

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAZMA ESERLERDE KULLANILAN BOYARMADDELERİN
BELİRLENMESİ VE KAĞIDIN YAŞLANMA KİNETİĞİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

PINAR ÇAKAR

**DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. EMEL AKYOL**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YAZMA ESERLERDE KULLANILAN BOYARMADDELERİN
BELİRLENMESİ VE KAĞIDIN YAŞLANMA KİNETİĞİ ÜZERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Pınar ÇAKAR tarafından hazırlanan tez çalışması 25.03.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Emel AKYOL
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Mualla ÖNER
Yıldız Teknik Üniversitesi



Prof. Dr. Neşet KADIRGAN
Marmara Üniversitesi



Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi



Doç. Dr. Gülnur MERTOĞLU ELMAS
İstanbul Üniversitesi



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2014-07-01-DOP numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgisi ve yardımlarıyla beni destekleyen tez danışmanın Doç. Dr. Emel Akyol'a,

Değerli katkıları için Tez İzleme Komitesi üyeleri Prof. Dr. Mualla Öner ve Prof. Dr. Neşet Kadirgan'a,

Viskozite ölçümleri için canla başla çalışan ve sorularımı hiçbir zaman karşılıksız bırakmayan Doç. Dr. Gülnur Mertoğlu Elmas'a,

Kromatografik analizlerde desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Recep Kardağ ve DATU Laboratuvar Müdürü Emine Torgan Güzel'e,

Infrared analizlerindeki değerli katkılarından dolayı Doç. Dr. Ayberk Yılmaz ve Doç. Dr. Olcay Bölükbaşı Yalçinkaya'ya,

Çalışmamı gerçekleştirebilmem için laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı'na, bilimsel araştırmaya olan desteği ve teşviği için Kitap Şifhanesi ve Arşiv Daire Başkan V. Nil Baydar'a, numunelerin hazırlanmasında yardımlarından dolayı Özlem Uzun'a, fotoğraflama ve düzenleme çalışmaları için Leyla Ağluç ve Müzeyyen Başer Kurak'a, destekleriyle yanımda olan iş arkadaşlarıma,

Hayatıma kattıkları güzellikler için gizli kahramanlarıma,

Her zaman başaracağıma inanan en büyük destekçim biricik annem Rukiye Çakar'a ve en yakın dostum canım kardeşim Gamze Başakcı'ya;

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, gurur duyduğumu hissettiğim sevgili babam Hüseyin Çakar'ın (1951-2002) anısına ithaf edilmiştir.

Mart, 2019

Pınar ÇAKAR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	ix
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT.....	xx
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
YAZMA ESERLERDE BOZUNMALAR.....	5
2.1 Selüloz	5
2.2 Depo Koşulları.....	6
2.2.1 Sıcaklık	6
2.2.2 Bağıl Nem	6
2.2.3 Işık	7
2.2.4 Atmosferik Kirlilikler	7
2.2.5 Küf.....	8
2.2.6 Böcek ve Diğer Zararlılar	9
2.3 Yazma Eserlerde Kullanılan Mürekkepler	10
2.3.1 Karbon (İs) Mürekkebi	10
2.3.2 Demir Mazı Mürekkebi	11
2.4 Yazma Eserlerde Bozunmalar	12
2.4.1 Asit Katalizli Hidroliz	13
2.4.2 Oksidatif Bozunma.....	14

BÖLÜM 3

BOZUNMALARIN DURDURULMASI.....	16
3.1 Asit Giderme Uygulamaları.....	16
3.1.1 Sulu Asit Giderme	17
3.1.2 Organik Çözücülerle Asit Giderme	18
3.1.3 Gazlı Asit Giderme.....	18
3.1.4 Interleaving ile Asit Giderme.....	18
3.1.5 Kütle Asit Giderme Yöntemleri	18
3.2 Antioksidant Uygulamaları.....	19
3.2.1 EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit)	19
3.2.2 Fitik Asit	20
3.2.3 Bromürler.....	20

BÖLÜM 4

RENKLENDİRİCİLER.....	23
4.1 Renklendirici Nedir?	23
4.2 Kağıdın Renklendirilmesi.....	26
4.3 Boyarmaddeler	27
4.3.1 Flavonoidler	29
4.3.2 Kinonlar	32
4.4 <i>Carthamus tinctorius</i> L. (Aspir)	33
4.5 <i>Rheum ribes</i> L. (Işgın).....	35
4.6 <i>Rhamnus petiolaris</i> Boiss (Cehri)	37
4.7 <i>Curcuma Longa</i> L. (Zerdeçal)	38
4.8 <i>Dactylopius Coccus</i> Costa (Koşinil)	40
4.9 <i>Allium cepa</i> L. (Soğan kabuğu)	42

BÖLÜM 5

KURAMSAL TEMELLER	43
5.1 Yazma Eser Analizinde Kullanılan Teknikler	43
5.1.1 Raman Spektroskopisi	43
5.1.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi	44
5.1.3 X-Işınları Floresans (XRF) Spektroskopisi	45
5.2 Polimerlerde Molekül Ağırlığı.....	47
5.3 Polimerizasyon Derecesi (DP).....	48
5.4 Viskozimetre ile DPv Belirlenmesi	49
5.5 Hızlandırılmış (Yapay) Yaşlandırma ve Bozunma Kinetiği	53
5.6 Kolorimetri	59
5.7 Yüksek Basıncılı (Performanslı) Sıvı Kromatografisi (HPLC)	60

BÖLÜM 6

MATERYAL VE YÖNTEM.....	61
6.1 Yazma Eser (Keşfü'l-Beyân an Sıfâtı'l-Hayevân).....	61
6.2 Spektroskopik Analizler	62

6.2.1	μ XRF Spektroskopisi Analizleri	62
6.2.2	Raman Spektroskopisi Analizleri	63
6.2.3	FTIR Spektroskopisi Analizleri	64
6.3	Kromatografik Analizler	66
6.4	Kolorimetrik Ölçümler	69
6.5	Mürekkep Yapımı	70
6.6	Boyarmadde Hazırlanışı ve Kağıtların Boyanması	71
6.7	Asit Giderme ve Antioksidant Uygulamaları	72
6.8	Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi	72
6.9	pH Ölçümleri	73
6.10	Viskozite Ölçümleri	74
 BÖLÜM 7		
DENEYSEL SONUÇLAR		76
7.1	Spektroskopik Analiz Sonuçları	76
7.1.1	μ XRF Spektroskopisi Sonuçları	76
7.1.2	Raman Spektroskopisi Sonuçları	81
7.1.3	FTIR Spektroskopisi Sonuçları	84
7.1.3.1	Orta Infrared (mid-IR) Spektroskopisi Sonuçları	84
7.1.3.2	Uzak Infrared (far-IR) Spektroskopisi Sonuçları	85
7.2	Kromatografik Analiz Sonuçları	85
7.3	Kolorimetrik Analiz Sonuçları	90
7.3.1	Aspir Boyalı Numuneler	90
7.3.1.1	Aspir Boyalı Kağıtlar	90
7.3.1.2	Aspir Boyalı Kağıtların Mürekkebi	93
7.3.2	Işgın Boyalı Numuneler	95
7.3.2.1	Işgın Boyalı Kağıtlar	95
7.3.2.2	Işgın Boyalı Kağıtların Mürekkebi	98
7.3.3	Cehri Boyalı Numuneler	101
7.3.3.1	Cehri Boyalı Kağıtlar	101
7.3.3.2	Cehri Boyalı Kağıtların Mürekkebi	103
7.3.4	Zerdeçal Boyalı Numuneler	106
7.3.4.1	Zerdeçal Boyalı Kağıtlar	106
7.3.4.2	Zerdeçal Boyalı Kağıtların Mürekkebi	108
7.3.5	Kırmızı Boyalı Numuneler	111
7.3.5.1	Kırmızı Boyalı Kağıtlar	111
7.3.5.2	Kırmızı Boyalı Kağıtların Mürekkebi	113
7.3.6	Soğan Kabuğu Boyalı Numuneler	116
7.3.6.1	Soğan Kabuğu Boyalı Kağıtlar	116
7.3.6.2	Soğan Kabuğu Boyalı Numunelerin Mürekkebi	118
7.4	pH Ölçüm Sonuçları	123
7.5	Viskozite Ölçümleri Sonuçları	127
 BÖLÜM 8		
SONUÇ VE ÖNERİLER		139
KAYNAKLAR		144

EK-A

YAZMA ESERLERDE KULLANILAN BOYALAR164

EK-B

NUMUNE ADLANDIRMA.....167

EK-C

KOLORİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI173

ÖZGEÇMİŞ197

SİMGE LİSTESİ

a	Çözücü-polimer çifti için sabit
A	Pre-eksponansiyel faktör
a^*	Kırmızılık/yeşillik
b^*	Sarılık/mavilik
C	Derişim
$\overline{DP}_v$	Viskozite ortalama polimerizasyon derecesi
EA	Arrhenius aktivasyon enerjisi
h	Renk doygunluğu
k	Glikozidik bağ kırılma hız sabiti
k'	Martin sabiti
K	Mark-Houwink sabiti
K/S	Renk verimi
L^*	Açıklık
m_D	Kuru madde miktarı
M	Zincir ağırlığı
MMD	Molar kütle dağılımı
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlık ortalama molekül ağırlığı
M_z	z-ortalama molekül ağırlığı
n	Reaksiyon derecesi
N	Molekül sayısı
R	Gaz sabiti
$R\cdot$	Organik radikal
$R'\cdot$	Yeni radikal
$R'H$	Yeni selüloz molekülü
ROOH	Selüloz hidroksiperoksit
s	Selüloz zinci' i başına ortalama makaslanma sayısı
t	Zaman
t_s	CED/kağıt çözeltisi akış süresi
t_0	CED çözücüsü akış süresi
T	Sıcaklık
V	Hacim
α	Mark-Houwink katsayısı
δ	Kırılan glikozidik bağ sayısı
η	Viskozite

$[\eta]$	İntrinsik viskozite
η_r	Bağıl viskozite
η_{red}	İndirgenmiş viskozite
η_{sp}	Spesifik viskozite
ΔE	Öklit uzaklığı

KISALTMA LİSTESİ

ATR	Azaltılmış Toplam Reflektans (Attenuated Total Reflection)
CCD	Yükleme İliştirilmiş Araç (Charged Coupled Device)
CE	Kapiler Elektroforez (Capillary Electrophoresis)
CED	Bakır etilendiamin (Cupriethylenediamine)
CI	Renk İndeksi (Color Index)
CIE	Commission Internationale de L'éclairage
DAD	Diyot Dizinli Dedektör (Diode Array Detector)
DP	Polimerizasyon Derecesi (Degree of Polymerization)
ED	Enerji Dağılımlı (Energy Dispersive)
FE	Feyzullah Efendi
FIR	Uzak Infrared (Far Infrared)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GC	Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography)
HPLC	Yüksek Basıncılı (Performanslı) Sıvı Kromatografisi (High Pressure (Performance) Liquid Chromatography)
IR	Kızılötesi (Infrared)
IPM	Entegre Haşere Mücadelesi (Integrated Pest Management)
ISO	International Organization for Standardization
LODP	Levelling-off Polimerizasyon Derecesi
MIR	Orta Infrared (Mid Infrared)
MS	Kütle Spektroskopisi (Mass Spectroscopy)
NIR	Yakın Infrared (Near Infrared)
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
PD	Polidispersite (Polydispersity)
PDA	Photo Diode Array
RH	Bağıl Nem (Relative Humidity)
SDD	Silikon Drift Dedektörü (Silicon Drift Detector)
SEC	Boyut Dağılım Kromatografisi (Size Exclusion Chromatography)
SERS	Yüzey Zenginleştirilmiş Raman Spektroskopisi (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (Secondary Ion Mass Spectroscopy)
TDK	Türk Dil Kurumu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)

TOF	Uçuş Zamanı (Time of Flight)
WD	Dalgaboyu Dağılımlı (Wavelength Dispersive)
USAV	Ultra Küçük Alan Görüntüleme (Ultra Small Area View)
UV	Morötesi (Ultraviolet)
VİS	Görünür (Visible)
XRF	X-Işınları Floresans (X-Ray Fluorescence)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Selüloz molekülünün yapısı.....	5
Şekil 2. 2 Yazma eser üzerinde küf tahribatı (Bursa İnebey Yazma Eser Kütüphanesi-Ulu Camii Koleksiyonu: 4736).....	8
Şekil 2. 3 Yazma eser üzerinde böcek tahribatı (Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi- Laleli Koleksiyonu No:4)	9
Şekil 2. 4 Yazma eser üzerinde kemirgen tahribatı, (Millet Yazma Eser Kütüphanesi-Feyzullah Efendi Koleksiyonu No:1741).....	10
Şekil 2. 5 Karbon mürekkebinin su ile dağılmasına örnek eser görüntüsü (Amasya Yazma Eser Kütüphanesi, No: 1886).....	11
Şekil 2. 6 Demir mazı mürekkebinin oluşumu	12
Şekil 2. 7 Demir mazı mürekkebi korozyonlu yazma eser	12
Şekil 2. 8 Asit varlığında selüloz hidrolizi	13
Şekil 2. 9 Selüloz peroksitin β -glikozidik bağ makaslanması mekanizması	15
Şekil 3. 1 a)Fitik asit formülü, b)fitik asit yapısı: fosfat gruplarının kaplumbağayı andıran pozisyonu	20
Şekil 4. 1 Elektromanyetik spektrum	24
Şekil 4. 2 Renklendiricilerin sınıflandırılması	25
Şekil 4. 3 Doğal renklendiricilerin sınıflandırılması	27
Şekil 4. 4 Boyama prosesi için genel gereksinimler	28
Şekil 4. 5 Flavonoidlerin temel yapısı	30
Şekil 4. 6 Flavonollerin kimyasal yapısı	31
Şekil 4. 7 Flavonların kimyasal yapısı	31
Şekil 4. 8 Al(quercetin) kompleksi	32
Şekil 4. 9 Kurutulmuş aspir (<i>Carthamus tinctorius</i> L.) bitkisi	34
Şekil 4. 10 Safflomin A ve safflor yellow B yapısı	34
Şekil 4. 11 Carthamin yapısı	35
Şekil 4. 12 Işgın (<i>Rheum ribes</i> L.) bitkisi	36
Şekil 4. 13 Emodin ve chrysophanol yapısı	37
Şekil 4. 14 Cehri (<i>Rhamnus petiolaris</i> boiss) bitkisi	37
Şekil 4. 15 a)Quercetin, b)rhamnetin, c)kempferol, d)isorhamnetin yapısı	38
Şekil 4. 16 Curcumin, demethoxycurcumin ve bisdemethoxycurcumin yapısı	39
Şekil 4. 17 Kurutulmuş koşinil böceği (<i>Dactylopius Coccus</i> Costa)	40
Şekil 4. 18 Karminik asit yapısı	41
Şekil 5. 1 Raman spektroskopisinin çalışma prensibi	44
Şekil 5. 2 XRF spektroskopisinin çalışma prensibi	46
Şekil 5. 3 Polimerlerin Mw ve Mn dağılımları	48
Şekil 5. 4 Ubbelohde viskozimetre tüpü	50

