titreşimleri
949 çok güçlü	ν_{CC} CC stretching vibrations	CC gerilme titreşimleri
1052 zayıf	-	-
1360 orta	δ_{CH_3} deformation vibrations	CH ₃ deformasyonu
1418 orta (omuz)	δ_{CH_3} deformation vibrations	CH ₃ deformasyonu
1441 orta	ν_{COO} COO stretching vibrations	COO gerilme titreşimleri
2942 güçlü	ν_{CH} CH stretching vibrations	CH gerilme titreşimleri
2983 zayıf	ν_{CH} CH stretching vibrations	CH gerilme titreşimleri
3020 zayıf	ν_{CH} CH stretching vibrations	CH gerilme titreşimleri

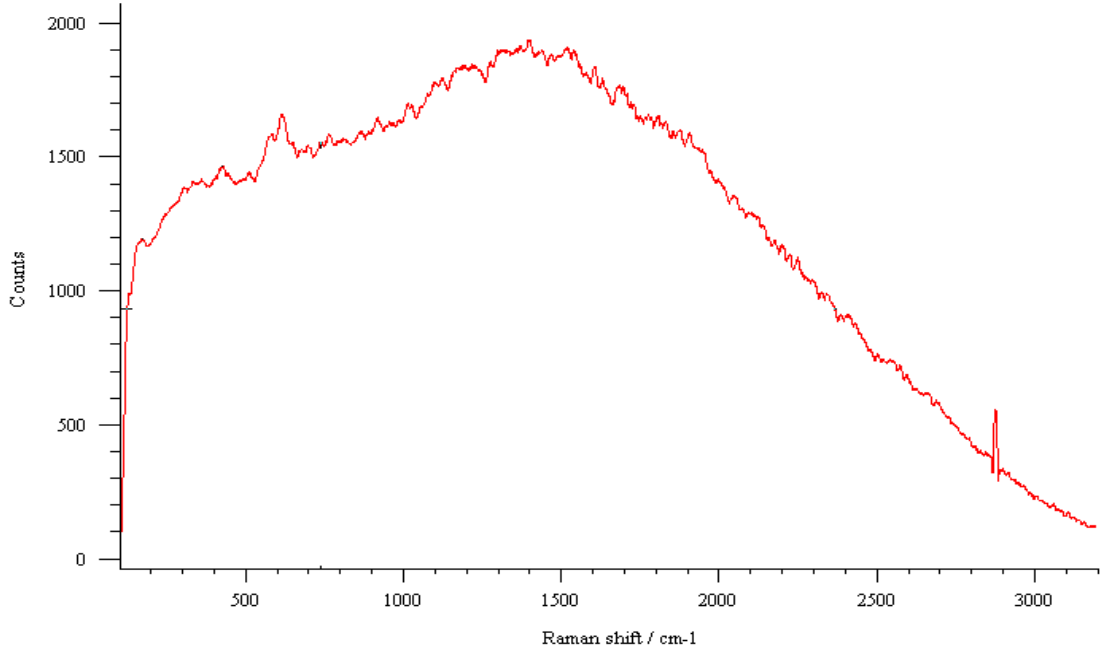
Literatürde nötral verdigris pigmentine ait Raman bantları Çizelge 5. 2’de gösterilmiştir.
 çz: çok zayıf, z: zayıf, o: orta, g: güçlü ve çg: çok güçlü şiddet anlamındadır.

Çizelge 5. 2 Literatürdeki nötral verdigris Raman bantları (cm⁻¹)

B2 [6]	Ticari bakır(II) asetat [6]	A2 [8]	A8 [8]	Bakır(II)asetat monohidrat [8]	R1-r [30]
107, 117, 124, 140, 179, 212, 225, 231 251, 298	178, 212, 224, 231, 251, 295	-	-	-	306 o (omuz)
319	321	-	-	-	-
-	-	-	-	-	327 çg
-	-	-	-	-	504 çz
-	-	-	-	-	518 çz
-	-	-	-	-	552 çz
633	-	633 z	633 çz	635	636 çz
-	-	650 z (omuz)	-	-	-
684	683	686 o (omuz)	684 o (omuz)	685 o (omuz)	685 z
702	702	702 g	702 g	703 g	704 o
938	937	939 o (omuz)	938 g (omuz)	937 g	940 o (omuz)
948	948	948 g	948 çg	947 çg	948 g
1052	1051	1052 çz	1055 çz	1053 çz	1053 çz
1360	1360	1358 z	1359 z	1358 z	1359 z
1417	1418	1416 o (omuz)	1417 o (omuz)	1416 o (omuz)	1417 z
1441	1439	1439 o	1440 o	1439 o	1438 o
1531	-	1534 çz	1531 çz	1530 z	-
-	1552	-	-	-	-
2162	-	-	-	-	-
2860	-	2863 çz	2861 çz	2862 çz	-
-	-	-	-	-	2866 çz
2936.5	2939	2941 o	2942 g	2940 çg	2944 o
2981	2982	-	-	-	-
2988.5	-	2985 z	2987 z	2984 z	2988 z
3022	3022	3023 z	3024 z	3023 z	3026 z
3031	-	-	-	-	-
-	-	3266 z	3269 çz	3270 çz	3266 çz
3374	-	3376 çz	3379 çz	3378 çz (geniş)	3378 çz
-	-	3466 çz	3467 çz	3470 çz (geniş)	-
3473	-	-	-	-	3472 çz
-	3480	-	-	-	-

Elde edilen Raman bantları ile literatür değerleri uyuşmaktadır. Bu bilgiler ışığında; elde edilen pigmentin beklendiği üzere nötral verdigris olduğuna karar verilmiştir [118]. Kimyasal formülü $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olan bakır (II) asetat monohidrat; nötral verdigris pigmentidir.

Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası nötral verdigrisin Raman spektrumu Şekil 5. 3’de gösterilmiştir.



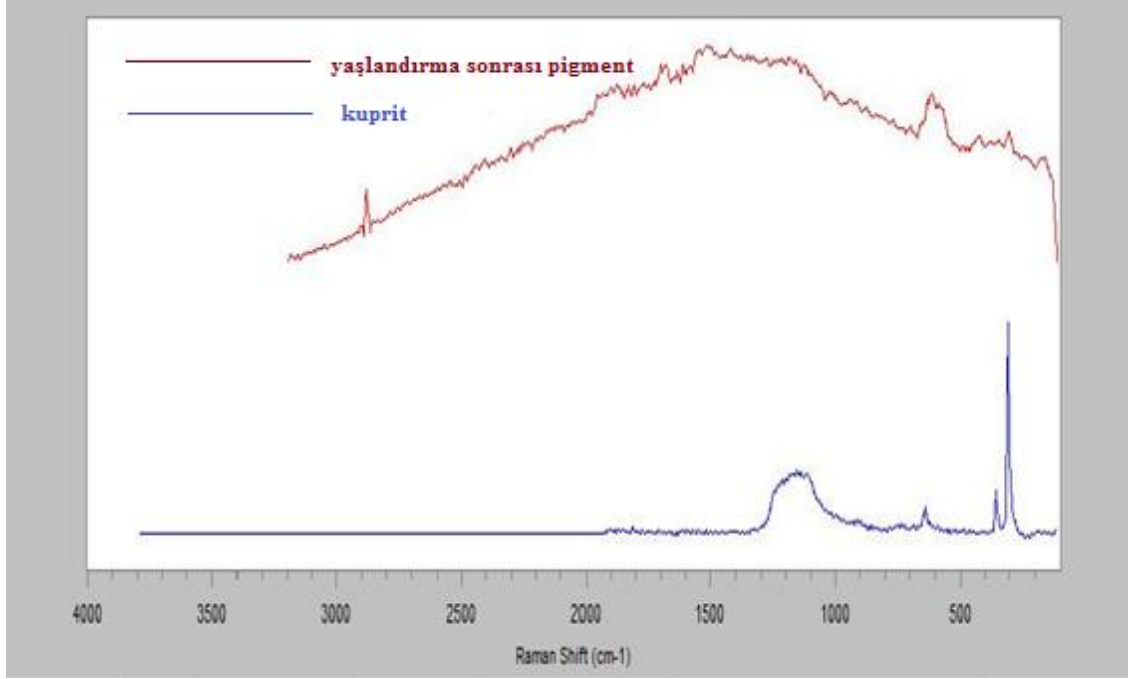
Şekil 5. 2 Pigmentin yaşlandırma sonrası Raman spektrumu

Yaşlandırma sonrası pigment 171 cm^{-1} , 415 cm^{-1} , 577 cm^{-1} , 608 cm^{-1} ve 2883 cm^{-1} ’de bant vermiştir.



Şekil 5. 3 Yaşlandırma sonrası pigmentin görüntüsü

Yaşlandırma sırasında ortamda klor ve kükürt gibi iyonlar bulunmadığından; atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), covellite (CuS) veya brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) gibi korozyon ürünlerine dönüşüm olmamıştır [119]. Korozyon ürünü olarak CuO (tenorite) ya da Cu_2O (cuprite) gibi bakır oksitlere veya bakır hidroksitlere dönüşüm beklenmiştir.

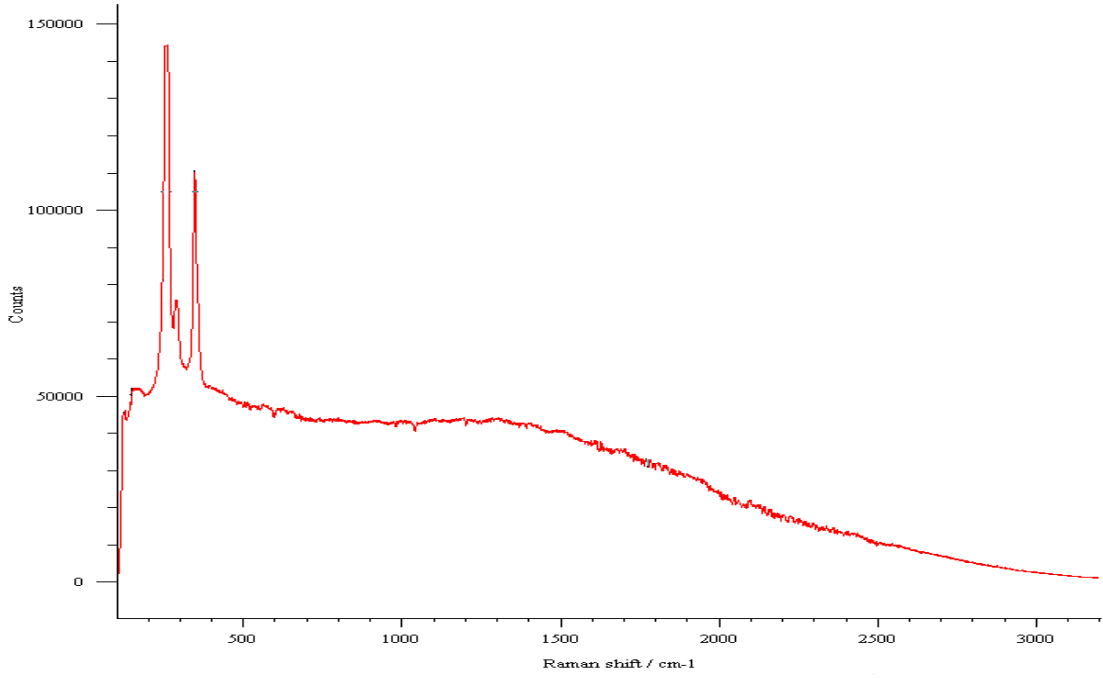


Şekil 5. 4 Kuprit ve yaşlandırılmış pigmentin Raman spektrumu

Kuprite ait karakteristik pikler ile yaşlanmış pigmentin verdiği bantlar uyuşmamıştır [120]. Bu yüzden pigmentin; bu çalışmada yaşlandırma sonrası kuprite dönüştüğü söylenemez. Siyah renkli tenorite minerali de incelenmiş fakat yaklaşık 143 cm^{-1} , 165 cm^{-1} , 220 cm^{-1} , 495 cm^{-1} ve 632 cm^{-1} 'deki karakteristik bantları bu çalışmada oluşmamıştır [121], [122]. Yaşlanmış pigmentin Raman analizi sonucu çok kaliteli bir spektrum elde edilememiştir, oluşan bantlar doğrultusunda yapılan karşılaştırmalar sonucunda ise yaşlanma sonrası pigmentin; tenorite veya kuprite dönüşmediği görülmüştür.

5.1.2 4 Numaralı Eserin Raman Spektroskopisi Analizi Sonuçları

4 numaralı eserin kırmızıya boyalı kısmında yapılan analiz sonucunda öne çıkan Raman bantları; 259 cm^{-1} 'de çok güçlü, 286 cm^{-1} 'de zayıf (omuz) ve 343 cm^{-1} 'de orta şiddette belirmiştir (Şekil 5. 5).

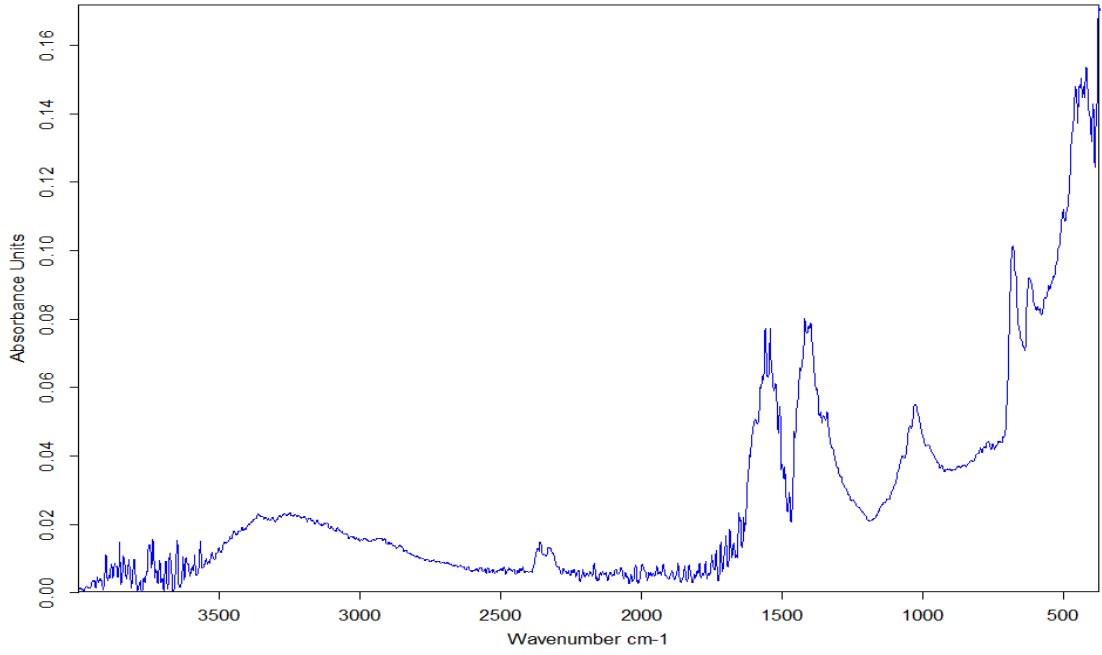


Şekil 5. 5 4 numaralı eserin Raman spektrumu

Elde edilen spektrum literatür ile karşılaştırıldığında kırmızı kısmın vermilion (cinnabar) içerdiği görülmüştür [123-125]. 259 cm^{-1} bandı Hg-S bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır [126]. Cinnabar olarak beliren HgS ilk olarak Türkiye’de Efes yakınlarında keşfedilmiş (M.Ö 315) doğal bir mineraldir ve 8. yüzyılda üretilmeye başlanan sentetik formu olan vermiliondan ayırt edilemez [127-130]. Fotokimyasal etkileşimler ile rengi kırmızıdan siyaha dönen pigment 4 numaralı eserde kararma veya bozunma ile kağıdın yapısına zarar verme gibi etkiler göstermemiştir [131].

5.2 Üretilen Pigmentin FTIR Spektroskopisi Analizi Sonuçları

Hazırlanan pigmentin hızlandırılmış yaşlandırma öncesinde kaydedilen ATR-FTIR spektrumunda öne çıkan bantlar; 621 cm^{-1} , 682 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} , 1047 cm^{-1} , 1347 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} , 1432 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 2940 cm^{-1} , 2983 cm^{-1} , 3256 cm^{-1} , 3362 cm^{-1} ve 3446 cm^{-1} dalga numaralarında görülmüştür. (Şekil 5. 6)



Şekil 5. 6 Pigmentin yaşlandırma öncesi ATR-FTIR spektrumu

Bunlara ilave bantlar ise 502 cm^{-1} , 2324 cm^{-1} ve 2355 cm^{-1} 'de görülmektedir. 621 cm^{-1} şiddetli bandının COO sallanma titreşiminden, 682 cm^{-1} 'deki diğer şiddetli bandın ise OCO deformasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. COO grubuna ait diğer bantların 1417 cm^{-1} ve 1592 cm^{-1} 'de COO asimetrik gerilme titreşimleri olarak belirdiği düşünülmektedir.

1027 cm^{-1} ve 1047 cm^{-1} 'deki bantlar CH_3 grubu CH sallanma titreşimlerine, 1343 ve 1437 cm^{-1} 'deki bantlar CH deformasyon titreşimlerine ve 2940 cm^{-1} ve 2983 cm^{-1} 'deki çok zayıf bantlar ise CH gerilme titreşimlerine bağlanabilir.

1650 cm^{-1} bandı OH deformasyonundan kaynaklanabilir. 3256 cm^{-1} , 3362 cm^{-1} ve 3446 cm^{-1} 'deki bantların asetat anyonuna bağlı tek su molekülünün OH gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir [8], [114], [115], [117]. Bu bantlara ait yorumlar Çizelge 5. 3'de toplu olarak gösterilmiştir.

Çizelge 5. 3 Pigmentin yaşlandırma öncesi ATR-FTIR bantları (cm^{-1})

	ATR-FTIR bantları dalga numaraları (cm^{-1})	Yorum	
COO	621	ρ_{COO} rocking vibration	COO sallanma titreşimi
	682	δ_{OCO} deformation	OCO deformasyonu
	1417	ν_{COO} asymmetric stretching vibrations	COO asimetrik gerilme titreşimleri
	1592		
CH ₃	1027	ρ_{CH} rocking vibrations	CH sallanma titreşimleri
	1047		
	1343	δ_{CH} deformation vibrations	CH deformasyonu
	1432		
	2940	ν_{CH} CH stretching vibrations	CH gerilme titreşimleri
	2983		
OH	1650	δ_{OH} deformation	OH deformasyonu
	3256	ν_{OH} stretching vibrations	OH gerilme titreşimleri
	3362		
	3446		

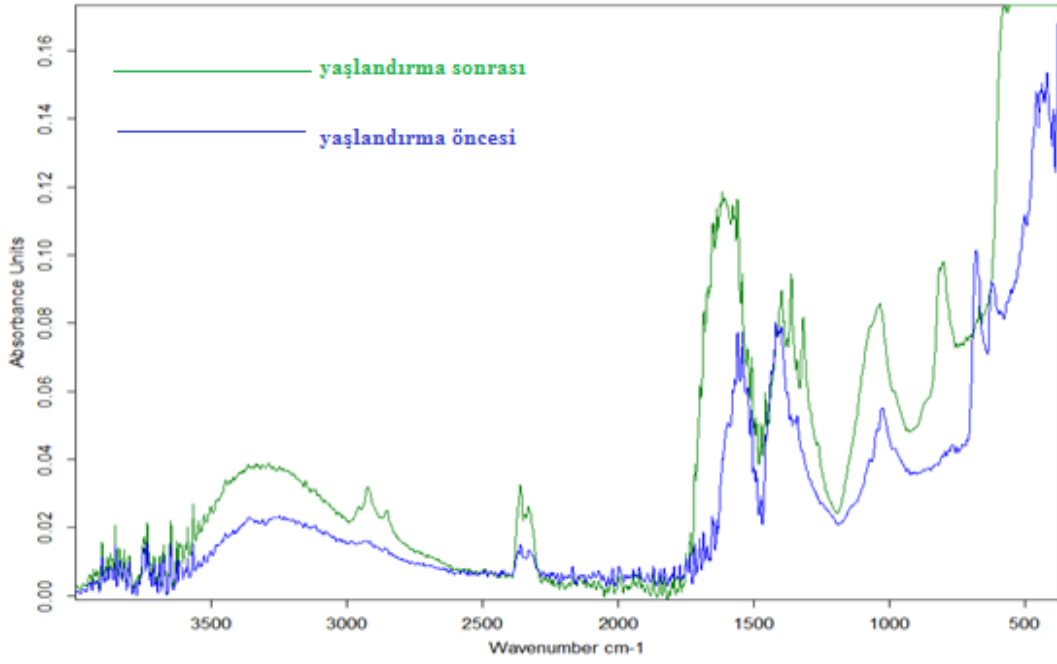
Raman spektroskopisi analizi sonucunda olduğu gibi ATR-FTIR sonuçları pigmentin nötral verdigris olduğunu desteklemiştir. Literatürde nötral verdis için yayınlanmış ATR-FTIR bantları Çizelge 5. 4’de verilmiştir.

Çizelge 5. 4 Literatürdeki nötral verdigris ATR-FTIR bantları (cm⁻¹)

A2 [8]	A8 [8]
520	508
626	626
686	686
1033	1032
1049	1049
1098	1098
1354	1354
1417	1419
1435	1432
1594	1596
1650	1649
2942	2942
2990	2990
3267	3266
3364	3363
3454	3459

Yapılan Raman ve FTIR analizleri sonucu cetevellerde kullanıldığı bildirilen '*jengar*' pigmentinin 'nötral verdigris' adlı, Cu(CH₃COO)₂.H₂O kimyasal formülüne sahip olan bakır (II) asetat monohidrat olduğu kanıtlanmıştır. Böylece eski reçetede tarifi verilmiş olan bir pigmentin kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

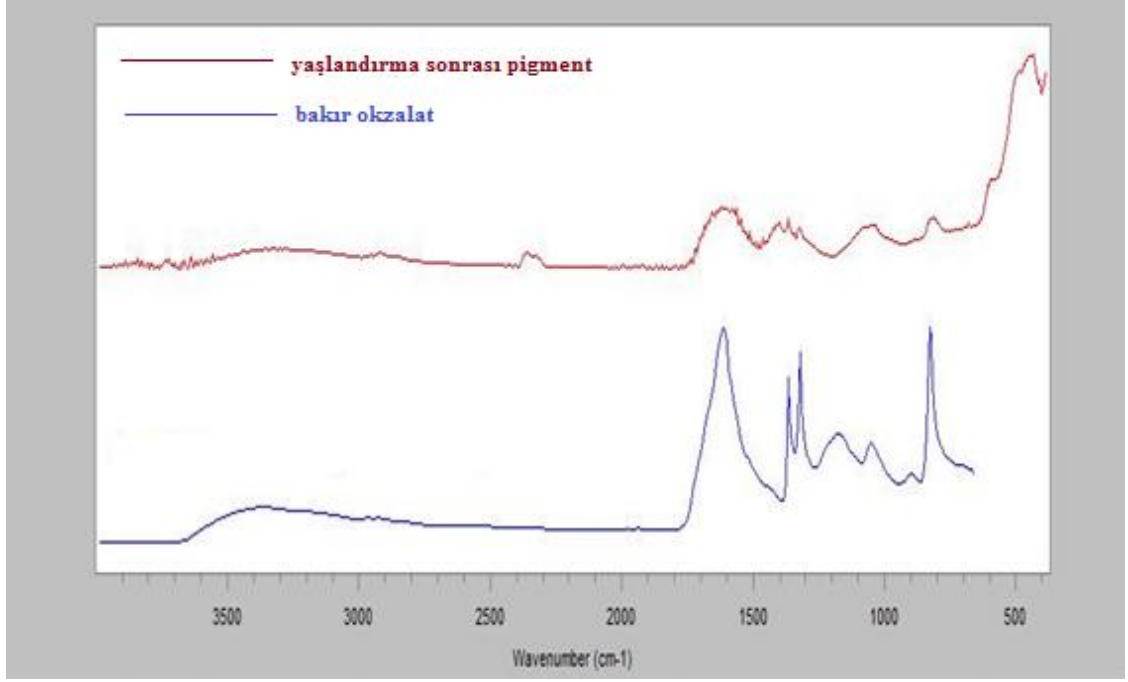
Yaşlandırma öncesi ve sonrasına ait ATR-FTIR spektrumları Şekil 5. 7'de birlikte verilmiştir.



Şekil 5. 7 Pigmentin yaşlandırma öncesi ve sonrası ATR-FTIR spektrumları

İki spektrum arasındaki en belirgin fark 806 cm^{-1} 'de oluşan banttır. Bunun dışında 2857 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} ve 2949 cm^{-1} 'de 3 bant daha belirmiştir. 666 cm^{-1} 'de düşük şiddette bir bant belirirken 621 cm^{-1} ve 682 cm^{-1} 'deki bantlar ise kaybolmuştur. 1316 cm^{-1} ve 1358 cm^{-1} 'de yeni bantlar oluşurken 1592 cm^{-1} 'deki bant 1604 cm^{-1} 'de merkezlenerek geniş bir bant haline gelmiştir. Yaşlandırma sonrasında COO grubuna ait bantlar kaybolmuştur. Fakat Raman spektrumunda olduğu gibi oluşması beklenen Cu-O bandı görülememiştir. Bu da pigmentin yaşlanmasının ardından bakır oksite (CuO) dönüşmediğini göstermektedir.

Yaşlanmış pigmentin FTIR spektrumu ile en çok uyuşan spektrum bakır okzalata ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) aittir. Her iki spektrum Şekil 5. 8'de verilmiştir.