Şekil 5. 5	Selülozun fiziksel özelliklerinin DP ile ilişkisi	54
Şekil 5. 6	CIE L * a * b * diyagramı	59
Şekil 5. 7	HPLC şematik gösterimi	60
Şekil 6. 1	FE 1738 a)açık, b)orta ve c)koyu ton sayfaları	62
Şekil 6. 2	µXRF spektrometre	63
Şekil 6. 3	FE 1708 a)açık ton kağıt (153. sayfa), b)koyu ton kağıt	63
Şekil 6. 4	Raman spektrometre.....	64
Şekil 6. 5	FE 1732 a)açık ton kağıt, b)koyu ton kağıt	65
Şekil 6. 6	ATR-FTIR spektrometre	65
Şekil 6. 7	FE 1698 açık ve koyu sayfalar	66
Şekil 6. 8	FE 1693 mürekkep korozyonu	67
Şekil 6. 9	FE 1695 koyu tonda kağıt	67
Şekil 6. 10	Masaüstü spektrofotometre	69
Şekil 6. 11	Hazırlanan demir mazı mürekkebinin uygulandığı kalıp	70
Şekil 6. 12	Yaşlandırma kabini	73
Şekil 6. 13	Yüzeyden pH ölçümü	74
Şekil 6. 14	Viskozimetre cihazı	75
Şekil 7. 1	FE 1708 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının Raman spektrumu (100-3200 cm ⁻¹)	81
Şekil 7. 2	FE 1708 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının Raman spektrumu (100-800 cm ⁻¹)	81
Şekil 7. 3	FE 1708 no'lu eserin koyu tondaki kağıdının Raman spektrumu(100-800 cm ⁻¹)	82
Şekil 7. 4	a)Red ochre, b)Mars red pigmenti Raman spektrumu	82
Şekil 7. 5	Heamatite, maghemite ve magnetite Raman spektrumları	83
Şekil 7. 6	Goethite ve lepidocrocite Raman spektrumları	83
Şekil 7. 7	FE 1732 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının FTIR spektrumları (400-4000 cm ⁻¹)	84
Şekil 7. 8	FE 1698 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının FTIR spektrumları (30-700 cm ⁻¹)	85
Şekil 7. 9	FE 1693 no'lu eserin siyah mürekkebinin kromatogramı	86
Şekil 7. 10	Alıkonma zamanı 3,758 olan spektrum (gallik asit türevi)	86
Şekil 7. 11	Alıkonma zamanı 17,136 olan spektrum (elajik asit)	87
Şekil 7. 12	FE 1695 no'lu numunenin kağıt ve siyah mürekkebinin kromatogramı.....	87
Şekil 7. 13	Alıkonma zamanı 3,911 olan spektrum (gallik asit)	88
Şekil 7. 14	Alıkonma zamanı 10,515 olan spektrum (gallik asit türevi)	88
Şekil 7. 15	Alıkonma zamanı 16,476 olan spektrum (elajik asit.....)	88
Şekil 7. 16	Alıkonma zamanı 18,328 olan spektrum (elajik asit türevi)	89
Şekil 7. 17	Alıkonma zamanı 29,859 olan spektrum (emodin).....	89
Şekil 7. 18	Alıkonma zamanı 34,681 olan spektrum (chrysophanol)	89
Şekil 7. 19	Aspir boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (A-0), b)2. gün (A-2), c)5. gün (A-5), d)8. gün (A-8), e)12. gün (A-12)	90
Şekil 7. 20	Aspir boyalı kağıdın K/S grafiği.....	91
Şekil 7. 21	Aspir boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	92
Şekil 7. 22	Temsili renk gösterimi a)A-0, b)A-12, c)AAD-0, d)AAD-12	92
Şekil 7. 23	Aspir boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (AM-0), b)2. gün (AM-2), c)5. gün (AM-5), d)8. gün (AM-8), e)12. gün (AM-12)	93
Şekil 7. 24	Aspir boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	93

Şekil 7. 25	Aspir boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (AMAD-0), b)2. gün (AMAD-2), c)5. gün (AMAD-5), d)8. gün (AMAD-8), e)12. gün (AMAD-12)	94
Şekil 7. 26	Aspir boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	94
Şekil 7. 27	Temsili renk gösterimi a)AM-0, b)AM-12, c)AMAD-0, d)AMAD-12	95
Şekil 7. 28	Işgın boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (I-0), b)2. gün (I-2), c)5. gün (I-5), d)8. gün (I-8), e)12. gün (I-12)	96
Şekil 7. 29	Işgın boyalı kağıdın K/S grafiği.....	96
Şekil 7. 30	Işgın boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	97
Şekil 7. 31	Temsili renk gösterimi a)I-0, b)I-12, c)IAD-0, d)IAD-12	97
Şekil 7. 32	Işgın boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (IM-0), b)2. gün (IM-2), c)5. gün (IM-5), d)8. gün (IM-8), e)12. gün (IM-12)	98
Şekil 7. 33	Işgın boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	99
Şekil 7. 34	Işgın boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (IMAD-0), b)2. gün (IMAD-2), c)5. gün (IMAD-5), d)8. gün (IMAD-8), e)12. gün (IMAD-12)	99
Şekil 7. 35	Işgın boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	100
Şekil 7. 36	Temsili renk gösterimi a)IM-0, b)IM-12, c)IMAD-0, d)IMAD-12	100
Şekil 7. 37	Cehri boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (C-0), b)2. gün (C-2), c)5. gün (C-5), d)8. gün (C-8), e)12. gün (C-12).....	101
Şekil 7. 38	Cehri boyalı kağıdın K/S grafiği.....	101
Şekil 7. 39	Cehri boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	102
Şekil 7. 40	Temsili renk gösterimi a)C-0, b)C-12, c)CAD-0, d)CAD-12	102
Şekil 7. 41	Cehri boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (CM-0), b)2. gün (CM-2), c)5. gün (CM-5), d)8. gün (CM-8), e)12. gün (CM-12)	103
Şekil 7. 42	Cehri boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	104
Şekil 7. 43	Cehri boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (CMAD-0), b)2. gün (CMAD-2), c)5. gün (CMAD-5), d)8. gün (CMAD-8), e)12. gün (CMAD-12)	104
Şekil 7. 44	Cehri boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	105
Şekil 7. 45	Temsili renk gösterimi a)CM-0, b)CM-12, c)CMAD-0, d)CMAD-12	105
Şekil 7. 46	Zerdeçal boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (Z-0), b)2. gün (Z-2), c)5. gün (Z-5), d)8. gün (Z-8), e)12. gün (Z-12).....	106
Şekil 7. 47	Zerdeçal boyalı kağıdın K/S grafiği.....	106
Şekil 7. 48	Zerdeçal boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	107
Şekil 7. 49	Temsili renk gösterimi a)Z-0, b)Z-12, c)ZAD-0, d)ZAD-12	107
Şekil 7. 50	Zerdeçal boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (ZM-0), b)2. gün (ZM-2), c)5. gün (ZM-5), d)8. gün (ZM-8), e)12. gün (ZM-12)	108
Şekil 7. 51	Zerdeçal boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	109
Şekil 7. 52	Zerdeçal boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (ZMAD-0), b)2. gün (ZMAD-2), c)5. gün (ZMAD-5), d)8. gün (ZMAD-8), e)12. gün (ZMAD-12).....	109
Şekil 7. 53	Zedeçal boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	110
Şekil 7. 54	Temsili renk gösterimi a)ZM-0, b)ZM-12, c)ZMAD-0, d)ZMAD-12	110
Şekil 7. 55	Kırmızı boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (K-0), b)2. gün (K-2), c)5. gün (K-5), d)8. gün (K-8), e)12. gün (K-12)	111
Şekil 7. 56	Kırmızı boyalı kağıdın K/S grafiği	111
Şekil 7. 57	Kırmızı boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	112
Şekil 7. 58	Temsili renk gösterimi a)K-0, b)K-12, c)KAD-0, d)KAD-12	112

Şekil 7. 59 Kırmızı boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (KM-0), b)2. gün (KM-2), c)5. gün (KM-5), d)8. gün (KM-8), e)12. gün (KM-12)	113
Şekil 7. 60 Kırmızı boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	114
Şekil 7. 61 Kırmızı boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (KMAD-0), b)2. gün (KMAD-2), c)5. gün (KMAD-5), d)8. gün (KMAD-8), e)12. gün (KMAD-12).....	114
Şekil 7. 62 Kırmızı boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	115
Şekil 7. 63 Temsili renk gösterimi a)KM-0, b)KM-12, c)KMAD-0, d)KMAD-12.....	115
Şekil 7. 64 Soğan kabuğu boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (S-0), b)2. gün (S-2), c)5. gün (S-5), d)8. gün (S-8), e)12. gün (S-12)	116
Şekil 7. 65 Soğan kabuğu boyalı kağıdın K/S grafiği	116
Şekil 7. 66 Soğan kabuğu boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği	117
Şekil 7. 67 Temsili renk gösterimi a)S-0, b)S-12, c)SAD-0, d)SAD-12	117
Şekil 7. 68 Soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri (SM-0), b)2. gün (SM-2), c)5. gün (SM-5), d)8. gün (SM-8), e)12. gün (SM-12)	118
Şekil 7. 69 Soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği	119
Şekil 7. 70 Soğan kabuğu boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (SMAD-0), b)2. gün (SMAD-2), c)5. gün (SMAD-5), d)8. gün (SMAD-8), e)12. gün (SMAD-12)	119
Şekil 7. 71 Soğan kabuğu boyalı kağıdın işlemlili mürekkebinin K/S grafiği	120
Şekil 7. 72 Temsili renk gösterimi a)SM-0, b)SM-12, c)SMAD-0, d)SMAD-12	120
Şekil 7. 73 Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kağıtlarda renk değişimi grafiği	121
Şekil 7. 74 Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası mürekkeplerde renk değişimi grafiği	123
Şekil 7. 75 Boyama ile pH değişimi	123
Şekil 7. 76 Boyalı kağıtlarda yaşlanma ile pH değişimi.....	124
Şekil 7. 77 Boyalı kağıtların mürekkeplerinde yaşlanma ile pH değişimi	125
Şekil 7. 78 Antioksidant-asit giderme uygulaması yapılmış boyalı kağıtların yaşlandırma ile pH değişimleri	125
Şekil 7. 79 Antioksidant-asit giderme uygulaması yapılmış boyalı kağıtlardaki mürekkeplerin yaşlandırma ile pH değişimleri.....	126
Şekil 7. 80 Polimerizasyon derecesinin yaşlanma süresine karşı çizimi (boyalı kağıtlar)	130
Şekil 7. 81 Yaşlanma ile zincir başına makaslanma sayısı (sv) (boyalı kağıtlar)	132
Şekil 7. 82 Polimerizasyon derecesinin yaşlandırma süresine karşı çizimi (ışgın boyalı kağıtlar).....	133
Şekil 7. 83 Yaşlanma ile zincir başına makaslanma sayısı (sv) (ışgın boyalı mürekkepli kağıtlar).....	134
Şekil 7. 84 Yaşlanma ile bağ kırılma yüzdeleri (%δ) (ışgın boyalı mürekkepli kağıtlar)	135
Şekil 7. 85 Zamanın fonksiyonu olarak ($1/DP_t - 1/DP_0$) değerlerinin grafiği (zerdeçal ve aspir boyalı kağıtlar).....	136
Şekil 7. 86 Zamanın fonksiyonu olarak ($1/DP_t - 1/DP_0$) değerlerinin grafiği (kırmızı ve soğan kabuğu boyalı kağıtlar)	136
Şekil 7. 87 Zamanın fonksiyonu olarak ($1/DP_t - 1/DP_0$) değerlerinin grafiği (cehri ve ışgın kabuğu boyalı kağıtlar)	137
Şekil 7. 88 Boyalı kağıtların bozunma hız sabiti (k)	137
Şekil 7. 89 Zamanın fonksiyonu olarak ($1/DP_t - 1/DP_0$) değerlerinin grafiği (ışgın boyalı mürekkepli ve ışgın boyalı mürekkepli işlem görmüş kağıtlar)	138

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3. 1	Amonyum ve imidazolyum bromürlerin iskelet formülleri ve yapıları...	21
Çizelge 6. 1	HPLC analizi için gradiyent değerleri	68
Çizelge 6. 2	Boyama prosedürü	71
Çizelge 7. 1	FE 1738 XRF analizi ve renk ölçümü sonuçları	77
Çizelge 7. 2	FE 1738 Mürekkep korozyonu ve Fe ilişkisi	80
Çizelge 7. 3	Aspir boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	92
Çizelge 7. 4	Aspir boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	95
Çizelge 7. 5	Işgın boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	98
Çizelge 7. 6	Işgın boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	100
Çizelge 7. 7	Cehri boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	103
Çizelge 7. 8	Cehri boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	105
Çizelge 7. 9	Zerdeçal boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	108
Çizelge 7. 10	Zerdeçal boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	110
Çizelge 7. 11	Kırmızı boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	113
Çizelge 7. 12	Kırmızı boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	115
Çizelge 7. 13	Soğan kabuğu boyalı kağıtlarda ΔE değerleri	118
Çizelge 7. 14	Soğan kabuğu boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri	120
Çizelge 7. 15	İntrinsik viskoziteden $\overline{DP}_V$ hesaplanmasında kullanılan değerler	128
Çizelge 7. 16	Yaşlanma ile polimerizasyon derecesindeki düşüş yüzdeleri (boyalı kağıtlar)	131
Çizelge 7. 17	Yaşlanma ile bağ kırılma yüzdeleri (% δ) (boyalı kağıtlar)	132
Çizelge 7. 18	Yaşlanma ile polimerizasyon derecesindeki düşüş yüzdeleri (ışgın boyalı kağıtlar)	134

ÖZET

YAZMA ESERLERDE KULLANILAN BOYARMADDELERİN BELİRLENMESİ VE KAĞIDIN YAŞLANMA KİNETİĞİ ÜZERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Pınar ÇAKAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Emel AKYOL

Yazma eserler içerdikleri bilgilerin yanı sıra üretildikleri dönemin kültürel, sosyal ve ekonomik hayatını yansıtmaları sebebiyle de önemli kültürel miras objelerindendir. El yazısıyla yazılmış bu eserlerin çoğunda taşıyıcı olarak kağıt kullanılmıştır. Kağıt destekte ana bileşen olan selülozun yanı sıra lignin, hemiselüloz, yüzey işlem maddeleri, dolgu malzemeleri ve safsızlıklar da bulunabilmektedir. Ayrıca metin kısmını oluşturan mürekkepler, süslemelerde ve kağıdı renklendirmede kullanılan pigment ve boyalar da yazma eser yapımında kullanılan diğer malzemelerdir. Zaman içerisinde gerek iç gerekse dış faktörlerin etkisiyle bu malzemelerde birtakım bozunmalar meydana gelmektedir.

Kağıt üzerinde asit katalizli hidroliz ve oksidatif bozunma reaksiyonları ile selüloz depolimerizasyonu gerçekleşir ve kağıdın mukavemetinde azalma meydana gelir. Eserlerin gelecek nesillere aktarılabilmesi için konservasyon bilimcileri bir takım kimyasal stabilizasyon stratejileri geliştirmiştir. Geçiş metali katalizli oksidatif bozunmanın yavaşlatılması için antioksidant çözeltileri ve glikozidik bağın kırılmasını önlemek amacıyla asit giderme ajanları kullanılmaktadır.

Eserlerde kullanılan asidik bileşenler veya demir mazı mürekkebi ile bakır bazlı pigmentler gibi geçiş metali içeren bileşiklerin selüloz destek üzerinde yarattığı tahribatın büyüklüğünün belirlenmesi ve bozunmayı önlemede kullanılan kimyasalların

etkinliğinin test edilmesi için genellikle model numuneler hazırlanmaktadır. Bu malzemelerin selüloz üzerindeki uzun vadeli etkilerinin araştırılması için hızlandırılmış (yapay) yaşlandırma testleri yapılmaktadır. Ardından numunelerde meydana gelen fiziko-kimyasal değişimler görüntülenerek bir takım kantitatif verilere dönüştürülmektedir.

Bu çalışmada Millet Yazma Eser Kütüphanesi Feyzullah Efendi koleksiyonlarına kayıtlı 62 ciltten oluşan ve 15. yüzyıla tarihlendirilen Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân adlı eserin kahverengimsi sayfalarında meydana gelen agresif mürekkep korozyonunun sebebi araştırılmıştır. Eserler üzerinde μ XRF, Raman ve FTIR spektroskopileri ile tahribatsız analizler gerçekleştirilmiştir. Eserlerden kırıntı halinde dökülen parçalardan numuneler alınarak kromatografik analizler yapılmış ve tespit edilen bileşiklere dayanarak bu kağıtların ışgın (*Rheum ribes* L.) ile renklendirilmiş olduğu düşünülmüştür. Yüksek oranda selülozdan oluşan Whatman kağıtları ışğının yanı sıra yazma eserlerde kağıdın renklendirilmesinde kullanıldığı bildirilen zerdeçal (*Curcuma longa* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss), aspir (*Carthamus tinctorius* L.) ve soğan (*Allium cepa* L.) kabuğu bitkileri ile kırmızı böceğinden (*Dactylopius coccus* Costa) elde edilen boyarmaddeler ile renklendirilmiştir. Ardından üzerine tarihi reçeteye göre hazırlanan demir mazı mürekkebi sürülmüştür. Demir mazı mürekkebi kullanımına bağlı olarak gelişebilecek korozyonun yavaşlatılması için boyanmış kağıtlara antioksidant ve asit giderme işlemleri uygulanmıştır.

Hazırlanan model kağıtlar hızlandırılmış yaşlandırma testine tabi tutulmuş ve belirli aralıklarla veri toplanmıştır. Yaşlanma süresince pH ve optik özelliklerde meydana gelen değişimler de ölçülmüştür. Renklendirilmiş kağıtlar ve mürekkep içeren ışgın boyalı kağıtlar için viskozimerik ölçümler yapılmış ve elde edilen veriler polimerizasyon derecesi değerlerine dönüştürülmüştür.