Şekil 5. 8 Bakır okzalit ve yaşlanmış pigmentin FTIR spektrumu

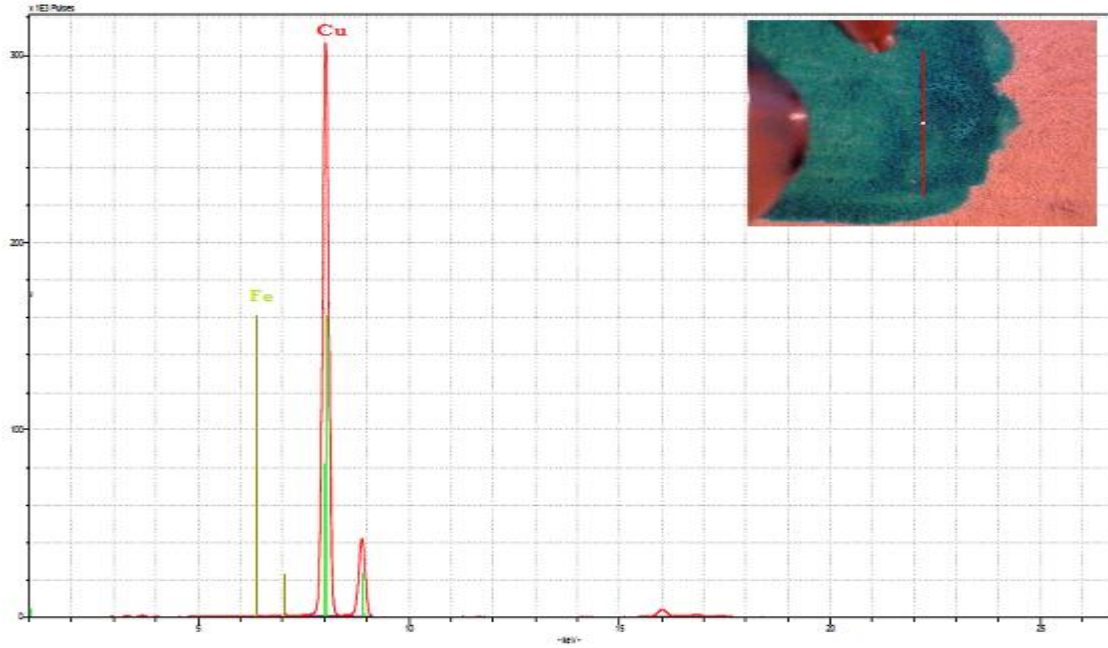
Bakır okzalit için yayınlanmış FTIR spektrumları ile karşılaştırıldığında; yaşlandırma sonrası pigmentin 806 cm^{-1} 'de verdiği bant okzalit iyonunun COO deformasyon titreşimlerine ve 666 cm^{-1} 'deki bant COO düzlem dışı sallanma titreşimlerine bağlanabilir. 1604 cm^{-1} merkezli geniş bant ise okzalit iyonunun CO gerilme titreşimlerinden ve 1358 cm^{-1} bandı CO asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanabilir [132-134]. Bu durumda yaşlanmış pigmentin bakır asetat monohidrattan bakır okzalata dönüşmüş olabileceği yorumu yapılabilir.

Genellikle liken ve mantar gibi mikroorganizmaların varlığında oluşan okzalit iyonu; kağıttan kaynaklanmış ve yaşlandırma esnasında pigmentten gelen bakır ile bir bileşik oluşturmuş olabilir [133]. Kesin bir sonuca varabilmek için eser üzerindeki okzalit iyonu varlığının biyolojik incelemeler ile desteklenmesi gerekmektedir.

5.3 μ XRF Spektroskopisi Analizi Sonuçları

5.3.1 Üretilen Pigmentin μ XRF Sonuçları

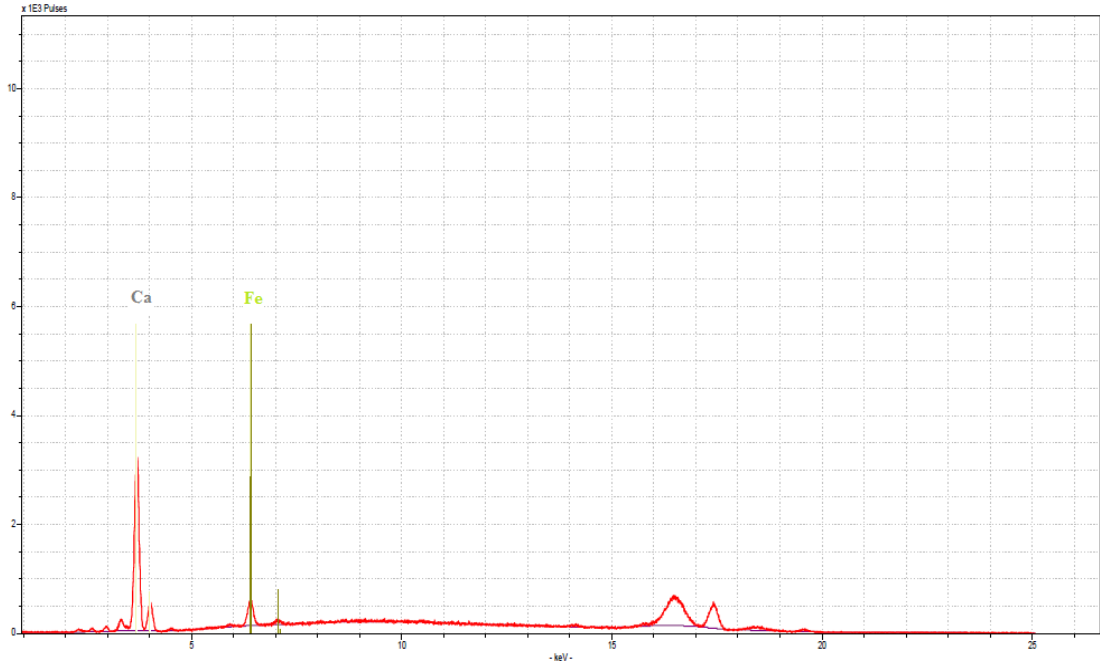
Üretilen pigmente ait XRF spektrumu, analiz noktasının görüntüsü ile birlikte Şekil 5.9'da verilmiştir. Analiz sonucunda verdigris pigmenti için anahtar element olan bakır ile kullanılan bakırdaki safsızlığı ifade eden eser miktarda demir tespit edilmiştir. Bakırın demire ağırlıkça oranı; pik alanlarının büyüklüğünü veren *net area* değerlerinin oranlanması ile $\text{Cu/Fe} = 760$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5. 9 Pigmentin μ XRF spektrumu

5.3.2 Kullanılan Kağıdın μ XRF Sonuçları

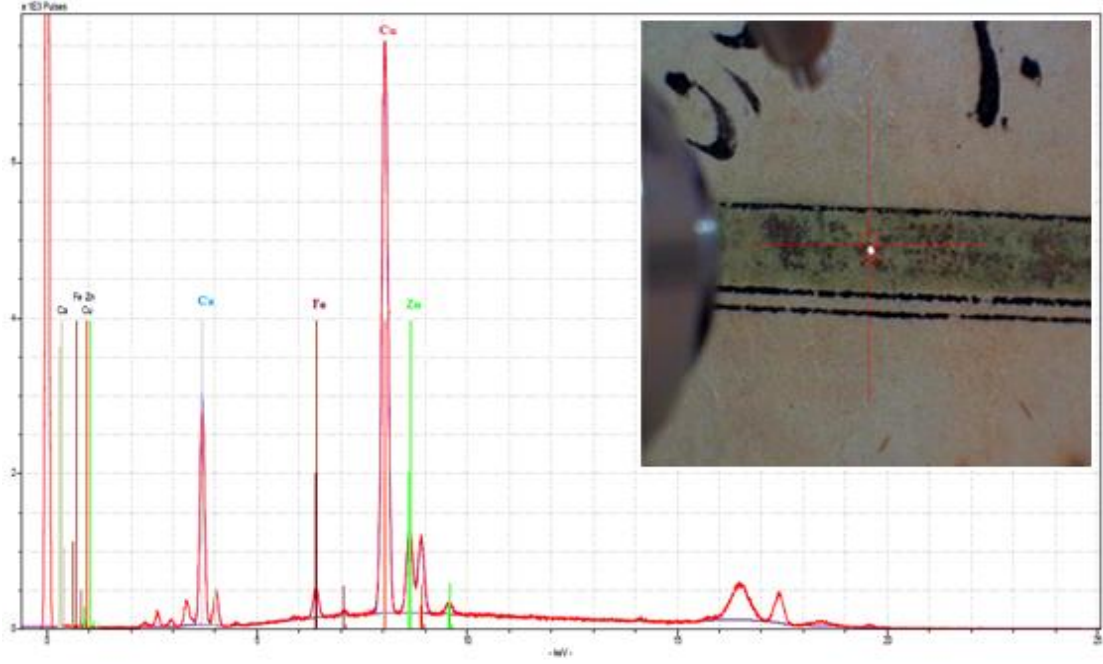
Pigmentin uygulandığı kağıdın XRF spektrumu incelendiğinde Ca ve Fe içerdiği görülmektedir. Kalsiyumun kağıt üretimi sırasında dolgu maddesi olarak CaCO_3 formunda kullanılmış olabileceği düşünülmektedir [135], [136]. Demir ise kağıdın yapım aşamasında bulunan metal iyonu safsızlığından kaynaklanabilir.



Şekil 5. 10 Kullanılan kağıdın μ XRF spektrumu

5.3.3 Cetvellerin μ XRF Sonuçları

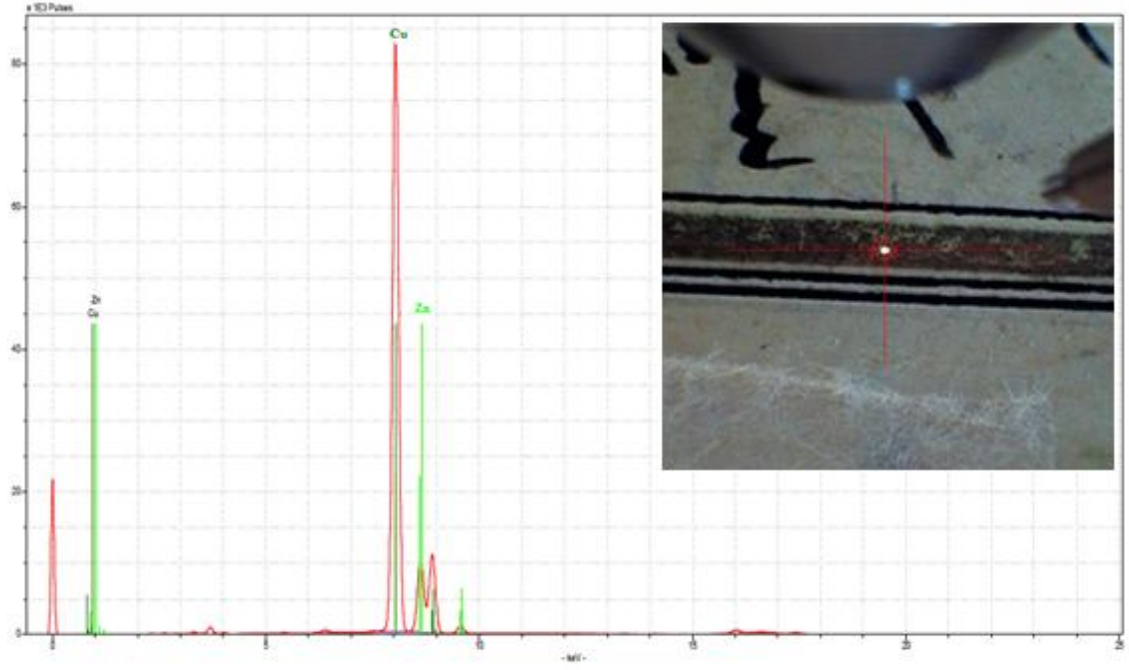
Cetvel kırıklarının ana sebebi olarak düşünülen bakır korozyonu, 3 değişik yazma eserde farklı etkiler yaratmıştır. Bu etkilerin sebebini araştırmak için kaydedilen μ XRF spektrumları analiz noktalarının görüntüleri ile birlikte Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13’de verilmiştir. Şekillerde elementlerin $K\alpha$ değerleri büyük fontta, renkli harfler ile simgelenilerek gösterilmiştir.



Şekil 5. 11 1 numaralı eserin μ XRF spektrumu

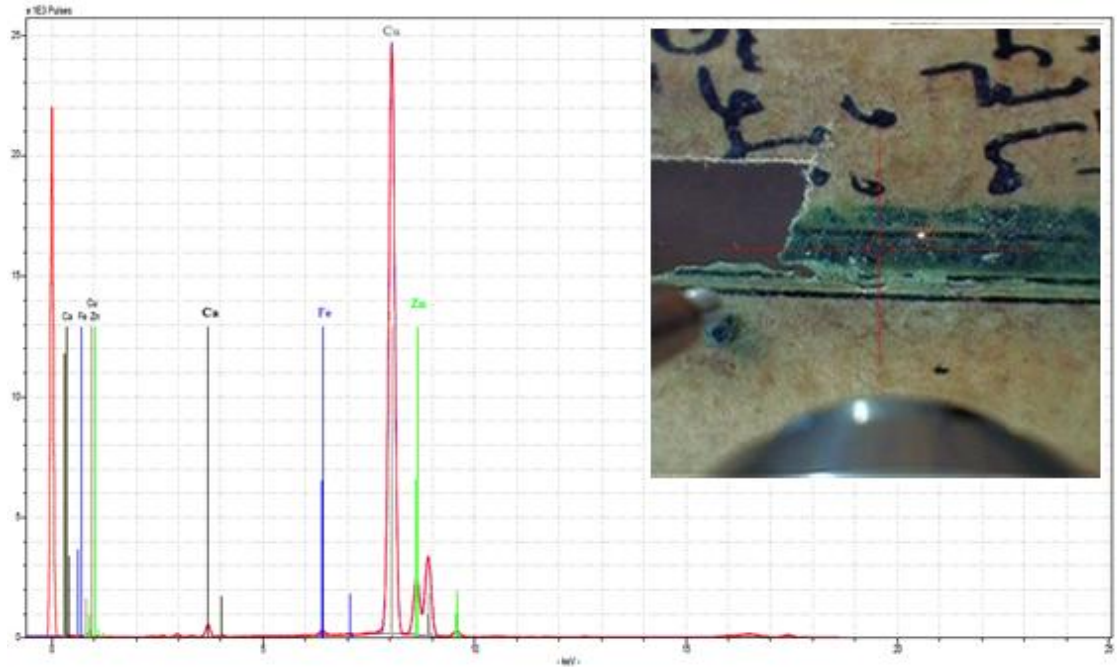
Elde edilen spektrum incelendiğinde 1 numaralı eserin majör element olarak Cu içerdiği, bunun yanı sıra Ca, Zn ve Fe elementlerini de bünyesinde barındırdığı görülmektedir. Ca elementinin kağıdın yapısından kaynaklandığı veya dolgu maddesi olarak kullanıldığı düşünülmüştür [135], [136]. Cu, Zn ve Fe elementleri ise kullanılan mürekkebin bileşiminde bulunan geçiş metalleridir.

Elde edilen spektrumda; her bir elemente ait *net area* değerleri kullanılarak ağırlıkça Cu/Zn oranı 6.54, ağırlıkça Zn/Fe oranı ise 3.2 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.12 2 numaralı eserin μ XRF spektrumu

2 numaralı eser majör element olarak Cu içermektedir, bunun yanı sıra Fe elementi varlığı da tespit edilmiştir. Korozyonun 1 numaralı esere göre bir üst aşamada olduğu 2 numaralı eserin ağırlıkça Cu/Zn oranı 7.66'dır.



Şekil 5.13 3 numaralı eserin μ XRF spektrumu

3 numaralı eserde majör element olarak Cu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra Ca, Zn ve Fe elementleri de mevcuttur. Ağırlıkça Cu/Zn oranı 9.92, ağırlıkça Zn/Fe oranı ise 14.49 olarak hesaplanmıştır.

İncelenen 3 yazma eserin ağırlıkça Cu/Zn oranları Çizelge 5. 5’de toplu olarak gösterilmiştir.

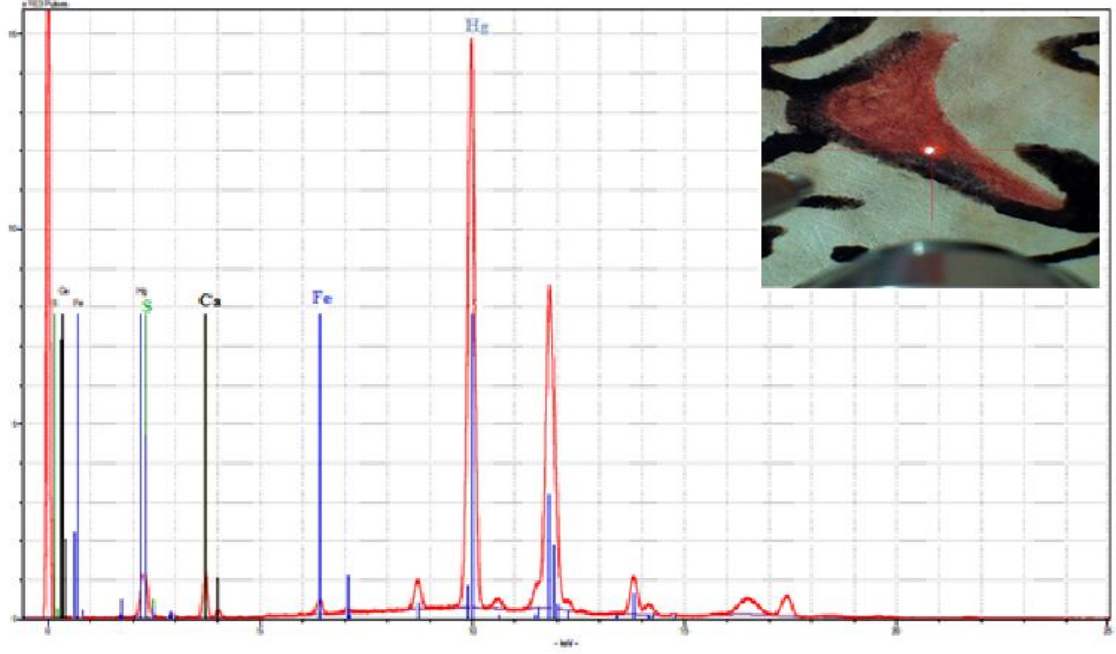
Çizelge 5. 5 İncelenen yazma eserlerin ağırlıkça Cu/Zn oranları

Eser No	1	2	3
Cu/Zn	6.54	7.66	9.92

Bu sonuçlar doğrultusunda Cu/Zn oranı arttıkça cetveldeki bozunmanın da arttığı görülmektedir. Çinko metalinin; bakır korozyonu ürünü oluşumunda inhibitör etkisi yarattığını söylemek mümkündür [113]. Bu durum non-Fenton geçiş metali olan çinkonun birçok sistemde oksitleyici türlerin üretimini azalttığı ve bakır ile demir içeren sistemlerde koruyucu görevi gördüğü gösterir [27]. Sonuç olarak; çinko metali cetvellerde kullanılan mürekkeplerde konsantrasyonu ile doğru orantılı bir şekilde antioksidant görevi görmüştür [5]. Çinkonun diğer geçiş metallerini içeren sistemlerde etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için ek metodların kullanımı ve daha fazla sayıda ve çeşitlilikte eserin incelenmesi gereklidir. Bozunmanın derecesi; görsel incelemenin yanı sıra analitik tekniklerle de belirlenmelidir.

5.3.4 4 Numaralı Eserin μ XRF Sonuçları

Elde edilen spektrum incelendiğinde 4 numaralı eserin kırmızıya boyalı kısmında majör element olarak vermilion için anahtar element olan Hg içerdiği ayrıca; S, Ca ve Fe elementlerine de sahip olduğu görülmektedir [137]. μ XRF sonuçları; Raman sonuçlarını desteklemiş ve incelenen pigmentin vermilion olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 5. 14 4 numaralı eserin μ XRF spektrumu

5.4 pH Ölçümleri Sonuçları

Yaşlandırma öncesi ve sonrasında kağıdın nötral verdigris ile boyanmış ve boyanmamış kısımlarından pH ölçümleri alınmıştır. Yaşlanma ile birlikte pigment içeren kısmın pH'ı yükselirken, kağıt kısmında pH düşüşü gözlenmiştir. Boyalı kısmın ilk pH değeri 5.34 son pH değeri ise 5.90'dır. Kağıdın ilk pH değeri 6.88 ve son pH değeri 6.13'tür. pH değerleri Çizelge 5. 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5. 6 Yaşlandırma öncesi ve sonrası pH değerleri

	Yaşlandırma Öncesi pH	Yaşlandırma Sonrası pH
Nötral Verdigrisli Kısım	5.34	5.90
Kağıt	6.88	6.13

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda kağıdın yaşlandırma ile asidik bozunmaya uğradığı yorumu yapılabilir. Nötral verdigris pigmentinin ise bozunma ile asitliği azalmıştır.

5.5 Viskozite Ölçümleri Sonuçları

Yaşlandırılmamış numune için IEC standardı [90] ve Immergut [138] tarafından yayınlanmış Mark-Houwink katsayıları kullanılarak örnek birer hesaplama yapılmıştır, diğer numuneler için de aynı yol izlenmiştir. IEC 60450 standardına göre yapılan hesaplamalarda $\alpha = 1$ ve $K = 7.5 \times 10^{-3} \text{ dL/g}$, Immergut tarafından bildirilen sabitler kullanıldığında ise $\alpha = 0.905$ ve $K = 1.33 \text{ mL/g}$ alınmıştır.

Çözelti derişimi (C) Eşitlik 3.11'den hesaplanır.

$$C = \frac{0,1404 \text{ g} \times 0,86}{50 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{1 \text{ dL}} = 0.2415 \frac{\text{g}}{\text{dL}}$$

Spesifik viskozite değeri (η_s) Eşitlik 3.12'den;

$$\eta_s = \frac{114,2 - 41,28}{41,28} \cong 1.769 \text{ olarak bulunur.}$$

Hesaplanan η_s değeri için tablodan $[\eta].C$ değeri okunur (Ek A).

$$\eta_s = 1.769 \Rightarrow [\eta].C = 1.2045 \text{ okunmuştur.}$$

Eşitlik 3.14'den intrinsik viskozite değeri $[\eta]$ hesaplanır.

$$[\eta] = \frac{1,2045}{0,2415} = 4.987$$

Eşitlik 3.15 kullanılarak selülozun polimerizasyon derecesine ulaşılır.

Mark-Houwink sabitleri için IEC 60450 standardı kullanılarak yapılan hesaplamada polimerizasyon derecesi değeri;

$$\overline{DP}_v = \frac{4,987 \text{ dL/g}}{0,0075 \text{ g/dL}} \cong 664.93 \text{ olarak bulunur.}$$

Mark-Houwink sabitleri için Immergut'un belirlediği değerler kullanıldığında ise;

$$\overline{DP}_v \cong 698.53 \text{ olarak bulunur.}$$

Viskozite ölçümleri sonucu elde edilen ve $\overline{DP}_v$ hesaplamasında kullanılan değerler yaşlandırılmamış, yaşlanmanın 3. günü, 5. günü, 8. günü ve 12. günü evrelerindeki numuneler için Çizelge 5. 7'de verilmiştir. Yaşlandırılmamış numune 0. gün olarak gösterilmiştir.

Çizelge 5. 7 Polimerizasyon derecesi hesaplamalarında kullanılan değerler

	0. gün	3. gün	5. gün	8. gün	12. gün
Miktar (g)	0.1404	0.1370	0.1535	0.1518	0.1525
Nem (%)	14	17	14	9	11
Derişim (g/dL)	0.2415	0.2274	0.2640	0.2763	0.2714
CED + Su akış süresi (sn)	41.28	41.66	41.44	41.44	41.44
Çözelti akış süresi (sn)	114.32	101.18	110.18	108.89	101.22
η_s	1.769	1.429	1.659	1.628	1.443
$[\eta] * C$	1.2045	1.0245	1.1494	1.1338	1.0315
$[\eta]$	4.987	4.505	4.354	4.103	8.801

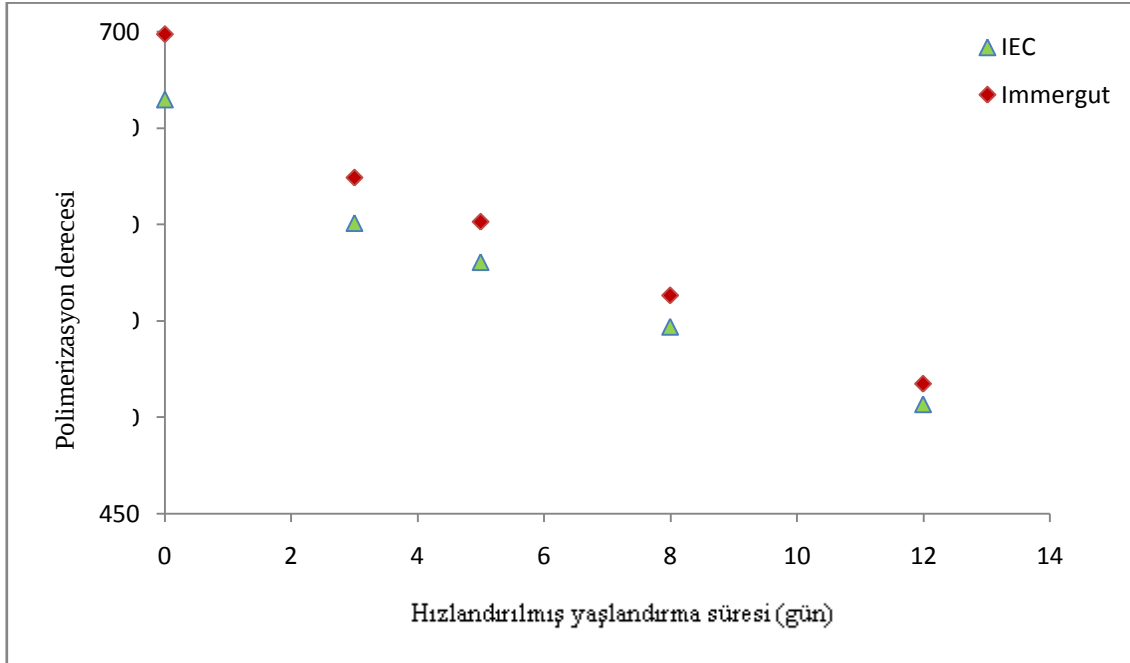
Elde edilen değerler kullanılarak numunelerin viskozite ortalama polimerizasyon dereceleri Mark-Houwink katsayıları için IEC standardı ve Immergut tarafından yayınlanan sabitler kullanılarak Martin eşitliği ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 5.8’de verilmiştir.