Kağırlarda yaşlanma ile meydana gelen kimyasal bozunmanın kinetiği çalışmalarında glikozidik bağ kırılma sabiti (k), selüloz zinciri başına ortalama makaslanma sayısı (s_v) ve kırılan glikozidik bağ sayısı oranı (δ) hesaplamaları yapılmıştır. Literatürde saf selüloz veya bunun demir mazı mürekkebi içeren örneklerinin yaşlandırma çalışmaları mevcuttur. Boyarmaddelerin eklenmesiyle yapılan bozunma kinetiği çalışmaları ile bu tezin konservasyon çalışmalarına önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Yazma eser, selüloz bozunması, hızlandırılmış yaşlandırma, bozunma kinetiği, doğal boyarmaddeler

ABSTRACT

DETERMINATION OF DYESTUFFS USED IN MANUSCRIPTS AND INVESTIGATION OF THE EFFECTS ON AGEING KINETICS OF PAPER

Pınar ÇAKAR

Department of Chemical Engineering

PhD. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Emel AKYOL

Manuscripts are one of the most important cultural heritage objects due to the information they contain and also they reflect the cultural, social and economical life of the period in which they are produced. Paper is used as a carrier in most of these hand-written books. Paper support may contain lignin, hemicellulose, sizing and filling materials and impurities in addition to the main component cellulose. Inks at the textblock, pigments at illuminations and dyes utilized for coloring paper are the other materials used at manuscript production. Several types of degradation occur at these materials both with internal and external factors over time.

Acid catalyzed hydrolysis and oxidative degradation cause cellulose depolymerization and paper strength decreases. In order to transfer the artefacts to the next generations conservation scientists developed chemical stabilization strategies. Antioxidant solutions are used for transition metal catalyzed oxidative degradation and deacidification agents are utilized for preventing glycosidic bond breakage.

Model samples are prepared in order to determine the size of the degradation on cellulose support caused by acidic contents and compounds as transition metal containing iron gall ink and copper based pigments and to test the efficiency of preventive chemicals. Accelerated (artificial) ageing tests are performed to estimate the long-term effects of these materials. Physico-chemical changes at the samples are monitored and are converted to quantitative data.

In this study, reasons of aggressive ink corrosion occurs at brownish papers of Keşfü'l-Beyân an Sıfâtı'l-Hayevân that is consists of 62 volumes and belongs to the Millet Manuscript Library Feyzullah Efendi collection were investigated. Nondestructive analyses via μ XRF, Raman and FTIR spectroscopies are performed. Samples were collected from the fragments of the manuscripts and due to the compounds detected at chromatographic analyses papers were considered to be colored with rhubarb (*Rheum ribes* L.). Besides rhubarb, Whatman papers which have high cellulose content were colored with plants as turmeric (*Curcuma longa* L.), buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss), safflower (*Carthamus tinctorius* L.) and onion (*Allium cepa* L.) skin bitkileri ile kırmızı böceğinden (*Dactylopius coccus* Costa) and cochineal insect (*Dactylopius coccus* Costa) which are reported to be used for coloring manuscript pages. Iron gall ink was prepared according to a historical recipe and applied on dyed Whatman papers. Antioxidants and deacidification solutions were applied on dyed papers in order to slow down the rate of corrosion that may occur due to the usage of iron gall ink. Model papers were subjected to accelerated ageing tests and samples were collected periodically. Changes in pH and optical properties were measured during ageing. Viscometric measurements were completed for dyed papers and inked rhubarb dyed papers and converted to degree of polymerization values.

In chemical degradation kinetic studies rate of glycosidic bond breakage (k), the number of scissions per initial cellulose chain (s_v) and ratio of broken bonds (δ) were calculated. Several studies about ageing of pure cellulose and iron gall ink containing cellulose take place in the literature. It is considered that this thesis will make an important contribution to the literature with its natural dye containing content.

Keywords: Manuscript, cellulose degradation, accelerated ageing, degradation kinetics, natural dyestuffs

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Zou, X. vd. (1994), saf selülozdan oluşan model kağıtların, hızlandırılmış yaşlandırma sonrası çekme gerilimi testleri yaparak mekanik özelliklerindeki değişimi ve viskozite ölçümleri ile de polimerizasyon derecelerindeki (DP) düşüşü incelemişlerdir. Çalışmada yaşlandırma ortamındaki yüksek nem miktarının stokiyometrik olarak suyun fazlasına işaret ettiği, böylece selülozun yaşlanması süresinde depolimerizasyonunun 1. derece reaksiyon kabul edilebileceği bildirilmiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma süresine karşılık polimerizasyon derecesinin fonksiyonu olan değerler grafiğe geçirilmiş ve glikozidik bağ kırılma sabitini hesaplamışlardır [1].

Baranski, A. vd. (2004), çeşitli kağıtların DP değerlerinin hesaplanmasında Zou ve arkadaşları tarafından yayınlanmış eşitlik parametrelerinin deneysel olarak değerlendirilmesini yapmıştır [2].

Calvini, P. (2012), kapalı tüplerde yaşlandırma esnasında uçucu bileşenler ve bozunma ürünleri modelin bulunduğu ortamda kalmasından kaynaklanan kompleks sistem dolayısıyla kinetik eşitliğin modellenmesinin zor olduğunu belirtmiştir. Bu yüzden yapılacak kinetik çalışmalarda LODP'nin (levelling off polimerizasyon derecesi) DP hesaplamalarına katılması gerektiği ve LODP ile DP'nin Ekenstam eşitliğinde birlikte kullanılması gerektiğini savunmuştur [3]

Conte, V. vd. (2008), demir mazı mürekkebi içeren kağıtların stabilizasyonu için asit giderme ve antioksidant uygulamalarının bir arada yapılması gerektiğini vurgulamışlardır. Çalışmada imidazolyum bazlı iyonik sıvıların demir mazı mürekkebi

içeren kağıtlar üzerindeki etkinliği hızlandırılmış yaşlandırma çalışmaları sonrası pH, kolorimetrik ve viskozite ölçümleri ile araştırmışlardır [4].

Kolar, J. vd. (2008), selüloz destek üzerinde korozif doğaya sahip, demir ve asit içeren demir mazı mürekkebinin stabilizasyonunda alkilimidazolyum bromürleri, kalsiyum veya magzezyum fitat ve tetrabütilamonyum bromürün (TBABr) susuz çözeltisi ile kıyaslamışlardır. Viskozite ölçümleri ile bozunma hız sabitlerini hesaplamış, kolorimetrik ölçümler ile ise renk değişimlerini belirlemişlerdir. Bu iki antioksidantın diğerlerine kıyasla çok daha verimli olduğunu, susuz çözeltilerinin hazırlanabilmesi özelliğiyle ile kalsiyum fitatın su ile hazırlanmasından doğan olumsuzluklar karşısında avantaja sahip olduğunu belirtilmişlerdir [5].

Strlič, M. vd. (2010), 18 ve 19. yüzyıla ait demir mazı mürekkepli belgeler üzerinde DP ve pH testleri gerçekleştirmişlerdir. DP değerlerine Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden intrinsik viskozitenin hesaplanması ile ulaşmış, lineer polimerler için Ekenstam eşitliğini kullanarak $t=400$ anında mürekkep hattının kırılmaya başladığı DP'yi hesaplamışlardır. Gerçek numunelerin bu değere ulaşabilmesi için geçmesi gereken süreyi yıl bazında öngörmüşlerdir [6].

Zaccaron, S. (2014), jelatin ile aharlanmış demir mazı mürekkebi içeren kağıtlarda jelatinin koruyucu etkisinin araştırılması için hızlandırılmış yaşlandırma ile polimerizasyon derecesinde meydana gelen değişimleri incelemiştir. Polimerizasyon derecelerini hem viskozimetrik ölçümler hem de moleküler boyut dağılımını belirleyerek elde etmiştir [7].

Couvrat Desvergues, A. (2017), yazma eserlerde yer alan tezhip ve minyatürlerin korunması ve diğer sayfalara mürekkep ve pigment bulaşmasını engellemek için ara kağıtlar kullanıldığını bildirmişlerdir. Çalışmada 18-19. yüzyıllara ait yedi yazma eser içerisinde bulunan, açık sarıdan parlak fuşya rengine kadar çeşitlilik gösteren ara kağıtları incelemişlerdir. HPLC (Yüksek Basıncılı (Performanslı) Sıvı Kromatografi) sisteminin kullanıldığı analizlerde sentetik boyaların yanı sıra carthamin maddesini tespit etmişlerdir. Buradan hareketle pembe renkli kağıtların carthamin maddesini içeren aspir (*Carthamus tinctorius* L.) ile boyandığını belirlemişlerdir [8].

1.2 Tezin Amacı

Literatürde yazma eserlerde kullanılan kağıt ve mürekkeplerin yaşlanma ile bozunma özelliklerinin incelenmesi ile boyarmadde ve pigment karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yer almaktadır. Ancak doğal boyarmaddeler ile renklendirilmiş kağıtların yaşlandırılmasına ilişkin bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tezde yazma eser kağıtlarının renklendirilmesinde kullanıldığı bildirilen zerdeçal (*Curcuma longa* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss), aspir (*Carthamus tinctorius* L.) ve soğan (*Allium cepa* L.) kabuğu bitkileri ile kırmızı böceğinden (*Dactylopius coccus* Costa) ekstraksiyon ile boyarmadde elde edilmesi, saf selüloz kağıtlarının bu boyarmaddeler ile renklendirildikten sonra yaşlandırmaya tabi tutulması ve yaşlanma davranışlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

Tezin bir diğer amacı ise Millet Yazma Eser Kütüphanesi Feyzullah Efendi koleksiyonlarına kayıtlı 62 ciltten oluşan Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân adlı yazma eserin kahverengimsi sayfalarında meydana gelen yoğun mürekkep korozyonunun sebebinin araştırılmasıdır. Sayfaların renklendirilmesinde kullanılan organik veya inorganik maddelerin belirlenmesi, tespit edilen maddelere dayanarak model numuneler oluşturulması ve tarihi reçeteye göre hazırlanan demir mazı mürekkebinin tatbik edilmesi amaçlanmıştır. Numunelerde meydana gelebilecek geçiş metali katalizli oksidatif bozunma ve asit katalizli hidrolizin yavaşlatılmasındaki etkinliğini araştırmak için 1-etil-3-metilimidazolyum bromür ve Bookkeeper© çözeltilerinin uygulanması ve bozunma kinetiği çalışmalarının gerçekleştirilmesi hedeflenmiştir.

Numunelerin hem kağıt hem de mürekkep kısımlarının optik özellikleri ve pH'larında meydana gelen değişimin belirlenmesi, viskozimetrik yöntemlerle elde edilen verilerin polimerizasyon derecesine dönüştürülmesi ve bunların kullanılmasıyla glikozidik bağ kırılma hız sabitinin (k) belirlenmesi de tezin bir diğer amacıdır.

Elde edilen verilerin ve yapılan değerlendirmelerin hem literatüre hem de yazma eser restorasyonunda çalışanlara konservasyon bilimi ve kimya mühendisliği çerçevesinde katkı sağlaması hedeflenmiştir. Böylelikle kültürel mirasımızın önemli öğelerinden olan yazma eserlerin gelecek kuşaklara aktarılmasında katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Literatürde saf selülozdan oluşan kağıtların bozunma kinetiği ve bu kağıtların demir mazi mürekkebi varlığında oksidatif ve/veya asidik bozunmalarının incelenmesi çalışmaları yer almaktadır. Ayrıca bu bozunmaların yavaşlatılması amacıyla geliştirilen stabilizasyon kimyasallarının etkinliğinin test edildiği çalışmalar da mevcuttur. Yazma eserlerde kullanılan pigment ve boyaların karakterizasyonu ise köken belirleme ve tarihlendirmenin yanı sıra esere uygulanacak konservasyon stratejisinin geliştirilmesinde önem arz ettiğinden bu alanda da birçok araştırma mevcuttur. Doğal boyarmaddeler ile renklendirilmiş tekstillerin ışık haslığı ve su haslığı üzerine birçok çalışma bulunsada bu boyarmaddeler ile renklendirilmiş kağıtların yaşlanma davranışlarına dair bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu tez çalışmasında 15. yüzyıla tarihlendirilen yazma eserin kahverengimsi sayfalarında meydana gelen mürekkep korozyonunun sebebi; eserin kağıt kısmında tespit edilen emodin ve chrysophanol moleküllerinden hareketle ışıgın (*Rheum ribes* L.) bitkisi ile boyanmış, mürekkep kısmında belirlenen demir, elajik ve gallik aside dayanarak ise demir mazi mürekkebi kullanılmış olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Bu tip model kağıtlar üzerinde antioksidant 1-etil-3-metilimidazolyum bromür ve asit giderme ajanı Bookkeeper© uygulamasının glikozidik bağ kırılma hızını %70,85 oranında yavaşlattığı görülmüştür.

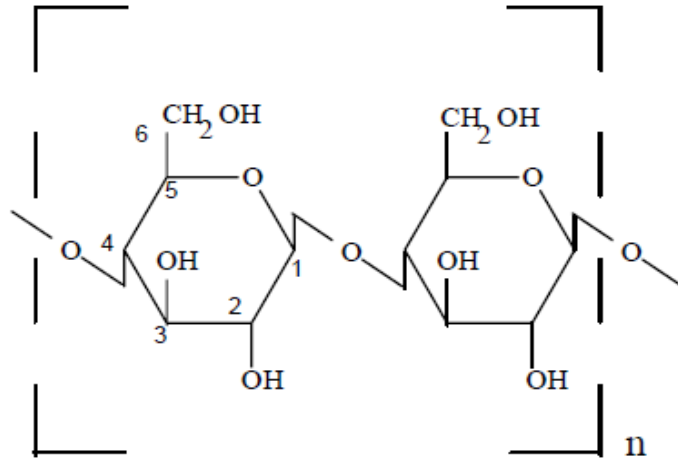
Ayrıca yazma eserlerde kağıdın renklendirilmesinde kullanıldığı eski reçetelerde bildirilen bitkiler ve böcekten ekstrakte edilen boyarmaddelerin kağıdın bozunma kinetiği üzerine etkisi de incelenmiştir. Glikozidik bağ kırılma hız sabitleri zerdeçal (*Curcuma longa* L.) boyalı kağıtta $9,2 \times 10^{-6} \text{ gün}^{-1}$, aspir (*Carthamus tinctorius* L.) boyalı kağıtta $1,8 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$, kırmızı (*Dactylopius coccus* Costa) boyalı kağıtta $2,7 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$, soğan (*Allium cepa* L.) kabuğu boyalı kağıtta $2,5 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$, cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss) boyalı kağıtta $2,6 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$, ışıgın (*Rheum ribes* L.) boyalı kağıtta ise $4,9 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek hız sabitine sahip ışıgın ile boyanmış kağıt, en küçük hız sabitine sahip zerdeçal boyalı kağıdın 53 katı hızında glikozidik bağ kırılmasına uğramıştır.

Tez çalışması yazma eser konservasyonu alanında yapılacak uygulama ve malzeme seçimine katkıda bulunan özgün bir çalışma olacaktır.

YAZMA ESERLERDE BOZUNMALAR

2.1 Selüloz

Yeryüzünde en fazla bulunan biyopolimer olan selüloz [9], [10] $(C_6H_{10}O_5)_n$ kimyasal formülüne sahip birimlerin birbirine bağlanmasıyla oluşmuştur [11]. Bir polisakkarit olan selülozda glukoz birimleri birbirine 180 derecelik açı ile bağlanmıştır [12]. Her monomer biriminde oksitlenmeye yatkın üç hidroksil gurubu taşıyan selüloz molekülü doğrusal yapıda bir polimerdir [9], [11]. Şekil 2.1’de selüloz molekülünün yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Selüloz molekülünün yapısı [13]

Selüloz bazı algler (ör: *Valonia*), bazı bakteriler (ör: *Acetober xylinum*) ve bazı hayvanlar (ör: *tunicate*) tarafından sentezlense de, temel selüloz kaynağı bitkilerdir. Pamuk, sisal, kenevir, jüt, rami ve keten selüloz içeriği yüksek bitkilerdendir [14].

Selüloz kimyasal, termal, mekanik ve radsayson etkiler ile bozunabilir [15]. Selüloz bozunmasında pH, metal iyonları, lignin ve bozunma ürünleri gibi iç faktörler ile sıcaklık, nem, oksijen, ışık ve kirlilik gibi dış faktörler önemli rol oynar ve birleriyle etkileşim halindedir [16].