Bakır içeren nötral verdigris pigmentinin yaşlandırma ile kağıt destek üzerindeki etkisi; kullanılan çözücünün CED olması sebebi ile viskozimetrik ölçümler ile incelenememiştir [139].

Çizelge 5. 8 Numunelerin viskozite ortalama polimerizasyon dereceleri

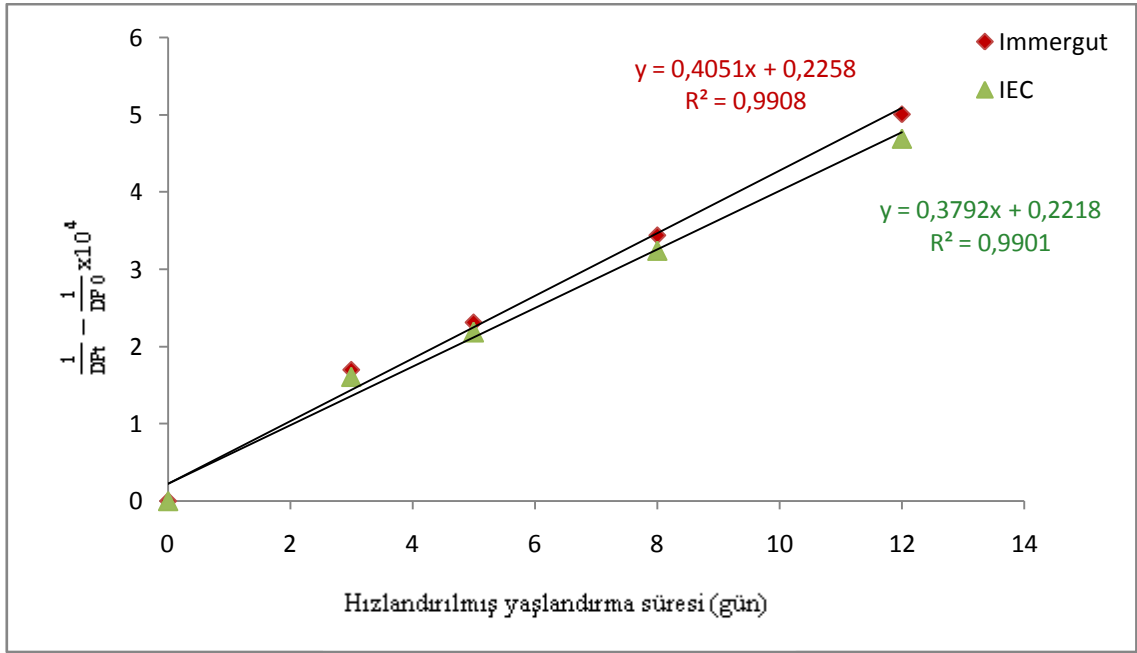
	0. gün	3. gün	5. gün	8. gün	12. gün
DP_v(IEC)	665	601	581	547	507
1/DP _t -1/DP ₀	-	1.609*10 ⁻⁴	2.186*10 ⁻⁴	3.240*10 ⁻⁴	4.692*10 ⁻⁴
DP_v(Immergut)	698	624	601	563	517
1/DP _t -1/DP ₀	-	1.702*10 ⁻⁴	2.316*10 ⁻⁴	3.444*10 ⁻⁴	5.010*10 ⁻⁴

Elde edilen DP_v verilerinin yaşlandırma süresine karşı grafiği Şekil 5. 15’de verilmiştir.



Şekil 5. 15 Polimerizasyon derecesinin yaşlandırma süresine karşı çizimi

Kağıdın bozunma hız sabitini elde etmek için $(1/DP_t - 1/DP_0)$ değerleri hem IEC standardına göre hem de Immergut tarafından belirtilen Mark-Houwink sabitlerine göre hesaplanarak zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5. 16).



Şekil 5. 16 $1/DP_t - 1/DP_0$ değerlerinin zamanın fonksiyonu olarak grafiği

Elde edilen viskozite ortalama polimerizasyon derecesi değerleri kullanılan sabitlere bağlıdır, yani sonuçlar kullanılan sabitlere göre farklılık gösterebilir. Bu yüzden elde edilen tüm DP_v değerleri kesin değerler olmayıp, gözlenen viskozite ortalama polimerizasyon derecesi değerleridir. Glikozidik bağ kırılma hız sabiti (k), çizilen grafiğin eğiminden IEC tarafından yayınlanmış sabitlere göre yapılan hesaplama için $2.637 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$, Immergut tarafından yayınlanmış sabitlere göre yapılan hesaplama içinse $2.468 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken yaşlandırma süresi (t) ile $(1/DP_t - 1/DP_0)$ arasında lineer bir ilişki olduğu varsayılmıştır.

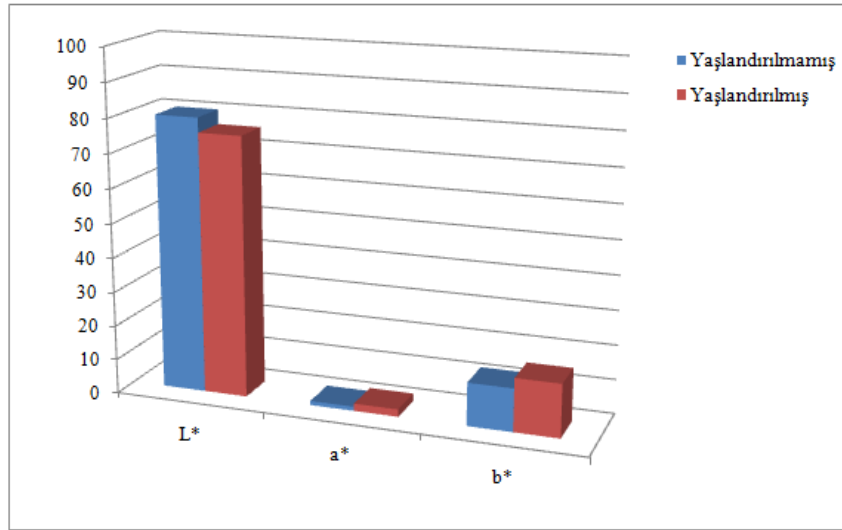
Kağıdın hızlandırılmış yaşlandırılması sonucu bazı mekanik özelliklerinin başlangıca göre değişiminin görüntülenmesi bozunması hakkında bilgi verir. Aynı şekilde; viskozimetrik ölçümler sonrası yapılan DP hesaplamaları da selüloz zincirindeki β -glikozidik bağların kırılmasının hız sabiti hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu yöntem ile bir takım asit giderme çözeltisi gibi uygulamaların zaman ile etkisinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi de mümkündür. Karmaşık bir mekanizmaya sahip olan selüloz bozunması için spektroskopik teknikler ile optik ve mekanik testlerin bir arada incelenmesi gerekmektedir. Araştırmalar sonucu elde edilen verilerin optimizasyonu ile kağıt için en etkin uygulama çözeltisi seçilebilir.

5.6 Renk Ölçümleri Sonuçları

Numunenin kağıt kısmında hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrası CIE $L^*a^*b^*$ renk uzayında yapılan ölçümlerin sonuçları Çizelge 5. 9’da, elde edilen grafik ise Şekil 5. 17 ve şekil 5. 18’de verilmiştir.

Çizelge 5. 9 Yaşlandırma öncesi ve sonrası kağıdın renk ölçümü sonuçları

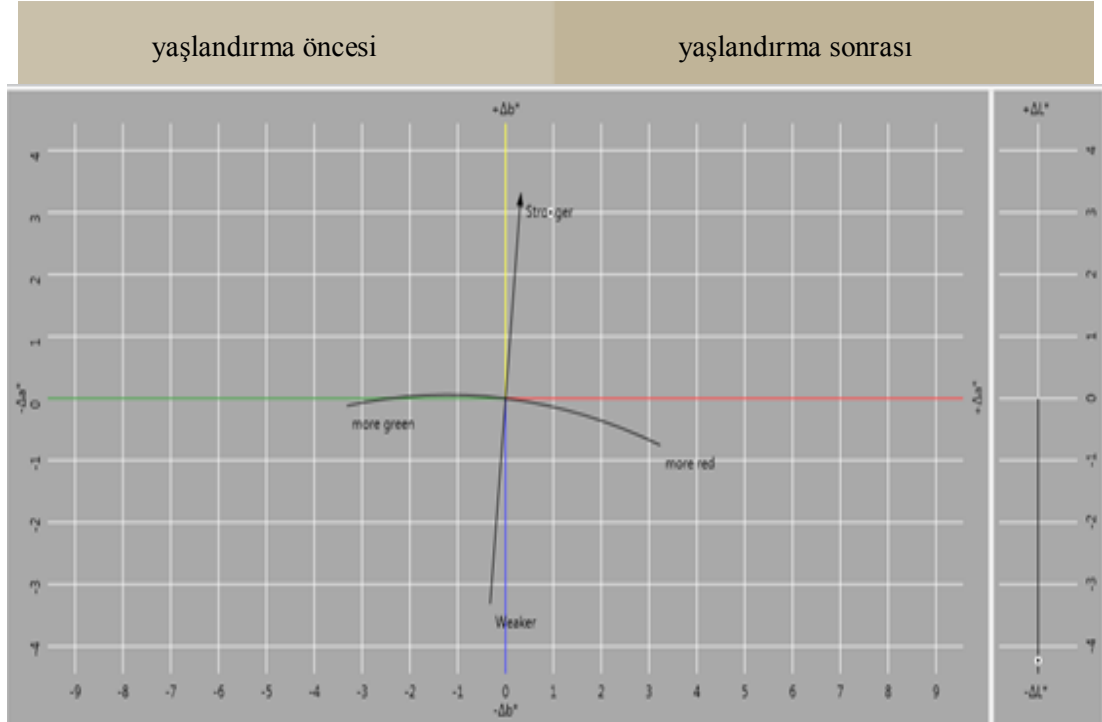
	L^*	a^*	b^*	C	h
Yaşlandırılmamış kağıt	80.04	1.21	12.51	12.56	84.46
Yaşlandırılmış kağıt	75.81	2.15	15.50	15.64	83.88
ΔE	5.26				



Şekil 5.17 Yaşlandırma öncesi ve sonrası kağıdın L^* , a^* ve b^* değerleri

Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kağıdın L^* değerindeki düşüş; açıklığının azaldığını göstermektedir. Kararmaya asit hidrolizi ve oksidasyonun katılımı tam olarak bilinmese de polimer bozunması ile alakalı olabilir [140]. Sarı kromatik bileşen ise oksidasyon derecesine bağlı olabilir, lignin oksidasyonu sararmanın sorumlusu olabilir [107]. Selüloz oksidasyonu reaksiyonlarında oluşan karbonil grupları kromoforlardır ve polimerde renksizden sarıya hatta kahverengiye kadar renk değişimine sebep olabilirler.

Aynı şekilde az miktarda gözlenen kırmızı varlığı da aynı tip reaksiyondan kaynaklanıyor olabilir [140]. Kağıdın yaşlandırma sonrası toplam renk değişimi 5.26 olarak ölçülmüştür.

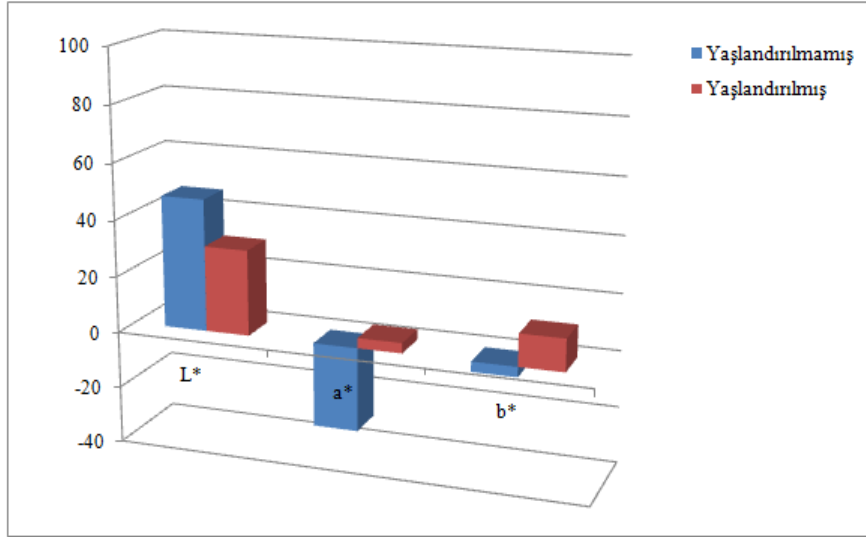


Şekil 5. 18 Yaşlandırma sonrası kağıtta renk değişimi grafiği

Aynı şekilde boyalı kısımdan da ölçümler alınmıştır. Pigmentli kısmın hızlandırılmış yaşlandırma öncesi ve sonrası CIE L*a*b* renk uzayında yapılan ölçümlerinin sonuçları Çizelge 5.10'da, elde edilen grafik ise Şekil 5. 19 ve Şekil 5. 20'de verilmiştir.

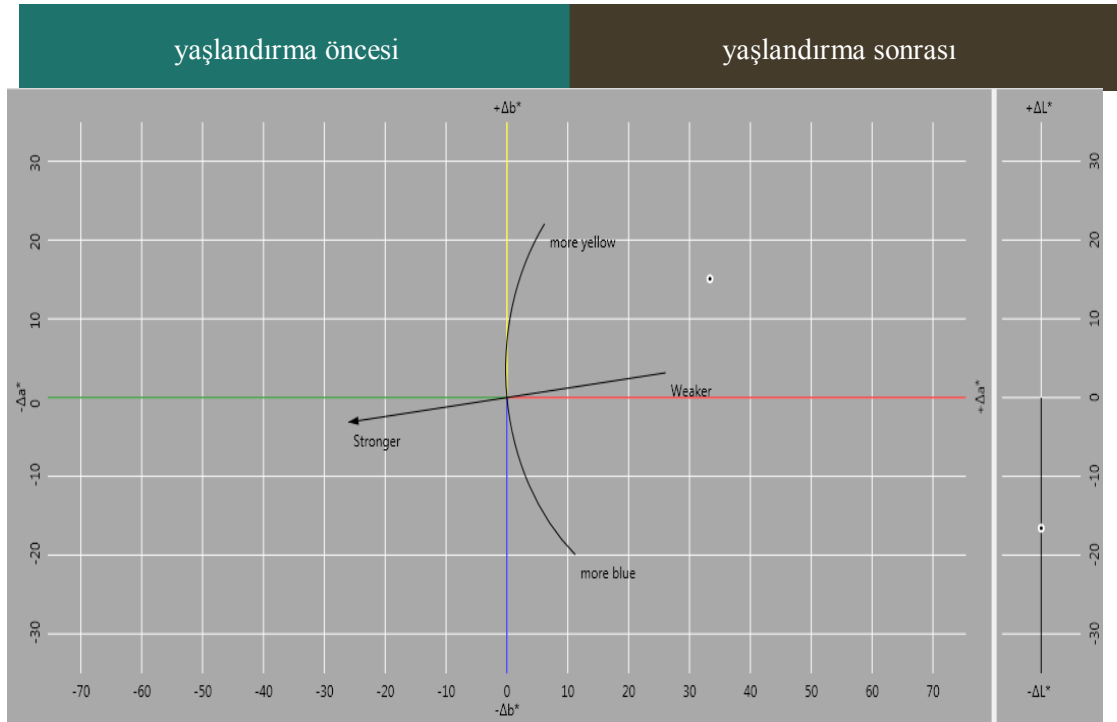
Çizelge 5. 10 Yaşlandırma öncesi ve sonrası boyalı kısmın renk ölçümü sonuçları

	L*	a*	b*	C	h
Yaşlandırılmamış pigment	46.90	-29.71	-3.58	29.92	186.87
Yaşlandırılmış pigment	30.32	3.64	11.50	12.06	154.92
ΔE	40.18				



Şekil 5.19 Yaşlandırma öncesi ve sonrası boyalı kısmın L^* , a^* ve b^* değerleri

Boyalı kısmın renk bileşenlerine bakıldığında hızlandırılmış yaşlandırma sonrası L^* değeri başlangıça göre azalma gösterirken a^* ve b^* değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Yaşlandırma sonrası a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru ciddi bir kayma gösterirken b^* değerinde de maviden sarıya dönüşüm gözlenmiştir. Yaşlandırmanın ilk evresinde büyük bir renk değişimine uğrayan boyalı kısmın yaşlandırma sonunda toplam renk değişimi 40.18 olarak ölçülmüştür.



Şekil 5. 20 Yaşlandırma öncesi ve sonrası boyalı kısımda renk değişimi grafiği

BÖLÜM 6

DEĞERLENDİME

Yapılan çalışmada yazma eserlerin cetvel kısmında kullanıldığı bildiren ‘jengar’ adlı pigment sentezlenmiş ve 16. yüzyıla ait olduğu düşünülen bir kağıt üzerine boya şeklinde uygulanmıştır. Üretilen pigment ile boyanmış ve boya içermeyen kağıt numuneleri hızlandırılmış yaşlandırma testine maruz bırakılmıştır. Yaşlandırma sonrası pigmentin kimyasal karakterizasyonuna, kağıdın ise bozunma hız sabitine ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Üretilen pigmentin kimyasal karakterizasyonu Raman spektrometre ve FTIR spektrometre ile tahribatsız olarak yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen veriler literatür değerleri ile karşılaştırılmış ve pigmentin $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip nötral verdigris olduğu belirlenmiştir.
- Zamanın etkisiyle pigmentin değişimini gözlemek için yapılan hızlandırılmış yaşlandırma testi sonrası kullanılan spektroskopik teknikler; pigmentin kağıttaki okzalat varlığı ile etkileşerek bakır okzalata dönüşmüş olabileceğini göstermiştir.
- 3 farklı yazma eserin cetvel kısımlarında yapılan XRF analizleri sonucu pigmentlerin majör element olarak bakır içerdiği bunun yanı sıra çinko elementini de bünyesinde barındırdığı belirlenmiştir. Görsel incelemeyle tespit edilen cetvel kırıklarının derecesi ile analiz sonuçları ile elde edilen Cu/Zn oranı ilişkilendirilmiş, sonuç olarak çinkonun antioksidant görevi gördüğü sonucuna ulaşılmıştır.

- Bozunmamış halde kırmızı pigmente sahip bir yazma eserin XRF ve Raman analizleri sonucunda ise kullanılan pigmentin vermilion (cinnabar) olduğu tespit edilmiştir.
- Boyanmamış kağıt numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırma sonrası davranışını incelemek için polimerizasyon derecesindeki değişimin büyüklüğü araştırılmıştır.
- Bu amaçla gerçekleştirilen viskozite ölçümlerinden elde edilen değerler birtakım hesaplamalar ile polimerizasyon derecesine dönüştürülmüş, çizilen grafikler aracılığıyla da selülozun glikozidik bağ kırılma hız sabitine ulaşılmıştır.
- Immergut tarafından yayınlanan değerler ile hesaplandığında, 12 gün 80 °C ve %65 bağıl nemde yaşlandırma sonunda gözlenen viskozite ortalama polimerizasyon derecesinin 698'den 517'ye düştüğü görülmüştür. Glikozidik bağ kırılma hız sabiti $2.468 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.
- Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kağıt ve pigmentteki renk değişimini belirlemek amacıyla kolorimetrik ölçümler yapılmıştır. bu ölçümler sonucunda yaşlandırma sonrası kağıdın toplam renk değişimi $\Delta E = 5.26$, pigmentin toplam renk değişimi ise $\Delta E = 40.18$ olarak ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Kühn, H., (1970). “Verdigris and Copper Resinate”, *Studies in Conservation*, 15(1):12-36.
- [2] Banik, G. ve Ponahlo, J., (1982). “Some Aspects of Degradation Phenomena of Paper Caused by Green Copper-containing Pigments”, *The Paper Conservator*, 7(1):3-7.
- [3] Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T. ve Bouchard, J., (1994). “Accelerated Aging of Papers of Pure Cellulose: Mechanism of Cellulose Degradation and Paper Embrittlement”, *Polymer Degradation and Stability*, 43:393-402.
- [4] Barański, A., Łagan, J.M., Łojewski, T., ve Sawoszczuk, T., (2004). “Experimental Verification of Zou, Uesaka and Gurnagul Formalism, Based on Kinetic Data Obtained for Various Kinds of Paper”, *Proceedings of the International Conference Durability of Paper and Writing*, November 16-22 2004, Ljubljana, Slovenia, 76-77.
- [5] Kolar, J., Štolfa, A., Strlič, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., Simčič, J. ve Reissland, B., (2006). “Historical Iron-gall Ink Containing Documents-Properties Affecting Their Conditions”, *Analytica Chimica Acta*, 555:167-174.
- [6] Chaplin, T.D., Clark, R.J.H. ve Scott, D.A., (2006). “Study by Raman Microscopy of Nine Variants of the Green-Blue Pigment Verdigris”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37:223-229.
- [7] Šelih, V.D., Strlič, M., Kolar, J. ve Pihlar, B., (2007). “The Role of Transition Metals in Oxidative Degradation of Cellulose”, *Polymer Degradation and Stability*, 92:1476-1481.
- [8] Andres, M. San, de la Roja, J.M., Boanza, V.G. ve Sancho, N., (2010). “Verdigris Pigment: A Mixture of Compounds. Input from Raman Spectroscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41:1178-1185.
- [9] Łojewski, T., Zięba, K. ve Łojewska, J., (2010). “Size Exclusion Chromatography and Viscometry in Paper Degradation Studies. New Hark-Houwink Coefficients for Cellulose in Cupri-ethylenediamine”, *Journal of Chromatography A*, 1217:6462-6468.
- [10] Nutt, A., (2006). “Hydrolytic and Oxidative Mechanisms Involved in Cellulose Degradation”, *Acta Universitatis. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 185, Uppsala.

- [11] Kontturi, E.J, (2005). “Surface Chemistry of Cellulose: From Natural Fibres to Model Surfaces”, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.
- [12] Kırıcı, H., Ateş, S. ve Akgül, M., (2001). “Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri”, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi 4(2): 119-130.
- [13] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. ve Wagenknecht, W., (1998). “Comprehensive Cellulose Chemistry Vol 1: Fundamentals and Analytical Methods”, Wiley VCH, Weinheim.
- [14] Karademir, A. ve İmamoğlu, S., (2001). “Kağıtların Doğal Yaşlanmasına Bağlı Önemli Degradasyon Reaksiyonları”, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi 4(2):98-108.
- [15] Wu, C., (2004). “Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques”, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York.
- [16] Strlič, M. ve Kolar, J., (2002). “ Investigation of Oxidation and Migration Process of Inorganic Compounds in Ink-Corroded Manuscripts”, Cultural Heritage Research: A Pan-European Challenge. Proceedings of the 5th EC Conference, May 16-18 2002, Cracow.
- [17] Hughes, S., (2002). “Managing the Preservation of Library and Archive Collections in Historic Buildings”, NPO Preservation Guidance Occasional Papers, National Presevation Office, London.
- [18] Malešič, J., Kolar, J., Strlič, M., Kočar, D., Fromageot, D., Lemaire, D. ve Haillant, O., (2005). “Photo-induced Degradation of Cellulose”, Polymer Degradation & Stability, 89(1):64-69.
- [19] Adcock, E.P., Varmaloff, M.T. ve Kremp, V., “IFLA Principles for the Care and Handling of Library Material”, www.ifla.org/VI/4/news/pchlm.pdf, 20 Şubat 2011.
- [20] Botti, L., Mantovani, O. ve Ruggiero, D., (2005). “Calcium Phytate, a Natural Antioxidant to Counter Paper Corrosion Caused by Iron Gall Ink”, Restaurator, 26(1):44-62.
- [21] McCrady, E., (1996). “Effects of Metals on Paper: A Literature Review”, Alkaline Paper Advocate, 9(1).
- [22] Maitland, C., (2007). “Where Archival and Fine Art Conservation Meet: Applying Iron Gall Ink Antioxidant and Deacidification Treatments to Corrosive Copper Watercolors”, ANAGPIC, 1-19.
- [23] Chiavari, G., Montalbani, S., Prati, S., Keheyani, Y. ve Baroni, S., (2007). “Application of Analytical Pyrolysis for the Characterisation of Old Inks”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 80: 400-405.
- [24] Senvaitiene, J., Beganskiene, A. ve Kareiva, A., (2005). “Spectroscopic Evaluation of Characterization of Different Historical Writing Inks”, Vibrational Spectroscopy, 37: 61-67.
- [25] Lee, A.S., Mahon, P.J. ve Creagh D.C., (2006). “Raman Analysis of Iron Gall Inks on Parchment”, Vibrational Spectroscopy, 41: 170-175.