2.2 Depo Koşulları

Depo alanlarının çevresel koşulları yazma eserlerin ömürleri üzerinde oldukça etkilidir. Bağlı nem, sıcaklık, atmosferik kirlilikler ve ışık gibi ortam koşulları ile böcek ve küf gibi biyolojik zararlılar kontrol altında olmalı ve kağıt bazlı eserlerin yaşam sürelerini uzatmak için optimum koşullar sağlanmalıdır.

2.2.1 Sıcaklık

Kütüphane ve arşiv koleksiyonlarının korunmasında sıcaklık ve bağlı nem kritiktir çünkü ikisinden birinin beklenmeyen seviyeye gelmesi malzemelerin bozulmasına katkıda bulunur. Çoğu kimyasal reaksiyonun hızı sıcaklıktaki 10 °C'lik artışla birlikte iki katına çıkar. Sıcaklık ve bağlı nemdeki dalgalanma da hasar vericidir. Kütüphane ve arşiv malzemeleri higroskopiktir ve nem alıp vermeye müsaittir. Günlük ve sezonluk sıcaklık ve bağlı nem değişikliklerine genişleyip daralarak tepki verirler. Boyutsal değişiklikler bozulmayı hızlandırır ve kağıdın buruşması, mürekkebin pul pul olup dökülmesi ve cildin deformasyonu gibi gözle görülür değişikliklere sebep olur [17].

2.2.2 Bağlı Nem

Yüksek bağlı nem (RH) malzemedeki zararlı kimyasal reaksiyonları tetikleyen nemi sağlar, suya hassas mürekkeplerin dağılmasına ve süslemelerde renk değişimine sebep olur. Yüksek bağlı nem, yüksek sıcaklıkla birleştiğinde küf ve mantar gelişimi ile böcek faaliyetini destekler [17]. Metal safsızlıklar yüksek bağlı nem varlığında çözünerek geçiş metali katalizli korozyon hızını artırır [18]. Kışın merkezi sistemle ısıtılan binalarda veya çok kuru iklimlerde oluşabilen çok düşük bağlı nem bazı malzemelerin kırılma hızına ve kurumaya sebep olabilir [17].

2.2.3 Işık

Tüm ışık türleri yazma eserler için zararlıdır ve kağıdın sararmasına, boya, pigment ve mürekkeplerin solmasına yol açar [19]. Işığın dalga boyu, şiddeti ve süresi bozunma sürecine katılır ve bu üç faktör bozulmanın hızını birlikte belirler. 400 nm altındaki ışıktan (ultraviyole (mor ötesi) radyasyonu) kaçınılmalıdır. Gün ışığı ve çoğu floresan tüpler UV radyasyonu yayar [20].

Tersinmez özellikteki ışık hasarından kaçınmak için depolama alanlarında filtreler kullanılabilir, böylece selülozun fotolizi önlenir [19].

Fe^{2+} , Cu^{1+} gibi indirgenmiş haldeki geçiş metali iyonları hidroksil radikallerin oluşmasına sebep olabilir ve fotoksidatif reaksiyonlar ile karbonil, hidroksiperoksit ve karboksil gruplarda artış gözlenir, sonuç olarak ise polimerizasyon derecesinde düşüş meydana gelir [19].

Özellikle lignin içerikli kağıtlar fotooksidasyona yatkındır, ışık nedeniyle lignin bozunmasında kromoforlar oksitlenir, lignin içermeyen kağıtlarda ise karboniller karboksillere dönüşür [21], [22].

2.2.4 Atmosferik Kirlilikler

Gaz kirleticilerden olan SO_2 , H_2S ve NO_2 selüloz fotodegradasyonunu hızlandırır [18]. Güçlü bir oksidant olan ozon ise tüm organik malzemelere zarar verir [23].

Mikroorganizma, küf sporu ve mantar taşıyan partikül kirleticiler ise kağıt bazlı eserlerde leke bırakır ve aşındırma yapar. Birçoğu higroskopik yapıda olan tozlar küf geliştirmeye eğilimlidir, asidik bileşenlerin oluşmasına ve hidrolize sebep olur, böylece eserlere zarar veren kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesine zemin oluşturur [23].

Yazma eserlerin ve diğer kağıt bazlı malzemenin saklandığı tarihi binalarda atmosferik kirleticiler varlığına sıkça rastlanır ve bu sorunun üstesinden gelmek amacıyla kirleticilerin içeri sızmasını önlemek için pencere kenarı ve kapı gibi girişler iyi izole edilmelidir. Zararlı kirleticileri ve partikülleri absorbe edici filtrenin kullanılması, depolama alanının asidik gaz ve tozlardan arındırılarak kirleticiler derişiminin düşürülmesi ile daha iyi bir saklama alanı oluşturmak önemli bir koruma stratejisidir [18]. Arşiv kartonundan yapılmış kutuların kullanımı kirleticilerden önemli derecede koruma sağlar [17].

2.2.5 K f

K f sporları ve bunların büyüme potansiyeli her ortamda mevcuttur. Kağıt bazlı eserlerde gelişen küflerin çoğu *Eurotiaceae* ailesinin *Ascomyces* ve *Deuteromycetes* sınıfındandır ve *Aspergillus* ve *Penicillium* türleri de bunlara dahil olan en yaygın küflerdir. Yetişkin koloninin rengi organizmanın tanımlanmasında en yaygın rehberdir ve gelişme evresine, mikolojik tanımlanan lekelere, substrattaki besinlere, diğ r organizmaların varlığına, ya a, pH'a ve diğ r çevresel faktörlere bağlı olarak farklılık gösterir [24].

Tüm küfler büyümek, b y d kl ri substrattan besin elde etmek ve üremek için neme ihtiyaç duyar [24]. Kütüphane ve ar ivlerdeki kağıt malzemelerde büyüyen küflerin çoğu yüksek bağlıl nem değerlerinde, zayıf hava sirkülasyonunun olduğu karanlık ortamlarda aktif hale gelir [23].

Hemen hemen tüm mantar türleri hafif asidik (~pH=6) koşullarda büyür ve substratın pH'ı mantarların metabolik ürünleri ile değişebilir. Mantarlar saprofitiktir yani  l  veya   r m   materyal üzerinde ya ar ve buradan enerji sağlar [24]. Şekil 2.2'de k f tahribatına uğramış eser görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. 2 Yazma eser üzerinde k f tahribatı (Bursa İnebey Yazma Eser Kütüphanesi-Ulu Camii Koleksiyonu: 4736)

Kağıdın mukavemetini zayıflatan k f leke bırakır ve iz elementler ile etkileşime girerek 'foxing' denen olu uma yol açabilir [23]. Aktif k f genellikle kaygan ve nemli yapıda iken pasif k f toz halinde ve kurudur. Sıcaklık ve bağlıl nem k f gelişiminde birlikte rol oynadığından, depo alanlarında optimum değerler ve hava sirkülasyonu sağlanmalıdır [23].

2.2.6 Böcek ve Diğer Zararlılar

Temiz ve kuru kağıt çoğu böcek için besleyici nitelikte değildir. Fakat jelatin veya nişasta gibi yapıştırıcı veya yüzey işlem maddesi olarak kullanılan ek maddeler böceklere besin sağlayacaktır [25]. Şekil 2.3’de böcek tahribatına uğramış eser görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. 3 Yazma eser üzerinde böcek tahribatı (Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi- Laleli Koleksiyonu No:4)

Böcek gelişimi sıcaklık ile doğrudan ilişkilidir. Sıcak ortamlarda böcekler daha fazla beslenip daha hızlı üreyecektir. Serin ortamlarda böcekler beslenip büyümeyi yavaşlatabilir veya durdurabilir. Çoğu böcek rutubetli ortama ihtiyaç duyar ve yüksek bağıl nem küf gelişimini desteleyerek bazı böcek türleri için gıda sağlar [25].

Korozif dışkıya sahip olan ve kalıcı lekeler bırakan fare gibi kemirgenler ise yuvaladıkları alanlardaki kağıt ihtiyacını karşılamak için yazma eserleri tahrip edebilirler [23].

Böcek ve kemirgen zararının görüldüğü koleksiyonlar karantinaya alınmalıdır ve fümigasyon veya küçük sıcaklık uygulaması ile zararlılarla mücadele edilmelidir [23]. Şekil 2.4’de kemirgen tahribatına uğramış eser görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. 4 Yazma eser üzerinde kemirgen tahribatı, (Millet Yazma Eser Kütüphanesi-Feyzullah Efendi Koleksiyonu No:1741)

Enterge haşere mücadelesi (Integrated Pest Management-IPM) yöntemini uygulayarak zararlılar gözlenmeli, yapışkan tuzaklar yardımıyla yaşam döngüleri bilinmeli, serin, temiz ve iyi havalandırılmış bir ortam sağlanmalı ve depo alanlarına zararlı girişi engellenmelidir [23].

2.3 Yazma Eserlerde Kullanılan Mürekkepler

2.3.1 Karbon (İs) Mürekkebi

Karbonize edilmiş malzeme temeline dayanan karbon (is) mürekkebi üretiminde genellikle beziryağı gibi yakıldığında is oluşturan yağlar kullanılır [26]. Bitkisel yağlar, hayvansal yağlar veya bunların karışımları karbonize edilir [27]. Yakma işleminden sonra kalıntı bir fırça veya tüy yardımıyla toplanır ve çeşitli mekanik yöntemler kullanılarak toz haline getirilir [28]. Bağlayıcı maksadıyla yaygın olarak Arap zıncı kullanılmıştır ancak yumurta beyazının kullanıldığı reçeteler de bulunmaktadır. Küf gelişimini önlemek için ise sirke veya yoğurt gibi malzemeler de eklenebilir [27].

Renklendirici maddesi karbon olan bu mürekkep asit, alkali veya ışıktan neredeyse hiç etkilenmediği için kimyasal olarak en stabil mürekkeptir ve kağıda zarar vermez [29].

Karbon mürekkebi nemli ortamlara maruz kaldığında leke bırakmaya eğilimlidir ve su varlığında dağılır, bu yüzden karbon mürekkebi ile yazılmış eserlerin kuru ortamlarda

muhafaza edilmesi önemlidir [29]. Şekil 2.5’de karbon mürekkebi su ile dağılmış yazma eser görüntüsü verilmiştir.

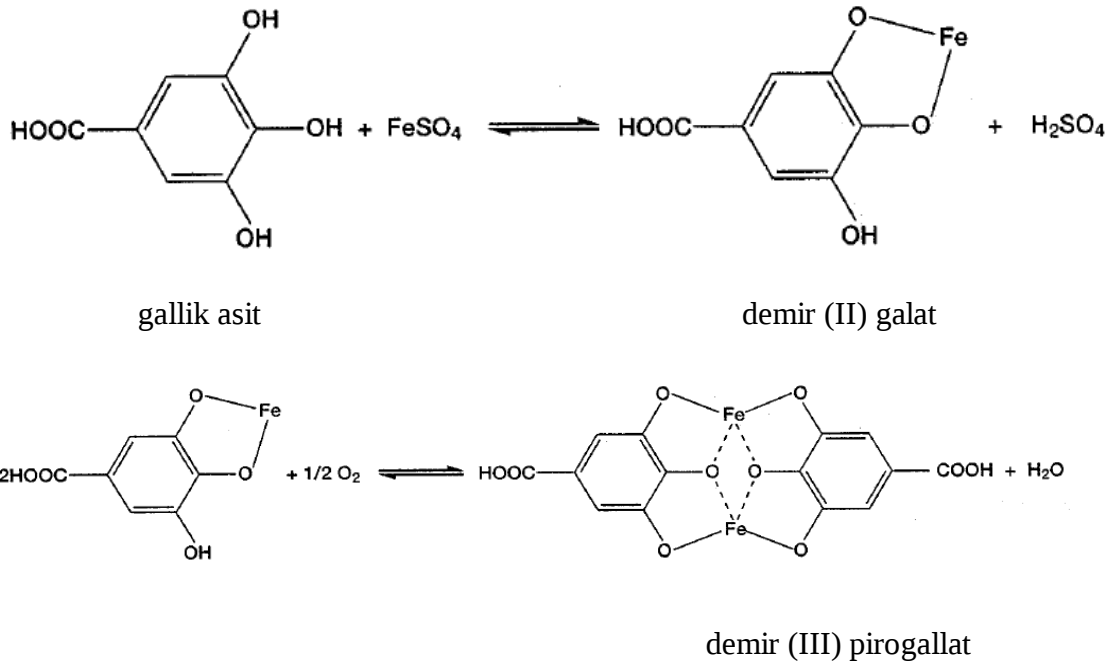


Şekil 2. 5 Karbon mürekkebinin su ile dağılmasına örnek eser görüntüsü (Amasya Yazma Eser Kütüphanesi, No: 1886)

2.3.2 Demir Mazı Mürekkebi

Demir mazı mürekkebi geç Antik dönemden 20. yüzyıla kadar yazma eserlerde yaygın olarak kullanılmıştır [30], [31]. Üç temel bileşenden oluşan demir mazı mürekkebinin hazırlanışı meşe mazısından ekstrakte edilen tannik ve gallik asit eldesi ile başlar. Ardından bakır, mangan gibi safsızlıkları da içeren FeSO_4 (yeşil vitriol) eklenir [32], [33]. CuSO_4 (mavi vitriol) kullanımı da bazı reçetelerde yer almaktadır [34]. Mürekkebin viskozitesini düzenleyerek optimum akışın sağlanması için ise genellikle bağlayıcı olarak Arap zankı tercih edilir [34]. Şekil 2.6’da demir mazı mürekkebi oluşumu gösterilmiştir.

FeSO_4 ile gallik ve tannik asit; H^+ iyonları üretir ve sülfat iyonlarının aşırısı ile reaksiyona girerek H_2SO_4 oluşturur [32]. Demir mazı mürekkebi üretimi için birçok farklı reçete mevcuttur [35], [36], [37]. İzlenen yöntem ve kullanılan malzemeye bağlı olarak elde edilen ürünler farklılık gösterebilir.



Şekil 2. 6 Demir mazı mürekkebinin oluşumu [32]

2.4 Yazma Eserlerde Bozunmalar

Demir mazı mürekkebi selüloz destek üzerinde çeşitli hasarlar bırakır ve iki ana bozunma mekanizmasından bahsedilmektedir. Mürekkep içeriğindeki asit selüloz hidrolizini katalizleyerek polimerik zincirde kopmaya neden olur. Diğer yandan Fe^{2+} iyonları oksidasyonu katalizler [32]. Mürekkep etrafında hale oluşumu ve sayfanın arka yüzünde oluşan kahverengi mürekkep izleri korozyonun görsel işaretleridir [30]. Şekil 2.7’de demir mazı mürekkebi korozyonuna uğramış eser görüntüsü verilmiştir.



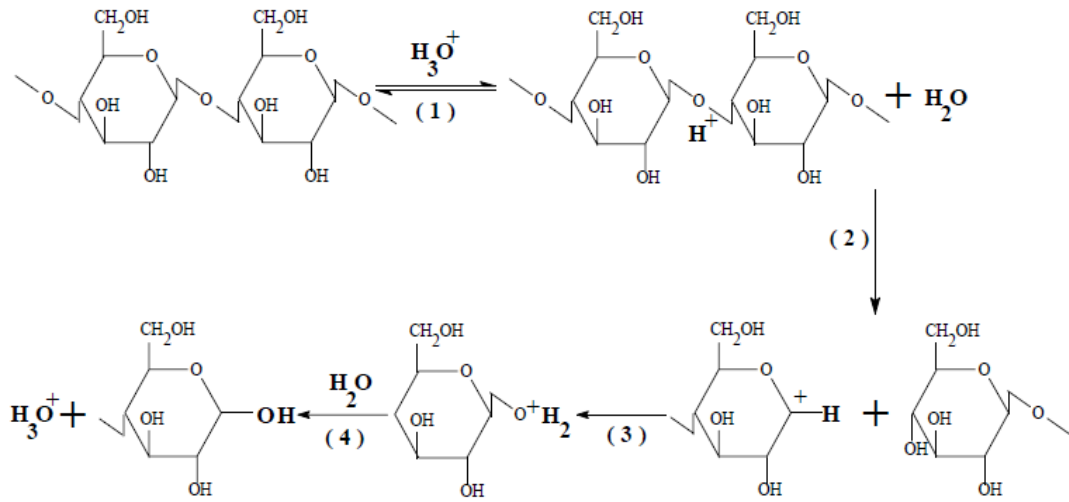
Şekil 2. 7 Demir mazı mürekkebi korozyonlu yazma eser
(Millet Yazma Eser Kütüphanesi- Feyzullah Efendi Koleksiyonu No:1697)

Bozunmalar neticesinde meydana gelen hasar tersinmezdir ancak çeşitli antioksidant ve asit giderme uygulamaları ile bozunma reaksiyonlarını yavaşlatmak mümkündür. Yapılacak bu müdahaleler ile eserlerin yaşam süreleri uzatılabilir.

2.4.1 Asit Katalizli Hidroliz

Tüm polisakkaritler gibi selüloz da hidrolize meyillidir [4]. Selüloz hidrolizi iki glukoz birimini bağlayan oksijen ile asidik proton reaksiyonuyla başlar ve konjuge asit oluşur. Ardından C-O bağı kopar ve siklik karbokatyon oluşumu gerçekleşir. Sonraki aşamada suyun eklenmesiyle bir şeker molekülü oluşur ve bir proton çıkar [38].

Seyreltik asitler ile hidroliz heterojen bir reaksiyondur ve daha düşük polimerizasyon derecesine sahip bir ‘hidroselüloz’ ürününün oluşumuna sebep olur [38]. Şekil 2.8’de asit varlığında gerçekleşen selüloz hidrolizi gösterilmiştir.



Şekil 2. 8 Asit varlığında selüloz hidrolizi [13]

Kağıtta asidite farklı kaynaklardan oluşabilir. Metal iyonları suyla reaksiyona girerek proton verici olarak davranan $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x+}$ iyonunu oluşturur ve $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{v+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{(v-1)+} + \text{H}_3\text{O}^+$ reaksiyonuna göre hidrolize uğrar. Kağıttaki metal iyonlarından biri şap ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) veya kağıtçı şapı ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) kaynaklı Al^{3+} iyonudur. Demir mazı mürekkebinde FeSO_4 kullanımından doğan Fe^{2+} oksidasyonu ile Fe^{3+} oluşumu ve H_2SO_4 varlığı da kağıt asitliğine katılabilir. Atmosferik kirlilik, yaşlanma ürünleri, ozon ve uçucu organik bileşik varlığı, paketleme ve mobilya kaynaklı asidik bileşenler ve kağıtla beslenen mikroorganizma ve biyolojik ajanların asidik metabolik ürünleri de asiditeye katılır [39]. Asit varlığı selüloz zincirinde

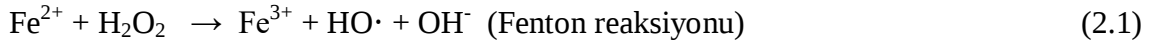
bağların kırılmasına ve depolimerizasyona yol açar. Mürekkebin yıkımı ile fenolik yapıda bozunma ürünleri oluşur [34].

2.4.2 Oksidatif Bozunma

Demir mazi mürekkebinin kimyası tam olarak anlaşılamamıştır çünkü demirin yüksek reaktivitesi etrafındaki bileşenlerle etkileşime girmesine sebep olur: gallik asit ile çökme, polisakkaritlerle şelat, gallik asitle redox reaksiyonu, atmosferik oksijenin tetiklediği oksidasyon gibi reaksiyonlar birbirinden etkilenebilir [40].

Hazırlandıktan sonra hali hazırda asidik olan mürekkebin pH değeri geçen süreyle birlikte Fe(II) iyonlarının Fe(III)'e oksidasyonu sonucu bir proton açığa çıkmasıyla bir birim daha azalır. Aylar sonra pH=2 civarına düşer ve bu değerlerde azımsanamayacak miktarda sülfat iyonu bisülfat iyonlarına dönüşür [41].

Selüloz oksidasyonu atmosferik oksijen tarafından tetiklenir ve Fenton reaksiyonuna göre Fe(II) iyonları varlığında peroksitler reaktif hidroksil radikallere dönüşür ve bunlar selülozla otooksidatif siklik reaksiyonlar şeklinde selülozla etkileşime girer [41].



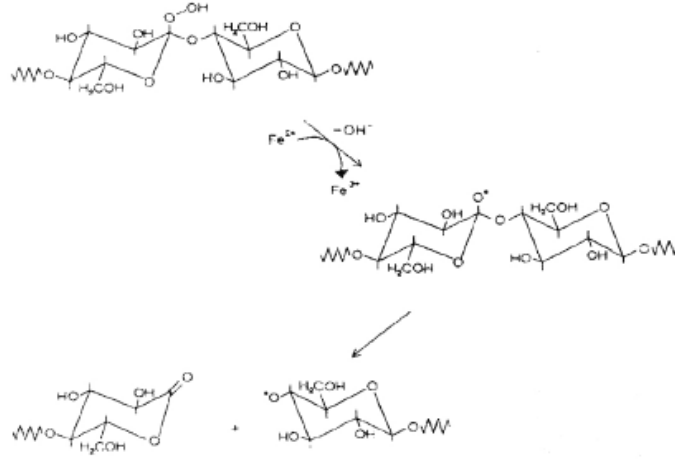
Hidrojen peroksit, moleküler oksijenin Fe(II) iyonları tarafından indirgenmesi ile oluşur. Mürekkep yüzeyinde hidrojen peroksit oluşumu Russell testi ile belirlenebilir [42].



Çok reaktif olan hidroksil radikalleri selülozdan kolaylıkla hidrojen atomu koparabilir, sonucunda ise organik radikaller ($\text{R}\cdot$) oluşur. Bunlar zincir reaksiyon şeklinde yeni selüloz molekülü ($\text{R}'\text{H}$) ve oksijen ile reaksiyona girerek yeni bir radikal ($\text{R}'\cdot$) ve selüloz hidroksiperoksit oluştururlar [42]. Bu organik radikaller oksijen ve yeni selüloz molekülü ($\text{R}'\text{H}$) ile selüloz hidroksiperoksit (ROOH) ve yeni bir radikal ($\text{R}'\cdot$) üretmek üzere zincir reaksiyon verirler.



Selüloz hidroksiperoksit, demir (II) iyonlarıyla reaksiyona girdiğinde Fenton benzeri bir reaksiyonla zincir makaslanması yaşanır [42]. Bu türler 1-4 β -glikozidik bağlardan hidrojen atomu alarak veya doymamış bağlara eklenip otooksidatif reaksiyonu arttırarak hızlıca etkileşime girer (Şekil 2.9). Sonuç olarak polimerizasyon derecesi düşer [4]. Saf selülozdan oluşan kağıtlar lignin, hemiselüloz ve katkı maddesi içerenlere kıyasla oksidasyona daha az yatkındır [39].



Şekil 2. 9 Selüloz peroksitin β -glikozidik bağ makaslanması mekanizması [42]

Çoğu demir mazi mürekkebi tannin içeriğine kıyasla demir(II) sülfatın aşırısını içermektedir, böylece demir iyonlarının tamamı bağlanmamış durumda kalır. Oksalik asit gibi indirgeyici maddelerin bulunması durumunda demir, demir (II) iyonları formunda olabilir ve oksidatif selüloz bozunmasını katalizlemeyi sürdürür. Reaktif demir (II) iyonu varlığını tespit etmek için bathophenanthroline indikatör kağıdı geliştirilmiştir [43]. Korozyon serbest demir (II) iyonları tarafından katalizlenen oksidasyon riskini belirlemede kullanılan bu test ile demir (II) iyonlarının fazlalığına işaret eden pozitif sonuç elde edilir. İnce veya fazla absorbent olan kağıtlarda bu risk fazladır [44].

Hidroksil radikali oluşum hızı metale özgüdür [3]. İndirgenmiş haldeki çoklu oksidasyon durumundaki herhangi bir geçiş metali Fenton reaksiyonunda yer alabilir ve katalizör görevi görebilir [3], [42]. Diğer geçiş metallerine kıyasla bakır katalitik olarak en aktif olandır ve bunu demir, kobalt ve krom izler [45]. Demir mazi mürekkebi içeren kağıtlarda meydana gelen hasarın bir benzeri de verdigris ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve malahit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) gibi bakır pigmentlerinin varlığında gerçekleşir [5].

BOZUNMALARIN DURDURULMASI

3.1 Asit Giderme Uygulamaları

Asit giderme kağıt için ana kimyasal stabilizasyon stratejilerinden biridir [46]. Asit gidermenin tek amacı nötralizasyon değil aynı zamanda gelecekte oluşabilecek asidik bileşenler için alkali rezerv bırakmaktır. Alkali rezervin yeterliliği ve stabilitesi başarılı bir asit giderme uygulamasının önemli kriterlerindendir [47].

Çeşitli alkali ajanlar ile asit giderme işlemi, kağıdın bozunma hızını dikkate değer şekilde düşürmüş ve koruma yöntemi olarak kullanılmıştır [48], [49], [50]. Yüksek pH değerlerinde alkali bozunma ve otooksidasyon gibi farklı bozunma mekanizmaları yürüdüğünden kağıdın nihai pH değeri nötral veya hafif alkali ($\sim 7 - 9,5$) olmalıdır [51].

İdeal asit giderme metodu;

- Kağıttaki tüm çözünür asitik bileşenleri uzaklaştırmalıdır.
- Asiditeyi tamamen nötralize etmelidir.
- Alkali rezerv bırakmalıdır (tespiti için titrayon veya diğer tahribatsız yöntemler tavsiye edilmektedir).
- Kağıt, boya ve mürekkep gibi bileşenler üzerinde negatif etkisi olmamalıdır.
- Toksik veya çevreye zararlı olmamalıdır.
- Kalıntı bırakmamalıdır [52], [53].

3.1.1 Sulu Asit Giderme

Kağıttaki suda çözünebilir asidik bileşenler uzaklaştırılabildiğinden ve asit giderme ajanı kağıt matrisine daha iyi nüfüs edebileceği için kağıdın suda yıkanması önerilir [54]. Sonraki aşamada ise suda çözünmeyen asitlerin nötralizasyonu gerçekleştirilir. Asit giderme ajanının bir kısmı kağıt matriksine çökerek alkali rezerv oluşturur ve kağıtta kalır. Bu işlem için kağıdın cildinden ayrılmış olması gerekmektedir [48].

Literatürde önerilen sulu asit giderme ajanları şu şekildedir:

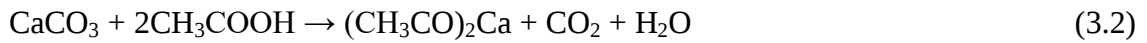
- Ca(OH)_2 (Kalsiyum hidroksit):

En kolay, en ucuz ve en yaygın olan yöntemin en büyük eksisi banyonun yüksek pH'nın etkisiyle lignin içeren kağıtlarda sararmaya ve demir mazı mürekkebinde renk değişimine sebep olmasıdır [55]. Ayrıca selüloz tarafından adsorplanan bakır iyonlarını sabitleyerek sonraki uygulamalarda uzaklaştırılmasını zor hale getirmektedir [56]. Yöntem ile $\text{Mg(HCO}_3)_2$ 'ye kıyasla yaşlanma sonrası daha yüksek polimerizasyon dereceleri elde edilmiştir [57].

Kağıtta kalan Ca(OH)_2 hava ile reaksiyona girerek CaCO_3 alkali rezervini bırakır.



Bu alkali rezerv ise asitleri nötralize eder [58].



- $\text{Mg(HCO}_3)_2$ (Magnezyum bikarbonat):

Magnezyum bikarbonat yaygın ve önerilen bir asit giderme ajanıdır [58]. Yöntem Ca(OH)_2 'den daha fazla sararmaya sebep olur ve yüzeyde kalan kristaller nem ile yaşlanma sonrası foxinge dönüşmektedir [57]. Ancak, selüloz fotooksidasyonunda demir ve bakır iyonlarının katalitik aktivitesi azalmaktadır [59].

Kağıt matriksinde kalan magnezyum bikarbonat magnezyum karbonat veya magnezyum oksite dönüşerek alkali rezerv bırakır [60]. Her ikisi de asitlerle reaksiyona girerek nötralize eder [58].



$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ile $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ karışımı ve kalsiyum propiyonat da sulu asit gidermede kullanılan ajanlardır. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ karışımı, $\text{Na}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , CaCl_2 ve $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ önerilmeyen sulu asit giderme ajanlarıdır [48], [54], [61].

3.1.2 Organik Çözücülerle Asit Giderme

Sulu asit giderme işlemi basit ve etkili olmasına karşın suda dağılan boya ve mürekkeplerin varlığında uygulanamaz. Bu durumun üstesinden gelmek için organik çözücülerin kullanıldığı yöntemler geliştirilmiştir ancak sprey ile uygulanması ve nötralizasyon ürünlerini uzaklaştıramaması gibi dezavantajları vardır [58].

Etanol veya metanolde $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, metanolde $\text{Ba}(\text{OH})_2$, metoksi magnezyum metil karbonat (MMC), metil magnezyum karbonat (MMC) ve perfloroheptan-magnezyum oksit süspansiyonu önerilen sistemler iken etanol veya metanolde magnezyum asetat ve kalsiyum asetat ile magnezyum metoksit önerilmeyen organik çözücüler ile asit giderme yöntemleridir [54], [62], [63].

3.1.3 Gazlı Asit Giderme

Çeşitli gazlı asit giderme yöntemleri öngörülse de farklı sebeplerden ötürü pek uygulama alanı bulamamıştır. Örneğin gaz amonyak uçucu olduğu için kağıtta az bir süre kalır ve toksiktir [64]. Çeşitli aminler ve siklohegzilamin de uçucu ve kanserojen olmasının yanı sıra kısıtlı derecede koruma sağlamaktadır [48], [64].

3.1.4 Interleaving ile Asit Giderme

En kolay, ucuz ve sağlık açısından riski bulunmayan yöntem olan interleaving ile asit gidermede asidik sayfalar arasına CaCO_3 içeren alkali rezerv bırakılır ve 350 kPa basınç uygulanarak asit giderme sağlanır [48], [65], [66].

3.1.5 Kütle Asit Giderme Yöntemleri

Genellikle 1850-1970 yılları arası üretilmiş kütüphane ve arşiv malzemesinin asit hidrolizini bertaraf etmek için kitlesel işlem uygulanır [67]. Bu yöntemler endüstrinin gelişmiş tekniklerinden yararlanır ve geniş miktarda kitap ve kağıt bazlı malzemenin

asit giderme işlemi yapılabilir [58]. Dünya genelinde yaygın olarak sekiz yöntem kullanılmaktadır [48].

Perfloroheptan içerisindeki magnezyum oksit partiküllerinin süspansiyonunun kullanıldığı Bookkeeper ticari ürünü sprey olarak da uygulanabilmektedir [58]. Diğer yöntemler ise Bückeburg metodu, CSC Booksaver, Libertec, Papersave/Papersave Swiss, ZFB:2, Archival Aids ve Vienna metodudur [48], [68], [69], [70], [71].

3.2 Antioksidant Uygulamaları

Geçiş metallerinden demir ve bakır, derişimleri nispeten yüksek olduğunda (demir mazi mürekkebi, verdigris ve foxing varlığında) selüloz oksidasyonunda önemli rol oynar [72]. Demir mazi mürekkebi içeren kağıtların bozunmasında asit katalizli hidroliz ve geçiş metali iyonları katalizli oksidatif bozunma rol oynar. Bu yüzden stabilizasyon uygulamalarının hem alkalileri hem de antioksidantları içermesi gerekir [5].

Demir mazi mürekkebinin sebep olduğu yıkıcı reaksiyonlarla savaşmak için iki tip antioksidant kullanılabilir. Önleyici antioksidantlar geçiş metali katalizini durdurur ve metale özgüdür. Örneğin fitat demir iyonları için önleyicidir. Diğer yandan zincir kırıcı antioksidantlar metal seçimli değildir ve metal katalizini hedeflemek yerine peroksit parçalayıcı veya radikal süpürücü olarak davranırlar. Kataliz reaksiyonlarından gelerek çoğalmayı sağlayan türleri ortadan kaldırırlar [34].