- [26] Neevel, J.G., (1999). "The Development of a New Conservation Treatment for Ink Corrosion, Based on the Natural Anti-oxidant Phytate", *International Journal of Forensic Document Examiners* 5:130-137.
- [27] Strlič, M., Kolar, J., Selih, V.S., Kocar, D. ve Pihlar, B., (2003). "A Comparative Study of Several Transition Metals in Fenton-Like Reaction Systems at Circum-Neutral pH", *Acta Chimica Slovenica*, 50:619-632.
- [28] Estaugh, N., Walsh, V., Chaplin T ve Siddall, R., (2008). "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", Elsevier Ltd., Burlington.
- [29] Burgio, L. ve Clark, R.J.H., (2001). "Library of FT-Raman Spectra of Pigments, Minerals, Pigment Media and Varnishes, and Supplement to Existing Library of Raman Spectra of Pigments with Visible Excitation", *Spectrochimica Acta Part A*, 57:1491-1521.
- [30] Andres, M. San, de la Roja, J.M. ve Boanza, V.G., (2007). "Application of Raman Microscopy to the Characterization of Different Verdigris Variants Obtained Using Recipes from Old Treatises", *Spectrochimica Acta Part A*, 68:1120-1125.
- [31] McBride, C., (2002). "A Pigment Particle & Fiber Atlas for Paper Conservators", Graphics Conservation Laboratory, New York.
- [32] Bhowmik, S.K., (1970). "A Note on the Use and Deterioration of Verdigris in Indian Watercolor Painting", *Studies in Conservation*, 15: 154-156.
- [33] Švarcová, S., Hradil, D., Hradilová, J., Koči, E. ve Bezdička, P., (2009). "Micro-analytical Evidence of Origin and Degradation of Copper Pigments Found in Bohemian Gothic Murals", *Analytical ve Bioanalytical Chemistry*, 395:2037-2050.
- [34] Richter, E.L. ve Härlin, H., (1974). "A Nineteenth-Century Collection of Pigments and Painting Materials", 19(2):76-82.
- [35] Barnett, J.R., Miller, S. ve Pearce, E., (2006). "Color and Art: A Brief History of Pigments", *Optics & Laser Technology*, 38:445-453.
- [36] Scott, D.A., Khandekar, N., Schilling, M.R., Turner, N., Taniguchi, Y. ve Khanjian, H., (2001). "Technical Examination of a Fifteenth-Century German Illuminated Manuscript on Paper: A Case Study in the Identification of Materials", *Studies in Conservation*, 46:93-108.
- [37] Bostock, J. ve Riley, H.T., (1885). "The Natural History, Pliny the Elder", Taylor & Francis, London.
- [38] Barkeshli, M. ve Ataie, G.H., (2002). "pH Stability of Saffron Used in Verdigris as an Inhibitor in Persian Miniature Paintings", *Restaurator*, 23(3):154-164.
- [39] Chiari, G. ve Scott D., (2004). "Pigment Analysis: Potentialities and Problems", *Periodico di Mineralogia*, 73:272-237.
- [40] Thompson, V.D., (1956). "The Materials and Techniques of Medieval Paintings", George Allen Runwin, London.
- [41] Williams, J.C., Fowler, C.S., Lyon, M.S. ve Merrill, T.L., (1977). "Advances in Chemistry Series: Metallic Catalysts in the Oxidative Degradation of Paper,

Preservation of Paper and Textiles of Historical and Artistic Value, American Chemical Society, Washington.

- [42] Banik, G., Stachelberger, H. ve Wächter, O., (1982). "Investigation of the Destructive Action of Copper Pigments on Paper and Consequences for Conservation", IIC Preprints of the Contributions to the Congress.
- [43] Bicchieri, M., Nardone, M. ve Sodo, A., (2000). "Application of Micro-Raman Spectroscopy to the Study of an Illuminated Medieval Manuscript", *Journal of Cultural Heritage*, 1:277-279.
- [44] Janssens, K. ve Van Grieken, R., (2004). "Comprehensive Analytical Chemistry: Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials", Elsevier Science & Technology, Amsterdam.
- [45] Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G. ve Mazzeo, R., (2010). "New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials", *Accounts of Chemical Research*, 43(6):792-801.
- [46] Schmidt, C.M. ve Trentelman, K.A., (2009). "1064 nm Raman Micro-Spectroscopy for the in-situ Identification of Organic Red Colorants", *e-Preservation Science*, 6:10-21.
- [47] Sackler, A.M., (2003). "Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis", *Proceedings of the National Academy of Science*, 19-21 March 2003, Washington.
- [48] Adriaens, A., (2005). "Non-destructive Analysis and Testing of Museum Objects: An Overview of 5 Years Research", *Spectrochimica Acta Part B*, 60:1505-1516.
- [49] Stuart, B.H., (2007). "Analytical Techniques in Materials Conservation", John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [50] Janssens, K., Vittiglio, G., Daraedt, I., Aerts, A., Vekemans, B., Vincze, L., Wei, L., Deryck, I., Schalm, O., Adams, F., Rindby, A., Knöchel, A., Simionovici, A. ve Snigirev, A., (2000). "Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry", *X-Ray Spectrometry*, 29:73-91.
- [51] "Elektromanyetik Spektrum", <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Electromagnetic-Spectrum.png>, 31 Temmuz 2011.
- [52] Perkin Elmer Inc., "Introduction to Raman Spectroscopy", <http://www.perkinelmer.com.br/home/seminarios/teoria.PDF>, 1 Ağustos 2011.
- [53] Smith, E. ve Dent, G., (2004). "Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach", John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [54] Cornell Center for Materials Research, "Raman Spectroscopy" [http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/Appl of Raman Spectroscopy.pdf](http://www.ccmr.cornell.edu/igert/modular/docs/Appl%20of%20Raman%20Spectroscopy.pdf), 15 Ağustos 2011.
- [55] Princeton Instruments, "Spectroscopy Applications", <http://www.princetoninstruments.com/spectroscopy/raman.aspx>, 31 Temmuz 2011.

- [56] Descina, V., Furić, K. ve Schreiner, M., (2004). "Multianalytical Characterization of a Variety of Ultramarine Pigments", *e-Preservation Science*, 1:15-20.
- [57] Bruni, S., Cariati, F., Casadio, F. ve Guglielmi, V., (2001). "Micro-Raman Identification of the Palette of a Precious XVI Century Illuminated Persian Codex", *Journal of Cultural Heritage*, 4:291-296.
- [58] Wehling, B., Vandenabeele, P., Moens, L., Klockenkämper, R., von Bohlen, A., van Hooydonk, G. ve de Reu, M., (1999). "Investigation of Pigments in Medieval Manuscripts by Micro-Raman Spectroscopy and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Mikrochimica Acta*, 130:253-260.
- [59] Salzer, R. ve Siesler, H.W., (2009). "Infrared and Raman Spectroscopic Imaging", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [60] ISO 20473, (2007). *Optics and Photonics- Spectral Bands*, ISO, First Edition, Geneva.
- [61] Griffiths, P.R. ve de Haseth, J.A., (2007). "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons Inc., Second Edition, New Jersey.
- [62] Thermo Nicolet, "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy", <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>, 3 Ağustos 2011
- [63] "Fourier Transform Infrared Spectrometer", <http://www.sintef.no/home/Materials-and-Chemistry/Synthesis-and-Properties/Polymer-Chemistry/Fourier-Transform-Infrared-spectrometer-FTIR-/>, 2 Ağustos 2011.
- [64] Manso, M. ve Carvalho, M.L., (2009). "Application of Spectroscopic Techniques for the Study of Paper Documents: A Survey", *Spectrochimica Acta Part B* 64:482-490.
- [65] Remazeilles, C., Quillet, V. ve Bernard, J.L., (2000). "FTIR Techniques Applied to Iron Gall Ink Damaged Paper", 15th World Conference on Nondestructive Testing", 15-21 October 2000, Roma.
- [66] Garside, P. ve Wyeth, P., (2003). "Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy: Thread and Single Fibre Analysis by Attenuated Total Reflectance", *Studies in Conservation*, 48(4):269-275
- [67] Verma, H.R., (2008). "Atomic and Nuclear Analytical Methods", Springer-Verlag, Berlin.
- [68] "XRF Technology", <http://www.oceankingindia.com/xrf.html>, 1 Ağustos 2011.
- [69] Reeve, R., (2002). "Introduction to Environmental Analysis", John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [70] Kaiser, B. ve Wright, A., (2008). "Draft Bruker XRF Spectroscopy User Guide: Spectral Interpretation and Sources of Interference", Bruker Corporation.
- [71] Križnar, A., Muñoz, M.V., de la Paz, F., Respaldiza, M.A. ve Vega, M., (2008). "Non-destructive XRF Analysis of Pigments in a 15th Century Panel Painting", 9th International Conference on NDT of Art, 25-30 May 2008, Jerusalem.

- [72] Trojek, T., Čechák, T. ve Musílek, L., (2010). "Recognition of Pigment Layers in Illuminated Manuscripts by means of $K\alpha/K\beta$ and $L\alpha/L\beta$ Ratios of Characteristic X-Rays", *Applied Radiation and Isotopes*, 68:871-874.
- [73] Berggen, R., (2003). "Cellulose Degradation in Pulp Fibers Studied as Changes in Molar Mass Distributions", Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology, Stockholm.
- [74] Davis, F.J., (2003). "A Practical Approach in Chemistry, Polymer Chemistry", Oxford University Press Inc., New York.
- [75] "Polymer Synthesis", <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/synth/synth.htm>, 27 Haziran 2011.
- [76] Johansson, E.E., (2003). "Free Radical Mediated Cellulose Degradation", Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Nuclear Chemistry, Stockholm.
- [77] Sawoszczuk, T., Wandelt, P., Barański, A., Łagan, J.M., Łojewski, T. ve Perlińska-Sipa, K., (2004). "Degradation of Paper as Studied by Fiber Length Measurements After Hydrodynamical Treatment", *Proceedings of the International Conference Durability of Paper and Writing*, November 16-22 2004, Ljubljana, Slovenia, 76-77.
- [78] Dupont, A-L. ve Mortha, G., (2004). "Comparative Evaluation of Size-Exclusion Chromatography and Viscometry for the Characterisation of Cellulose", *Journal of Chromatography A*, 1026:129-141.
- [79] "Ubbelohde Viscometer", http://www.ides.com/property_descriptions/ISO307.asp, 20 Temmuz 2011.
- [80] Zervos, S. ve Moropolou, A., (2006). "Methodology and Criteria for the Evaluation of Paper Conservation Interventions, Literature Review", *Restaurator*, 27(4):219-274.
- [81] Stol, C., Pederlosi, Jr. J.L., Poppe, H. ve Kok, W.Th., (2002). "Application of Size Exclusion Electrochromatography to the Microanalytical Determination of the Molecular Mass Distribution of Celluloses from Objects of Cultural and Historical Value", *Analytical Chemistry*, 74:2314-2320.
- [82] Balažic, A., Kolar, J., Strlič, M. ve Žagar, E., (2008). "Size Exclusion Chromatography of Cellulose", *Durability of Paper and Writing 2*, 2nd International Symposium and Workshops, Ljubljana, Slovenia, July 7-9 2008, *Book of Abstracts*, 33-35.
- [83] Strlič, M., Kolar, J., Žigon, M. ve Pihlar, B., (1998). "Evaluation of Size-exclusion Chromatography and Viscometry for the Determination of Molar Masses of Oxidised Cellulose", *Journal of Chromatography A*, 805:93-99.
- [84] Sundholm, F. ve Tahvananinen, M., (2003). "Preperation of Cellulose Samples for Size-exclusion Chromatography Analyses in Studies of Paper Degradation", *Journal of Chromatography A*, 1008:129-134.

- [85] Henniges, U., Bürger, U., Banik, G., Rosenau, T. ve Potthast, A., (2006). "Copper Corrosion: Comparison between Naturally Aged Papers and Artificially Aged Model Papers", *Macromolecular Symposia*, 244:194-203.
- [86] Röhring, J., Potthast, A., Rosenau, T., Lange, T., Borgards, A., Sixta, H. ve Kosma P., (2002). "A Novel Method for the Determination of Carbonyl Groups in Cellulosics by Fluorescence Labeling. 2. Validation and Applications", *Biomacromolecules*, 3(5):969-975.
- [87] Bohrn, R., Potthast, A., Schiehser, S., Rosenau, T., Sixta, H. ve Kosma P., (2006). "The FDAM Method: Determination of Carboxyl Profiles in Cellulosic Materials by Combining Group-Selective Fluorescence Labeling with GPC", *Biomacromolecules*, 7(6):1743-1750.
- [88] Henniges, U., Prohaska, T., Banik, G. ve Potthast, A., (2006). "A Fluorescence Labeling Approach to Assess the Deterioration State of Aged Papers", *Cellulose*, 13(4):421-428.
- [89] Henniges, U., Schwanninger, M. ve Potthast, A., (2009). "Non-destructive Determination of Cellulose Functional Groups and Molecular Weight in Pulp Hand Sheets and Historic papers by NIR-PLS-R", *Carbohydrate Polymers*, 76(3):374-380.
- [90] IEC 60450, (2007). *Measurement of the Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Cellulosic Electrically Insulating Materials*, IEC, Edition 2.1, Geneva.
- [91] Baranski, A., Dziembaj, R., Konieczna, A., Kowalski, A., Łagan, J.M. ve Proniewicz, L.M., (2000). "Methodology of Kinetic Investigation of Cellulose Degradation", *Preprint of the III. Congress of Chemical Technology*, , 4-8, September 2000, Gliwice.
- [92] Strlič, M. ve Kolar, J., (2000). "Stability of Alkaline Paper", *Papier Restaurierung*, 1:69-74.
- [93] Ding, H.Z. ve Wang, Z.D., (2008). "On the Degradation Evaluation Equations of Cellulose", *Cellulose*, 15:205-224.
- [94] Havlíňová, B., Katuščák, S., Petrovičová, M., Maková, A. ve Brezová, V. (2009). "A Study of Mechanical Properties of Papers Exposed to Various Methods of Accelerated Aging. Part I: The Effect of Heat and Humidity on Original Wood-pulp Papers", *Journal of Cultural Heritage*, 10:222-231.
- [95] Feller, R.L., (1994). "Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects", *Edwards Brothers Inc., Michigan*.
- [96] Celina, M., Gillen, K.T. ve Assink, R.A., (2005). "Accelerated Aging and Lifetime Prediction: Review of non-Arrhenius Behaviour due to Two Competing Processes", *Polymer Degradation and Stability*, 90:395-404.
- [97] Bernhard, K. ve Oppermann, W., (2004). "Molar Mass Distributions of Cellulose by Analytical Ultracentrifugation", *Lenzinger Berichte*, 83:60-63.
- [98] Manso, M., Pesenha, S. ve Carvalho, M.L., (2006). "Artificial Aging Process in Modern Paper: X-Ray Spectrometry Studies", *Spectrochimica Acta Part B*, 61:922-928.