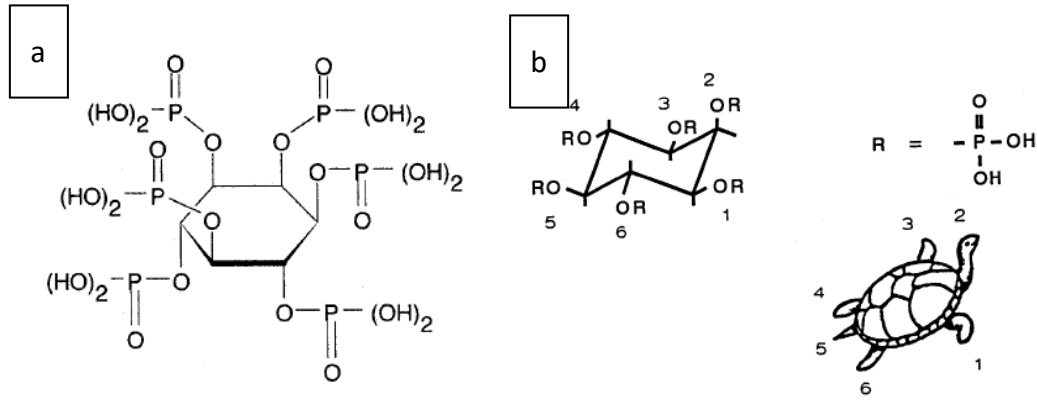
Antioksidant uygulamalarda çözücü seçimi önemlidir. Sulu çözeltiler mürekkebin rengini değiştirebilir veya mürekkep hattında haleler meydana getirebilir. Bunun yanı sıra kağıdın boyutu ve yüzey karakteristikleri de değişebilir ve kuruma uzun zaman alabilir. Bu nedenle etanol gibi susuz çözelti sistemleri geliştirilmiştir [4].

3.2.1 EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit)

EDTA demir (II) iyonlarını kompleksleştirerek oksidasyonu durdurmayı hedeflese de başarılı olamamış, aksine bozunma prosesini hızlandırmıştır [63]. Bu olay EDTA'nın demir (III) iyonlarını da kompleksleştirerek çözünür hale getirmesiyle açıklanabilir. Sonrasında bu iyonlar demir (II)'ye indirgenebilir. Ayrıca EDTA, demir (II) iyonundaki hidrojen peroksitin koordinasyon pozisyonunu da bloklayamaz ve böylece Fenton reaksiyonu ile hidroksil radikaller oluşumunu engelleyemez [42].

3.2.2 Fitik Asit

Fenton reaksiyonunu bloklayan birkaç kompleksleştirici ajandan biri olan fitik asit (Şekil 3.1) tohumlarda doğal antioksidant olarak bulunur [42]. Fitat (myo-inositol hekzafosfat) uygulamasında fitik asit tuzları demir (II) iyonlarıyla koordine olur ve peroksit koordinasyonunu bloklayarak Fenton reaksiyonunun yayılmasını önler [73]. Fitat uygulamaları asit giderme ile kombinlendiğinde demir içeren kağıtların yaşam süresini teorik olarak iki katına çıkarabilir [74]. Ancak bu uygulama sulu işlemdedir ve demir-fitat kompleksinin yıkanarak kağıttan uzaklaştırılması temeline dayanır. Ayrıca sadece demir (II) iyonlarının tüm koordinasyon alanlarını bloklar. Yani diğer geçiş metali katalizörleri aktif olarak kalır ve zarar vermeye devam eder [34]. Fitatın suda sınırlı çözünürlüğü sebebiyle kağıtta beyaz kalıntılar kalabilir [4].



Şekil 3. 1 a)Fitik asit formülü, b)fitik asit yapısı: fosfat gruplarının kaplumbağayı andıran pozisyonu [32]

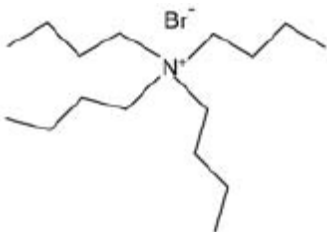
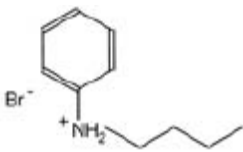
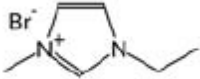
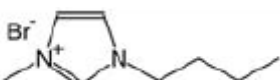
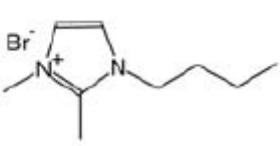
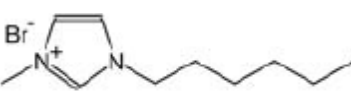
3.2.3 Bromürler

Demir mazı mürekkebinin susuz stabilizasyonu için bromürlerin etkinliği incelenmiştir [75], [76].

TBABr (tetrabütülamonyum bromür) zincir kırıcı antioksidant rolü oynar. Molekül, büyük bir katyonla eşleştiği zaman deneysel olarak daha etkin peroksit parçalayıcı olan bir halojendir [76]. TBABr metal seçimli olmadığı için ve susuz uygulanabildiği için avantajlıdır [74]. Bu tuzların katyonik kısımları organik çözücülerle uygulanmasına olanak tanır [4].

Magnezyum etoksit ve etanol veya diklorometanda çeşitli alkilamonyum bromür tuzları model demir mazi mürekkepleri üzerinde denenmiş ve bozunmayı engellediği görülmüştür [5]. Alkilimidazolyum bromürler iyi termal stabiliteleri ile güvenli tuzlardır. Demir mazi mürekkebi korozyonunu engellemede hem sulu hem de alkolde hazırlanan çözeltileri yüksek polimerizasyon derecesi elde etmeyi başarmıştır. Yapılan araştırmalarda renk değişimi ve kağıtta doğal yaşlanmaya bağlı olarak oluşandan daha fazla sararma gözlenmemiştir [4].

Çizelge 3. 1 Amonyum ve imidazolyum bromürlerin iskelet formülleri ve yapıları [5]

Antioksidant	İskeletsel formül	Kısaltma
Tetrabütilamonyum bromür		TBABr
1-benzil-3-bütilamonyum bromür		BBABr
1-etil-3-metilimidazolyum bromür		EMIMBr
1-bütil-3-metilimidazolyum bromür		BMIMBr
1-bütil-2,3-dimetilimidazolyum bromür		BDMIMBr
1-hegzil-3-metilimidazolyum bromür		HMIMBr

Selüloz ve imidazolyum bazlı iyonik sıvılar arasındaki çekim kuvveti iyidir. Hidrofilik iyonik sıvılar selüloz ayrışması için çözücü olarak gösterilir ve yumuşak koşullarda (60-130 °C) imidazolyum klorürler kalabalık hidrojen ağı arasından selüloz liflerine ulaşabilir. Klorür selülozla etkileşimde en etkili karşıt iyondur ve klorüre kıyasla bromür anyonları daha iyi süpürücü özelliklere sahiptir [4], [77], [78]. Çizelge 3.1’de amonyum ve imidazolyum bromürlerin iskeletsel formülleri ve yapıları verilmiştir.

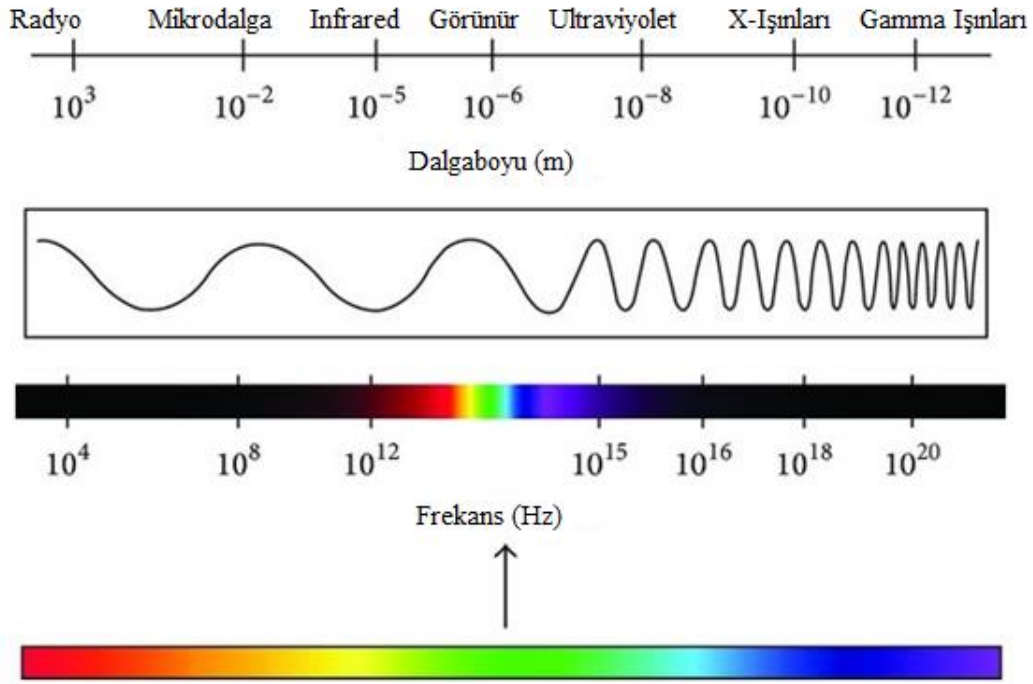
Radikal reaksiyonlarında halkadan hidrojen atomu koparılması ve radikal bozunması meydana gelir ancak 1-bütül-2,3-dimetilimidazolyum bromür gibi metil grubuna sahip bileşiklerde bu durum bertaraf edilir [4]. İmidazolyum bazlı iyonik sıvılar çevre ve insan sağlığına az etkilerinden dolayı yeşil kimya çözücülerini olarak tanınır [79]. Model demir mazi mürekkebi içeren kağıtlara uygulanan antioksidantlar arasında en iyi sonuçları 1-etil-3metilimidazolyum bromür (EMIMBr) ve 1-bütül-2,3bütülimidazolyum bromür vermiştir [5], [80]. Daha önce en etkin susuz bromürler olarak gösterilen TBABr ve BBABr’ye kıyasla çok daha iyi sonuçlar vermiştir [76].

Hem asit giderme hem de antioksidant uygulamaları için uygulamaların etkinliği kanıtlanmış olsa bile çalışılacak yazma eser için birtakım önlemler alınmalıdır. Müdahale öncesi çözünürlük spot testleri yapılmalı, böylece mürekkep, mühür, imza ve not kısımlarının uygulamadan negatif yönde etkilenmemesi sağlanmalıdır. Boyama ve süslemelerde renk değişimi olmadığından emin olunmalıdır ve işlem sonrası kurumanın homojen olmasına dikkat edilmelidir [44].

RENKLENDİRİCİLER

4.1 Renklendirici Nedir?

Renklendiriciler, elektromanyetik spektrumun 400-700 nm aralığındaki görünür bölgesinde ışığı yayma veya absorplama özelliklerine göre karakterize edilir [81]. Işık tamamen veya kısmen absorplanabilir veya hiç absorplanmaz, doğrudan absorplanmayan ışık ise katı veya sıvı yüzeylerden yansiyabilir. Ya da gaz, sıvı veya transparan katı içerisinde ilerleyebilir. Tüm bu farklı şekillerde ışık doğrudan kaynaktan gelebilir, ortam boyunca ilerleyebilir veya yüzeyden yansiyabilir ve sonunda insan retinasına ulaşır. Retinada fotokimyasal bir süreç başlar ve ışıktan bağımsız olarak pigmentte bir takım reaksiyonlarla devam eder. Görsel algılamayı ise beyinle göz arasındaki karmaşık nörokimyasal bilgi akışı sağlar. Renklendirici maddenin kimyası ile ışık absorpsiyonu arasındaki ilişkiyi kavrayabilmek için ışık yansımaları ve absorpsiyonunun temellerini bilmek önemlidir. Bilimsel araştırmalarda renklendiricilerin kantitatif olarak tanımlanması oldukça önemlidir ve bunun için kolorimetre kullanılır [81]. Şekil 4.1’de elektromanyetik spektrum verilmiştir.

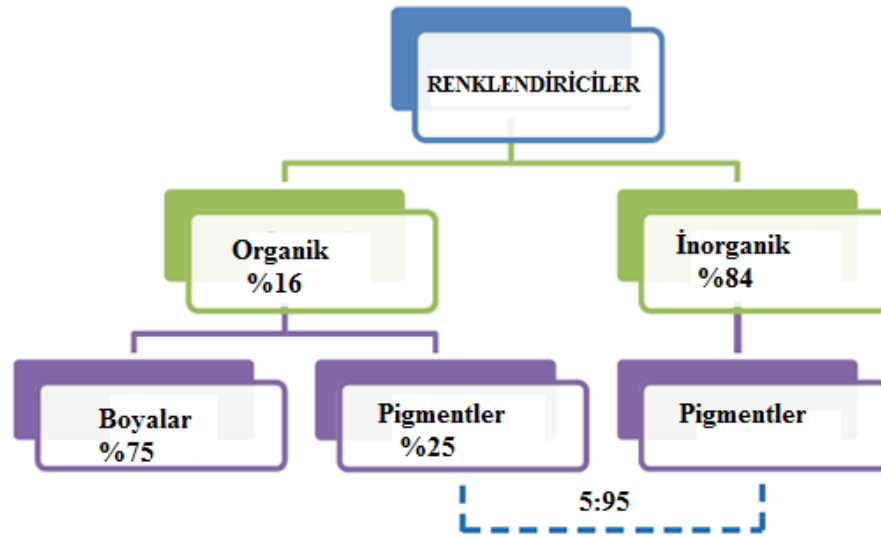


Şekil 4. 1 Elektromanyetik spektrum [82]

Bir renklendiricinin iyi renklendirme özelliğine sahip olabilmesi için absorpsiyon katsayısı $10.000-40.000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}$ aralığında olmalıdır [83]. Renklendiriciler substrat olarak adlandırılan çeşitli malzemelere renk vermede kullanılırlar [84]. Renklendiriciler uygulanacak malzeme ile uyumlu olmalı, kimyasal, fotokimyasal ve oksidasyon kararlılığını sağlamalıdır. Renklendiriciler çoğu organik bileşiklerden farklı olarak; en az bir kromofor ve konjuge sistem sahibidir. Ayrıca elektron direnci de gösterirler. Bu özelliklerden herhangi biri bir molekülde eksikse renk oluşmaz [85].

Renklendirici molekülü kimyasal olarak iki bölüme ayrılır: kromofor denen ana iskelet ve oksokrom denen susbtitüent. Renklendiricinin ışığa karşı olan dayanıklılığını genelde iskelet kısmı belirler ve susbtitüent gruplar da bazı durumlarda bu dayanıklılığı değiştirir [86]. Kromoforlar molekül içerisinde belirli grup atomlardan oluşan ve spesifik bir dalgaboyunda radyasyon ile etkileşimden sorumlu olan gruplardır. Boyaların çoğu kromofora ek olarak sülfonik asit, karboksilik asit, hidroksil ve amin gibi renk yardımcıları olan oksokrom gruplarını da içerir. Bu gruplar rengin ana bileşeni değildir ancak varlıkları durumunda renk tonu kayabilir ve boyanın çözünürlüğünü etkilerler [85].

Renklendiriciler kimyasal yapılarına göre organik veya inorganik bileşikler olarak sınıflandırılabilir ve her grup sentetik ve doğal olarak ikiye ayrılabilir. Diğer yandan renklendiricileri pigment veya boya olarak sınıflandırmak da mümkündür (Şekil 4.2). Bu terimler bazen birbiri yerine kullanılarak karıştırılabilir. Pigmentler genelde uygulama ortamında çözünmeyen ufak partiküllerden oluşmaktadır. Böylelikle pigmentlerin uygulanacakları malzemeye ilave bileşikler ile tutunmalıdır. Öte yandan boyalar deri, saç, kağıt ve tekstil gibi çoğu substrata kısmen veya tamamen çözündükleri sıvı ile uygulanır. Pigmentlerden farklı olarak boyalar, boyanacak malzemeye özgü bir birleşme eğilimine sahip olmalıdır [81].



Şekil 4. 2 Renklendiricilerin sınıflandırılması [87]

Uygulama ortamındaki çözünürlüklerine dayanarak pigment ve boyaları ayırt etmek oldukça yararlıdır. Pigmentler genellikle boya uygulaması ortamında çözünmeyen inorganik bileşiklerden oluşurken, boyalar bir çözücü içerisinde çözünen organik yapıdaki bileşiklerdir. Pigmentler kimyasal olarak oligosiklik, lineer veya siklik yapıda olabilir. Renk eldesi kromojen veya kromofor olarak isimlendirilen bir bileşiğin uygulanmasıyla başılır [88].

Boyalar uygulama yapılacak malzemenin liflerinin içinde tutulur veya yüzeyine tutunur. Bağlanma işlemi genellikle mordan denen metalik iyonlar vasıtasıyla gerçekleşir ve mordanlar rengin son halinde oldukça önemli bir role sahiptir. Şap bir alüminyum kaynağıdır ve geçmişte yaygın olarak kullanılmış bir mordandır. Mordanlar bazik ve

asidik olarak iki gruba ayrılır. Asidik boyaları tutmak için asit mordanlar, bazik boyaları tutmak için ise baz mordanlar kullanılır. Asit mordanlar yaygın olarak mazılardan veya kabuklardan ekstrakte edilen tanninlerden elde edilir ve bunlar bitkisel yağlar sınıfına girer. Bazik mordanlar ise krom, alüminyum, çinko, demir, kalay ve bakır gibi metallerin oluşturduğu tuzlardan elde edilir [83].

Renklendiriciler kimyasal yapı ve bileşimlerine, fiziksel özelliklerine, renklerine, bulunduğu organizmadaki veya bitkideki biyolojik görevine göre sınıflandırılabilir.

4.2 Kağıdın Renklendirilmesi

Her alanda olduğu gibi kağıda da uygulanan boyama sanatı yazıdan daha eski bir geçmişe sahiptir [89]. Kağıdın doğal rengi beğenilmediği için bazı yöntemler kullanılarak renklendirilir ve böylece parlaklığı da azaltılır [90], [91], [92].

Kağıt ve benzeri selülozik substratlar hidrofilik olduğu için renklendirilmelerinde suda çözünen boyalar kullanılmalıdır ve substrat suyla temas ettiğinde bu boyalar birleşme eğiliminde olmalıdır. Böylece renk substrat üzerinde kalabilecektir. Selülozik polimerler azoik, direkt, sülfür, vat ve reaktif boyalar ile renklendirilebilir. Direkt boyalar herhangi bir mordana ihtiyaç duymadan bağlanma eğilimine sahiptir. Lineer moleküller olmaya yatkın olan direkt boyalar H-bağlanma gibi moleküllerarası etkileşimlerin etkilerini azami dereceye getirebilirler [85].

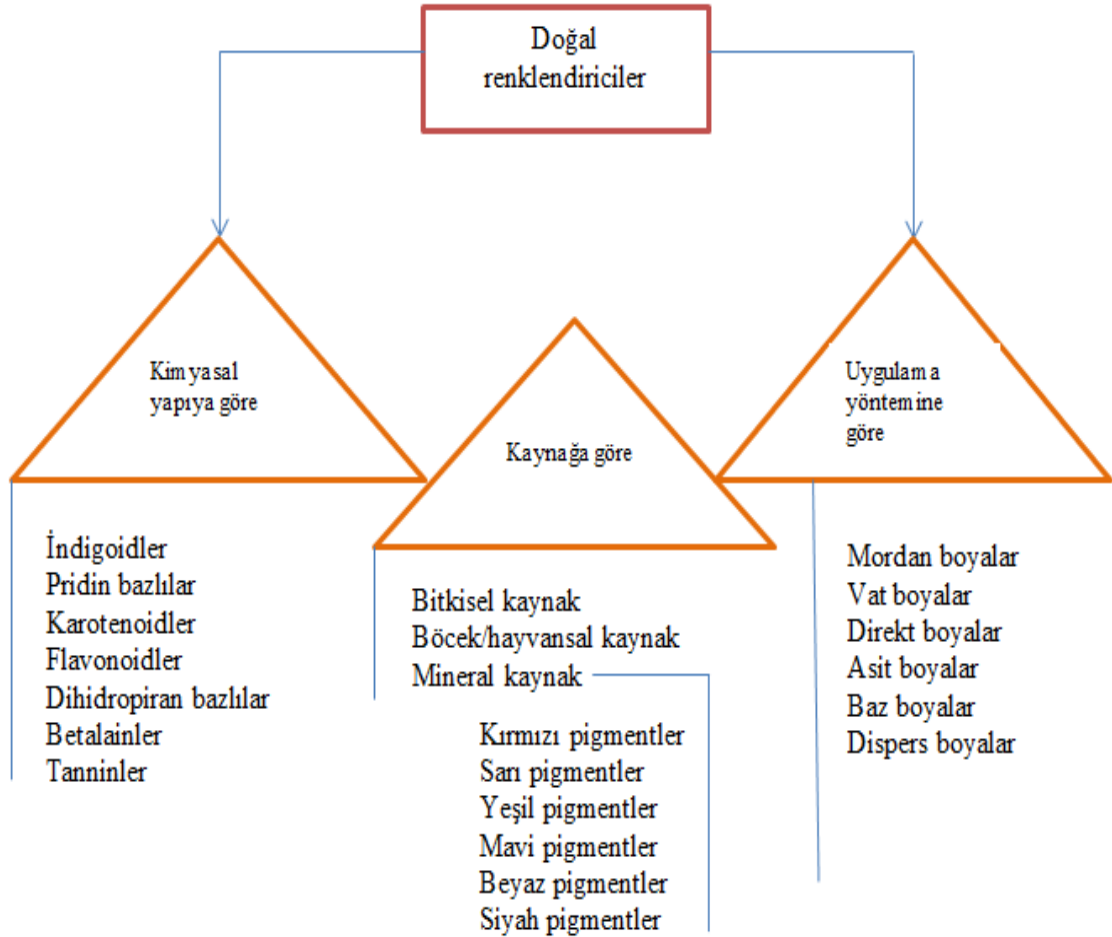
Renklendirilmiş sayfalardan alınan kesitler, yüzeydekilere kıyasla içteki liflerin daha beyaz tonlarda olduğunu yani kağıdın yapım aşaması tamamlandıktan sonra renklendirildiğini göstermiştir. Ayrıca üretim aşamasında kağıt hamuruna renklendirici madde eklendiğine ilişkin bir kayıt bulunmamaktadır [92].

Selüloz liflerinin boyanması karmaşık bir prosestir ve boyayla lifler fizikokimyasal olarak etkileşime girer. Liflere bağlanmayı sağlayan kuvvet, elektrostatik yüklerle oluşan moleküllerarası veya iyonik yapı olabilir, ya da boya liflerin yüzeyine de çökebilir. Boyanın moleküllerarası kuvvetler ile bağlanması, selülozun hidroksil grubunun boyanın “ π ” elektronları ile arasındaki koordinasyondan kaynaklanır ve anyonik yapıdaki diğer boyalar da bu temele dayanır. Hidrojen bağları, Van der Waals kuvvetleri ve boyanın liflerin amorf bölgelerinde toplanabilme kabiliyeti direkt selüloz-boya etkileşiminin başlıca örneklerindendir. Katyonik ürünler ile lifin negatif merkezi arasında iyonik güçler oluşabilir, buna örnek olarak katyonik direkt boyalar verilebilir.

Diğer yandan boyanın alüminyum sülfat veya asit ile reaksiyonu sonucu, lifler üzerine boya çökebilir [91].

4.3 Boyarmaddeler

Liflerin renklendirilmesinde tarih öncesi zamanlardan beri doğal boyalar kullanılmıştır [86]. Modern kimya endüstrisinin gelişiminden önce boyamada kullanılan pigment ve boya ölçeği doğal malzemelerle sınırlı kalmıştır [93]. Bitkiler, böcekler ve mineraller doğal pigment ve boya kaynaklarıdır (Şekil 4.3) [94]. Doğal boya bitkileri kanserojen ve toksik olmayan, çevreye zarar vermeyen yıllık veya iki yıllık bitkilerden oluşmaktadır [95].



Şekil 4. 3 Doğal renklendiricilerin sınıflandırılması [96]

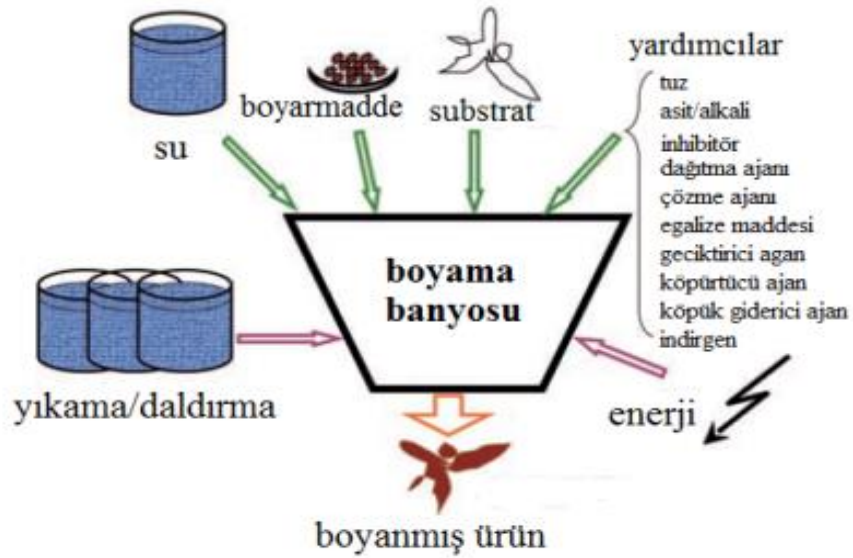
Bazı likenler ve indigo gibi sabit (direkt) boyalar liflere ilave kimyasal maddelerin yardımı olmaksızın tutunabilirler. Life tutunabilmek ve akıp solmayı önlemek için genellikle metal tuzlarından oluşan mordanlara gerek duyan boyalar ise sabitleştiricili

(mordan) boyalar olarak adlandırılır. Mordanın metal iyonları elektron alıcı görevi görerek boyanın molekülleri ile koordinasyon bağı oluşturur [89].

Doğada 500'den fazla boya veren bitki türü bulunmaktadır. Renklendiriciler, bu bitkilerin kök, gövde ve yapraklarından elde edilmektedir [89]. Çevreyle uyumluluk, düşük alerjik etki ve böcek, fungi, bitki ve mineral gibi doğal kaynakların kolay bulunabilmesi doğal boyalara ilgiyi arttırmıştır [97].

Renklendirici maddenin ekstraksiyonu için hücre duvarının parçalanması, boyanın açığa çıkarılması ve boyama ortamına taşınması gereklidir. Klasik ekstraksiyon yöntemlerinin yanı sıra γ ışınları, ultrases ve elektriksel uyarma gibi teknikler ve etkinlikleri de incelenmiştir [84].

Bitkisel boyalardan ekstraksiyon genelde ezerek gerçekleştirilir. Suyu daldırıldıktan sonra kaynama noktasının altındaki bir sıcaklığa kadar ısıtılan çözelti, renk boyaya geçene kadar pişirilir. Boyalar ekstraksiyonla doğrudan, metaller ile kompleksleştirme, oksidasyon veya hidroliz gibi reaksiyonların ardından renkli hale gelmiş olur [98]. Asidik, alkali veya nötral banyolar, boyanın doğasına göre seçilir [99]. Şekil 4.4'de boyama prosesi için gereksinimler gösterilmiştir.



Şekil 4. 4 Boyama prosesi için genel gereksinimler [83]

Kağıt boyama için, kullanılan boyanın özelliklerine ve koşullara göre uygun yöntem seçilmelidir. Örneğin kına (*Lawsonia inermis* L.) ve safran (*Crocus sativus* L.) gibi

boyalar ıslatma ve kaynatma gibi işlemlere ihtiyaç duyarken indigo gibi boyalarsa kompleks işlemler gerektirmektedir. Aspir (*Carthamus tinctorius* L.) ve zerdeçal (*Curcuma domestica* Val.) gibi boya kaynakları asidik kimyasallar yardımıyla stabil hale getirilir. Sınırlı sayıda boya kaynağı olmasına rağmen, karıştırma ve kullanılan doza bağlı olarak elde edilen renk tonları farklılık gösterir. Koyu ve parlak tonda renkler elde etmek için seri daldırma ve gölgede kurutma yöntemi uygulanırken açık renk elde etmek için seyreltik çözelti banyosuna daldırma ve güneşte kurutma adımları izlenir [100]. Lif içerisine yayılan boya inceldikçe solma hızı artar [86].

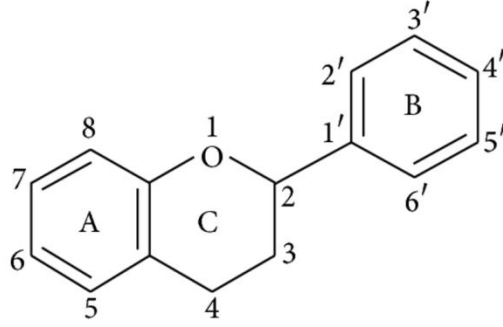
Doğal boyama ile elde edilen nihai rengi etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bunlar; substrat (lifin işlenme metodu, saflık durumu, çeşidi, kullanılan lif miktarının boya miktarına oranı), boya (saflığı, türü, elde edildiği bitkinin büyüme ve hasat koşulları, taze veya kuru halde oluşu), mordan (çeşidi, mordanlama zamanı, banyo malzemesi) ve su (kimyasal bileşimi, pH'ı, sıcaklığı) gibi etmenlerdir [86].

Yazma eser süslemelerinde ve diğer geleneksel sanatlarda flavonoller (luteolin, quercetin ve diğer sarı renklendiriciler) 9,10-antrakınon (karmin, alizarin, lakkaik asitler ve diğer kırmızı renklendiriciler), 1,2-naftakinon (lawson) ve heterosiklik aromatikler (indigo) kullanılmıştır [93]. Osmanlı eserlerinde kırmızı renk veren böcekler, safran ve indigo gibi doğal boyalar kullanılmıştır [83].

İslam yazmalarında kullanılan kağıtlarda mavi renk elde etmek için indigo, sarı renk için safran ve zerdeçal, kırmızı için bakkam, lak ve aspir gibi boyalar kullanılmıştır. Ara renklerden yeşil için aspir, safran ve indigo karışımı, pembe için safran, aspir ve lak karışımı, turuncu için ise nar kabuğu, aspir ve zerdeçal karışımı kullanılmıştır [92], [100]. Yazma eserlerde kağıt boyama ve mürekkep yapımında kullanıldığı bildirilen boyalar EK-A'da verilmiştir.

4.3.1 Flavonoidler

Doğal boyarmaddeler olan flavonoidlerin kullanımı çok eskiye dayanmaktadır ve 6000'in üzerinde türü tanımlanmıştır [83]. Flavonoidler bitkilerde polifenolik pigmentler olarak bulunur ve en yaygın sarı renklendirici grubunu oluşturmaktadır [101], [102]. Flavonoidler fotoooksidasyon prosesine uğrayabileceğinden günümüze ulaşan sarı renkler asıllarından farklı olabilir [83].



Şekil 4. 5 Flavonoidlerin temel yapısı [103]

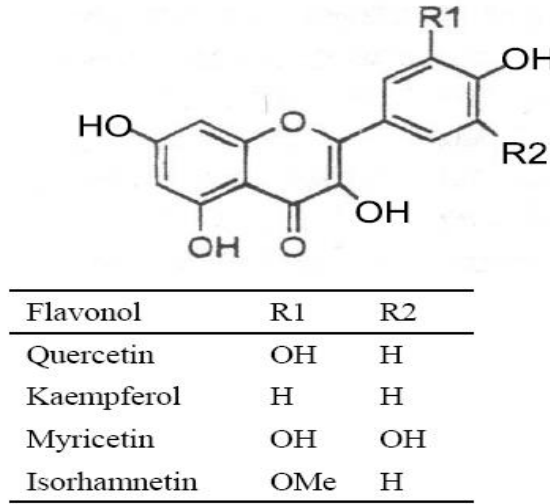
Flavonoidler yapılarına göre flavonlar, flavonoller, isoflavonlar, flavanonlar, kalkonlar, antosiyaninler ve proantosiyanidinler olarak kategorize edilebilir. Flavonoidler HPLC'ye bağlı UV, kütle veya NMR dedektörlerin kullanılması ile ayrılabilir, kantitatif tayinleri yapılabilir ve tanımlanabilirler. Son günlerde CE (kapiler elektroforez) tekniği de dikkat çekmektedir [104]. Çeşitli bitkilerin ikincil metabolitleri olan flavonoidlerin kimyasal yapısındaki farklılık; sınıfının yapısına, konjugasyon ve hidroksilasyon/metoksilasyon derecesine bağlıdır [88]. Kimyasal olarak flavonoidler birbirine heterosiklik piron bağıyla (C) bağlı iki benzen halkası (A ve B) içeren 15 karbonlu iskelete dayanmaktadır. Flavonlar (ör:flavon, apigenin ve luteolin), flavonoller (ör:quercetin, kampferol, myricetin ve fisetin), flavanonlar (ör: flavanon, hesperetin, naringenin) gibi çeşitli sınıflara ayrılırlar. Flavonoid sınıfları oksidasyon derecesine ve C halkasının süstitüsyon modeline göre farklılık gösterirken aynı sınıftaki bileşenler A ve B halkalarının süstitüsyon modeline bağlı olarak farklılık gösterir [103].

Flavonoidler aglikon, glikozit ve metilleşmiş türevler olarak bulunur. Benzen halkası ile doymuş altılı halka ya α -piron ya da onun dihidro türevidir. Benzenoid süstitüyentinin pozisyonu flavonoid sınıfını flavonoidler (2-pozisyonu) veya isoflavonoidler (3-pozisyonu) olarak ikiye böler. Flavonoller flavanonlardan 3-pozisyonundaki hidroksil grubu ve C2-C3 çift bağıyla ayrılırlar. Flavonoidler genellikle 3, 5, 7, 2, 3', 4' ve 5' pozisyonlarında hidroksilleşmiştir [103].