- [99] Jablonský, M., Kazíková, J. ve Holúbková, S., (2010). "The Effect of the Iron-gall Ink on the Permanence in Paper by Breaking Length, Degree of Polymerization and Thermogravimetric Stability of Paper During Accelerated Ageing", *Acta Chimica Slovaca* 3(2):63-73.
- [100] Sawoszczuk, T., Barański, A., Łagan, J.M., Łojewski, T. ve Zięba, K., (2008). "On the Use of ASTM Closed Vessel Tests in Accelerated Ageing Research", *Journal of Cultural Heritage*, 9:401-411.
- [101] Joshi, A. ve Bhanot, V., (2005). "Effect of Accelerated Aging on the Tensile Index of a Synthetic Insulation Paper", *NDT&E International*, 38:394-396.
- [102] Gillen, K.T., Celina, M., Clough, R.L. ve Wise, J., (1997). "Extrapolation of Accelerated Aging Data- Arrhenius or Erroneous?", *Trends in Polymer Science*, 5:250.
- [103] Łagan, J.M., (2004). "Viscosity Measurements. Martin Equation versus Multi-point Methods", *Proceedings of the International Conference Durability of Paper and Writing*, November 16-22 2004, Ljubljana, Slovenia, 76-77.
- [104] Baranski, A., Łagan, J.M. ve Łojewski, T., (2006). "The Concept of Mixed-Control Mechanisms and Its Applicability to Paper Degradation Studies", *e-PS*, 3:1-4.
- [105] Lorusso, S., Natali, A. ve Matteucci, C., (2007). "Colorimetry Applied to the Field of Cultural Heritage: Examples of Study Cases", *Conservation Science in Cultural Heritage*, 7:187-220
- [106] Thompson, M.R., (2007). "Psychophysical Evaluations of Modulated Color Rendering for Energy Performance of LED-based Architectural Lighting", *Doktora Tezi*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
- [107] "1976 CIELAB Color Space", <http://www.rpdms.com/cielch/index.html>, 2 Ağustos 2011.
- [108] Appolonia, L., Bruni, V., Cossu, R. ve Vitulano, D., (2006), "Computer-aided Monitoring of Buildings of Historical Importance Based on Color", 7(2):85-91.
- [109] Moropoulou, A., Zervos, S. ve Mavrantonis, P., (2001). "Quality Control and Optimization of the Conservation Treatments Applied to the Material of the Archives of KKE (Greek Communist Party)", *Restaurator*, 22(3):146-163.
- [110] Nefeszade, İ., 1938. "Gülzar-ı Savab", *Güzel Sanatlar Akademisi*, İstanbul.
- [111] Haewood, Edward., (1957). "Watermarks, Mainly of the 17th and 18th Centuries", *The Paper Publications Society*, Hilversum.
- [112] "Piccard Watermark Collection", <http://www.piccard-online.de/struktur.php?anzeigeKlassi=033.003.001.007.002&ordnr=42638&zeigeEinzelkarte=1&sprache=en>, 20 Mart 2011.
- [113] Trentelman, K., Stodulski, L., Scott, D., Back, M., Stock, S., Strahan, D., Drews, A.R., O'Neill, A., Weber, W.H., Chen, A.E. ve Garrett, S.J., (2002). "The Characterization of a New Pale Blue Corrosion Product Found on Copper Alloy Artifacts", *Studies in Conservation*, 47:217-227.
- [114] Ito, K. ve Bernstein, H.J., (1956). "The Vibrational Spectra of the Formate, Acetate and Oxalate Ions", *Canadian Journal of Chemistry*, 34: 170-178.

- [115] Quiles, F. ve Burneau, A., (1998). "Infrared and Raman Spectra of Alkaline-Earth and Copper(II) Acetates in Aqueous Solutions", *Vibrational Spectroscopy*, 16:105-117.
- [116] Frost, R.L ve Klopogge, J.T., (2000). "Raman Spectroscopy of the Acetates of Sodium, Potassium and Magnesium at Liquid Nitrogen Temperature", 526:131-141.
- [117] Musumeci, A. ve Frost, R.L., (2007). "A Spectroscopic and Thermoanalytical Study of the Mineral Hoganite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(1):48-57.
- [118] Bell, I.M., Clark, R.J.H. ve Gibbs, P.J., (1997). "Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (pre~1850 AD), *Spectrochimica Acta Part A* 53:2159-2179.
- [119] Rull-Pérez, F., Edwards, H.G.M., Smith, D.C. ve Vandenabeele, P., (2007). "Selected Topics in raman Spectroscopic Applications Geology – Bio-materials – Art", *Universidad De Valladolid, Valladolid*.
- [120] Bouchard, M. ve Smith, D.C., (2003). "Catalogue of Reference Raman spectra of Minerals Concerning Research in Art History or Archaeology, Especially on Corroded Metals and Coloured Glass", *Spectrochimica Acta Part A*, 59:2247-2266.
- [121] Wei, T., (1991). "Raman Scattering of Cupric Oxide (CuO)", *Yüksek Lisans Tezi, Simon Fraser University Department of Physics*, Vancouver.
- [122] Williams, P.F. ve Porto, S.P.S., (1973). "Symmetry-Forbidden Resonant Raman Scattering in Cu₂O", *Physical Review B*, 8(4):1782-1785.
- [123] Best, S.P., Clark, R.J.H., Daniels, M. A. M., Porter, C. A. ve Withnall, R., (1995). "Identification by Raman Microscopy and Visible Reflectance Spectroscopy of Pigments on an Icelandic Manuscript", *Studies in Conservation*, 40(1):31-40.
- [124] Wehling, B., Vandenabeele, P., Moens, L., Klockenkämper, R., von Bohlen, A., van Hooydonk, G. ve de Reu, M., (1999). "Investigation of Pigments in Medieval Manuscripts by Micro-Raman Spectroscopy and Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry", *Mikrochimica Acta*, 130:253-260.
- [125] Chaplin, T.D., Clark, R.J.H., Jacobs, D., Jensen, K. ve Smith, G.D., (2005). "The Gutenberg Bibles: Analysis of the Illuminations and Inks Using Raman Spectroscopy", *Analytical Chemistry*, 77:3611-3622.
- [126] Bruni, S., Cariati, F. ve Toniolo, L., (1999). "Identification of Pigments on a XV Century Illuminated Parchment by Raman and FTIR Microspectroscopies", *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55(7-8):1371-1377.
- [127] Cabelli, D.E., Orna, M.V. ve Mathews, T.F., (1984). "Analysis of Medieval Pigments from Cilician Armenia", *Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington D.C.*
- [128] Estaugh, N., Walsh, V., Chaplin T. ve Siddall, R., (2008). "Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments", *Elsevier Ltd., Burlington*.

- [129] Fotakis, C., Anglos, D., Zafiropulos, V., Georgiou, S. ve Törnari, V.,(2007). “Series in Optics and Optoelectronics: Lasers in the Presevation of Cultural Heritage- Principles and Applications”, Taylor&Francis, Florida.
- [130] Isacco, E. ve Darrah, J., (1993). “The Ultraviolet-Infrared Method of Analysis: A Scientific Approach to the Study of Indian Miniatures”, *Arbitus Asiae*, 53(3-4): 483-489.
- [131] Bordalo, R., Morais, P.J., Gouveia, H. ve Young, C., 2006. “Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview” 2006:1-10.
- [132] Nevin, A., Melia, J.L., Osticioli, I., Gautier, G. ve Colombini, M.P., (2008). “The Identification of Copper Oxalates in a 16th Century Cypriot Exterior Wall Painting Using Micro FTIR, Micro Raman Spectroscopy and Gas Chromatography- Mass Spectrometry”, *Journal of Cultural Heritage*, 9:154-161.
- [133] Frost, R.L., Yang, J. ve Ding, Z., (2003). “Raman and FTIR Spectroscopy of Natural Oxalates: Implications for the Evidence of Life on Mars”, *Chinese Science Bulletin*, 48(17):1844-1852.
- [134] Clarke, R.M. ve Williams, I.R., (1986). “Moolooite, a Naturally Occuring Hydrated Copper Oxalate from Western Australia”, *Mineralogical Maganize*, 50:295-298.
- [135] Yum, H., (2009).“A Study of Early Photographic Paper”, [http://notesonphotographs.org/images/9/96/HyejungYumFinalReport for web.pdf](http://notesonphotographs.org/images/9/96/HyejungYumFinalReport%20for%20web.pdf), 1 Haziran 2011.
- [136] Thomas, J., (2006). “Bonader On Paper – A Chemical and Cultural Characterization- Changing Traditions and Changing Practice”, Göteborg University, Gothenburg.
- [137] Civici, N., Demko, O. ve Clark, R.J.H., 2005. “Identification of Pigments Used on Late 17th Century Albanian Icons by Total Reflection X-ray Flourescence and Raman Microscopy”, *Journal of Cultural Heritage*, 6:157-164.
- [138] Immergut, E. H., Schurz, J. ve Mark, H., (1953)., “Viskositätzahl-Molekulargewichts-Beziehung für Cellulose und Untersuchungen von Nitrocellulose in verschiedenen Lösungsmitteln”, *Monatshefte für Chemie* 84(2), 219-249.
- [139] Možir, A., Kolar, J., Strlič, M., Conte, V. ve Mirruzzo, V., (2008). “Effect of Antioxidants on Stabilisation of Paper Containing Verdigris”, *Durability of Paper and Writing 2*, 2nd International Symposium and Workshops, Ljubljana, Slovenia, July 7-9 2008, Book of Abstracts, 80-81.
- [140] Sequeira, S., Casanova, C. ve Cabrita, E.J., (2006). “Deacidification of Paper Using Dispersions of Ca(OH)₂ Nanoparticles in Isopropanol. Study of Effieiciency”, *Journal of Cultural Heritage*, 7:264-272.

**MARTİN FORMULÜNE GÖRE $[\eta].C$ DEĞERLERİNİN η_s
DEĞERİNİN FONKSİYONUNA GÖRE SAYISAL VERİLERİ**

$[\eta].C$										
η_s	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0		0.010	0.020	0.030	0.039	0.049	0.059	0.068	0.078	0.087
0.1	0.097	0.106	0.116	0.030	0.134	0.143	0.152	0.161	0.170	0.179
0.2	0.188	0.197	0.206	0.125	0.223	0.232	0.241	0.249	0.258	0.266
0.3	0.257	0.283	0.291	0.300	0.308	0.316	0.324	0.332	0.340	0.349
0.4	0.357	0.365	0.372	0.380	0.388	0.396	0.404	0.412	0.419	0.427
0.5	0.435	0.442	0.450	0.457	0.465	0.472	0.480	0.487	0.495	0.502
0.6	0.509	0.516	0.524	0.531	0.538	0.545	0.552	0.559	0.566	0.574
0.7	0.581	0.588	0.594	0.601	0.608	0.615	0.622	0.629	0.636	0.642
0.8	0.649	0.656	0.662	0.669	0.676	0.682	0.689	0.695	0.702	0.708
0.9	0.715	0.721	0.728	0.734	0.740	0.747	0.753	0.759	0.766	0.772
1	0.778									
η_s	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
1	0.78	0.84	0.90	0.96	1.01	1.06	1.12	1.17	1.22	1.26
2	1.31	1.36	1.40	1.44	1.49	1.53	1.57	1.61	1.65	1.68
3	1.72	1.76	1.79	1.83	1.86	1.90	1.93	1.96	2.00	2.03
4	2.06	2.09	2.12	2.15	2.18	2.21	2.24	2.26	2.29	2.32
5	2.35	2.37	2.40	2.43	2.45	2.48	2.50	2.53	2.55	2.57
6	2.60	2.62	2.64	2.67	2.69	2.71	2.73	2.76	2.78	2.80
7	2.82	2.84	2.86	2.88	2.90	2.92	2.94	2.96	2.98	3.00
8	3.02	3.04	3.06	3.08	3.10	3.11	3.13	3.15	3.17	3.19
9	3.20	3.22	3.24	3.26	3.27	3.29	3.31	3.32	3.34	3.36
10	3.37									

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar ÇAKAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.03.1984 – Kdz. Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : pinarcakar00@yahoo.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya Mühendisliği	Ankara Üniversitesi	2007
Lise	Matematik-Fen	Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009- halen	Kültür ve Turizm Bakanlığı Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi	Kültür ve Turizm Uzman Yardımcısı