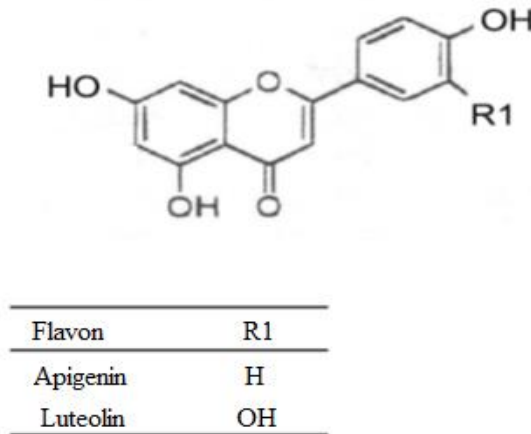
Çoğu flavon ve flavonoller iki büyük absorpsiyon bandı gösterir. Bant I (320-385 nm) B halkası absorpsiyonunu temsil ederken, bant II (250-285 nm) A halkası absorpsiyonuna tekabül eder [103]. Pigmentler olarak bilinen flavonoidler görünür bölgede (400-700 nm) ışığı absorplar. Antosiyaninler 490-550 nm aralığında ışığı absorplayarak en yoğun flavonoid pigment rengini üretirler. Pigmentler, uyarılmak için düşük enerjiye ihtiyaç

duyan ve böylece görünür bölgede ışığın absorplanmasına olanak sağlayan bağlanmamış veya zayıf bağlanmış elektronlar içerir. Oluşan renk sadece absorplanmış ışığın karakteristiği değildir ve yansıyan veya saçılan ışığa da bağlıdır. Pigmentin çift bağ konjügasyonu ve/veya hidroksilasyonundaki artış bileşiğin daha yüksek dalga boyunca absorpsiyonuna ve renk oluşumuna olanak tanır [83].

En kararlı sarı renkler olarak değerlendirilen luteolin ve türevleri doğal boya olarak sıklıkla kullanılmıştır [83]. Yazma eserlerde bulunan tezhip gibi süslemelerde flavonoller (luteolin, qercetin ve diğer sarılar) kullanılmıştır [93]. Şekil 4.6'da flavonollerin, Şekil 4. 7'de ise flavonların kimyasal yapısı gösterilmiştir.

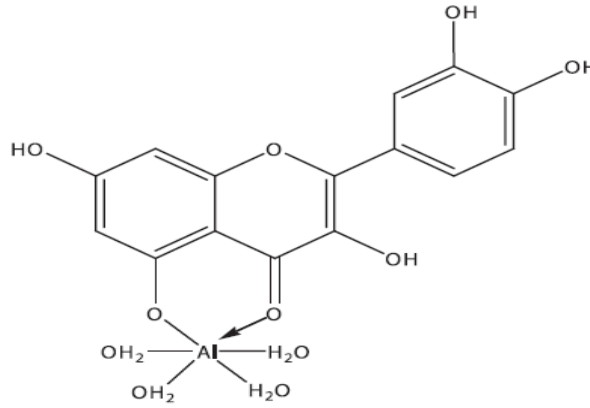


Şekil 4. 6 Flavonollerin kimyasal yapısı [105]



Şekil 4. 7 Flavonların kimyasal yapısı [105]

Quercetin (3,3',4',5,7-pentahidroksflavon) en yaygın flavonoidlerden biridir ve bitkiler, meyveler, yapraklar ve sebzelerde sadece serbest formda değil ayrıca glikozitler olarak da bulunur [106]. Quercetin glikozitlerine örnek olarak rutin, isoquercitrin, quercitrin, kaempferol ve isorhamnetin verilebilir [107]. B-halkası cinnamyl sistemiyle ilişkili bant I absorpsiyonu (~300-380 nm) ve A-halkası benzoil sistemi ile ilişkili bant II absorpsiyonu (~240-280 nm) gösterir. Molekül ağırlığı 302,25 g olan quercetin su ve etanolde kısmen çözünür, asetik asit ve alkalide ise çözünür [106]. Quercetin 3, 3', 4' ve 5,7 pozisyonlarına –OH grubu bağlıdır [101]. Soğan kabuğunda bolca bulunan quercetin doğal sarı boya olarak kullanılmaktadır [102]. Doğal boyamacılıkta genellikle mordan olarak metaller (demir, kalsiyum, alüminyum ve magnezyum) kullanılır [97]. Metalik katyonlar flavon bazlı bileşikler ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır. Canlı renkler elde etmek için polifenolik boyarmaddeler ile şap ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) kullanılır [101]. Şekil 4.8'de quercetin Al kompleksi gösterilmiştir.



Şekil 4. 8 Al(quercetin) kompleksi [101]

Renkli organik ligandların geçiş metalleri ile olan kompleksleri boş kafesle kıyaslandığında daha yüksek ışık haslığına sahiptir [101].

4.3.2 Kinonlar

Kinonlar doğada yaygın bir şekilde dağılmış olan kininsi bileşiklerdir. 1.200'den fazla kinon tanımlanmıştır ve bunlar basit bir yapısal kalıba sahiptir: aromatik çekirdeğe veya konsense polisiklik aromatik sisteme konjüge olmuş bir orto veya para sübstütiye diondan oluşur. Kinonlar; Ranunculaceae, Aphodelaceae, Fabaceae, Ebenaceae ve Rhamnaceae gibi bitki ailelerinde yaygın olarak bulunur. Ayrıca mantar ve bakterinin yanı sıra derisi dikenlilerde de az miktarda mevcuttur [108].

Doğal kinon pigmentleri soluk yeşilden neredeyse siyaha kadar farklı renklerde çeşitlilik gösterebilir. Çok farklı yapılarda olabilmelerine rağmen damarlı bitkilerde renkte yarattıkları etki çok azdır. Kabuk, kök veya yapraklarda diğer pigmentler tarafından maskelenebilirler. Tersine, bakteri, mantar ve likenlerde ise renge katkıları büyüktür, öyle ki çoğu bazitli mantar kinonlar sayesinde renklidir. Kinonlar renklidir ve iki karbon-karbon çift bağıyla konjüge iki karbonil grubundan oluşmaktadır. Tanımlama için kinonlar dört ana gruba ayrılabilir: benzokinonlar, naftakinonlar, antrakinonlar ve izoprenoid kinonlar [109].

Antrakinonlar: Kinon ailesinin önemli üyelerinden olan antrakinonlar geniş çeşitlilikte yapısal farklılıklar gösterebilirler. Antrakinonlar yapısal olarak 9,10 pozisyonunda bir keto grubu ile antrasen halkası ve -OH, -CH₃, -OCH₃, -CH₂OH, -CHO, -COOH gibi farklı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Antrakinonlar ve türevleri bitkiler, likenler, böcekler ve bazı mantarlarda serbest veya glikozitler formunda ikincil metabolitler olarak üretilir [110].

Böcekler, bitkiler ve mikropardan elde edilen 700 doğal antrakinon pigmenti tanımlanmıştır [111]. Gıda ile kovalent bağ oluşturabildikleri için reaktif boyalar olarak kabul edilirler. Hidroksiantrakinon türevleri metal katyonları ile kolaylıkla koordinasyon kompleksleri oluşturabilir. Direkt boyaların tersine kimyasal yapıları daha basittir, absorpsiyon spektrumları dar absorpsiyon bantları gösterir ve bunlarla yapılan boyamalar parlaktır [112].

4.4 *Carthamus tinctorius* L. (Aspir)

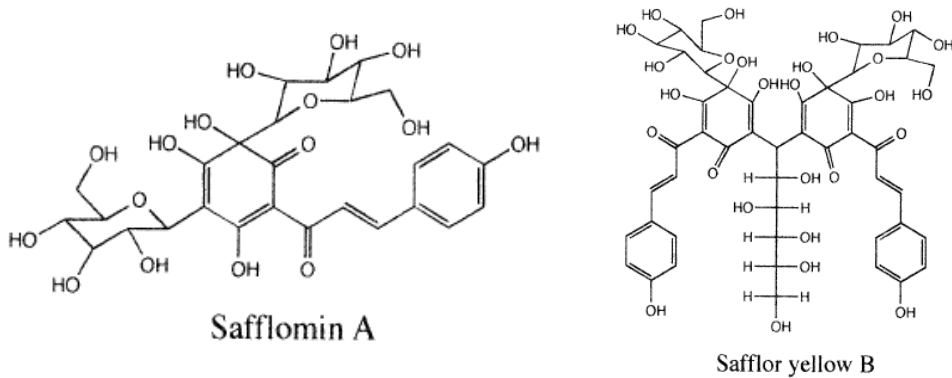
Aspir (Şekil 4.9), 1m. yüksekliğe ulaşabilen, tek yıllık *Carthamus tinctorius* L. bitkisinin yaygın ismidir [113]. Temmuz-Ağustos aylarında çiçeklenme döneminde toplanan bitkinin antik zamanlardan beri Mısır, Güneydoğu Asya ve daha sonra Avrupa'da tarımı yapılmıştır [113], [114]. Tohumları küçük olan aspir (yaklaşık 20-55 gr/1000 tohum) boya kaynağı yerine yağca zengin tohumları için yetiştirilmektedir [114], [115]. Aspir, yalancı safran, boyacı safranı, Türk safranı gibi isimlerle de bilinmektedir [116], [117], [118].

Aspir bitkisinin taç yapraklarından kırmızıdan sarıya kadar geniş bir skalada renk tonu elde edilebilmektedir [119]. Taç yaprakları yaklaşık %30 sarı, %0,83 kırmızı pigment içermektedir [120].



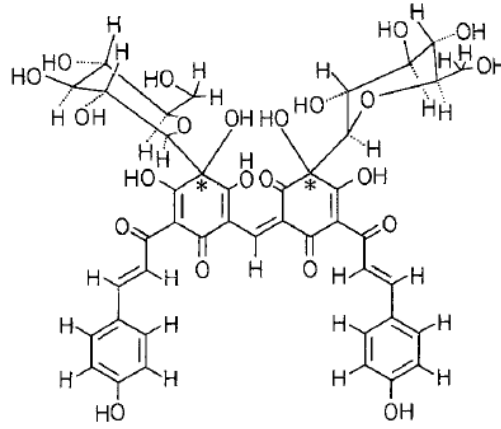
Şekil 4. 9 Kurutulmuş aspir (*Carthamus tinctorius* L.) bitkisi

Aspir çiçekleri çiçeklenme sonrası sarıdır ve yavaş yavaş kırmızıya dönüşür [119]. Taç yapraklardan elde edilen sarı ve kırmızı renklendiriciler gıda, kozmetik, tekstil ve tıp alanında boyarmadde olarak kullanılır [121]. Renkler ışığa, havaya, alkali, klorürlere, sülfirik aside, sıcaklık, UV ışığı, pH ve metal iyonlarına hassastır [121], [122]. Sarı boyarmadde bileşenleri suda çözünen hydroxysafflor yellow A, safflor yellow B, safflomin A, safflor yellow A, safflomin C, isosafflomin C, tinctormin, precarthamin, anhydrosafflor yellow B ve cartormindir ve mordanlı yün veya ipek boyamada kullanılır [123]. Bunlar Renk İndeksi'nde 'Doğal Sarı 5' olarak gruplandırılmıştır [113]. Aspirden elde edilen sarı çoğunlukla atılmaz ve indigo ilavesiyle yeşil renk eldesinde kullanılır [113]. Şekil 4.10'da safflomin A ve safflor yellow B yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4. 10 Safflomin A ve safflor yellow B yapısı [124]

Aspirden pembe ve kırmızı renk eldesi diğer boya proseslerinden farklıdır. Kırmızı renklendirici (carthamin) suda çözünmez ve mordana gerek duymadan doğrudan lifler üzerine sabitlenir. Önce alkali hale getirilmiş suda çözünür ardından banyo asidik hale getiririlir getirilmez liflere çöker [113]. Kırmızı pigmnet carthamin 1910'da izole edilmiştir ancak yapısı 1980'lere kadar belirlenememiştir [114]. Yapısı oldukça karmaşık olan carthamin Renk İndeksi'nde CI 75140/ Doğal Kırmızı 26 olarak adlandırılmıştır [83]. Pigment yapısal olarak benzilasetofenon türevidir ve temel iskelet üzerinde 5 karbonil grubu (kromofor) ile 7 hidroksile (oksikrom) sahiptir [125]. Carthamin oksidasyon reaksiyonu ile sarı renkli pre-carthaminden türetilir. B-glukoz oksidaz enzimi aspir çiçekçiklerinin taç yapraklarında olgunlaşma sürecinde sarının kırmızıya dönüşümüne katılır. Bu enzim bitkisel dokuya dağılmıştır ve pH yaklaşık 4,8 değerinde aktiftir [121]. Şekil 4.11'de carthamin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4. 11 Carthamin yapısı [126]

Aspirin kağıt boyamada kullanıldığı da reçetelerde bildirilmiştir [26], [27], [127]. Tarihi objeler üzerinde aspir bileşenlerinin tanımlanması için HPLC, HPLC-DAD-MS, HPLC-PDA-MS, TLC, TOF-SIMS gibi yöntemler kullanılmış ve carthamin ekstraksiyonu için H₂O₂, DMSO, piridin, NaOH, metanol gibi çözücülerin etkinliği incelenmiştir [8], [128-133].

4.5 *Rheum ribes* L. (Işgın)

Işgın (*Rheum ribes* L.) Filistin, Lübnan, Ermenistan, Kuzey Irak ve İran gibi ülkeler ile yurdumuzun doğusunda (Ağrı, Bingöl, Elazığ, Hakkâri, Kars, Van, Sivas, vs.) yetişen Polygonaceae familyasından çok yıllık bir bitkidir (Şekil 4.12). Kayalık ve çakıl

yamaçlarda yetişen bitki 40 cm yüksekliğe ulaşabilir [134]. Yöresel pazarlarda ilkbaharda sıklıkla satışı yapılan bitki diyare, hemoroid, kızamık, çiçek hastalığı, hipertansiyon, obezite, ülser gibi rahatsızlıkların tedavisi amacıyla da tüketilmektedir [135], [136]. “Işgın”, “uşgun” veya “uçgun” olarak bilinen bitki Türkiye’de yetişen tek Rheum türüdür [137].

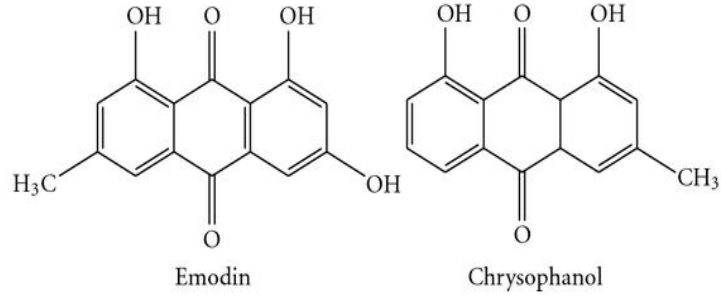


Şekil 4. 12 Işgın (*Rheum ribes* L.) bitkisi

Erzincan’dan toplanan ışgın üzerinde yapılan kimyasal analizde chrysophanol, physcion, rhein, aloe-emodin, physcion-8-0-glycoside, aloe emodin-8-0-glycoside, sennoside, sennoside A ve rhaponticin tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında kurutulmuş ışgın kökleri ezilerek su banyosunda kaynatıldığında, 5 saat sonunda köklerdeki tüm renk elde edilir ve $\lambda_{\text{max}}=550$ ’de bir majör pik verir [138].

Işgın ile yün boyamada kullanılan mordana bağlı olarak $(\text{KAl}(\text{SO})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$, Cr, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ balmumu, devetüyü, yeşil, açık kahve ve mavi renk elde edilebilir [138], [139], [140].

Işgın türlerinde birçok antrakinon türevidir bulunur. Tıbbi amaçlı kullanılan ışgının rizomlarında 25 antrakinon aglikon tanımlanmıştır [113]. Chrysophanol (1,8-dihidroksi-6-metilantrakinon) ışgının temel bileşenlerinden biridir. Antrakinon türevidir ve iyi bir moleküler düzlemselliği vardır. Sarı-turuncu moleküllerinde hidrofilik gruplar yoktur [141]. Emodin ve chrysophanol yapısı Şekil 4.13’de verilmiştir.



Şekil 4. 13 Emodin ve chrysophanol yapısı [142]

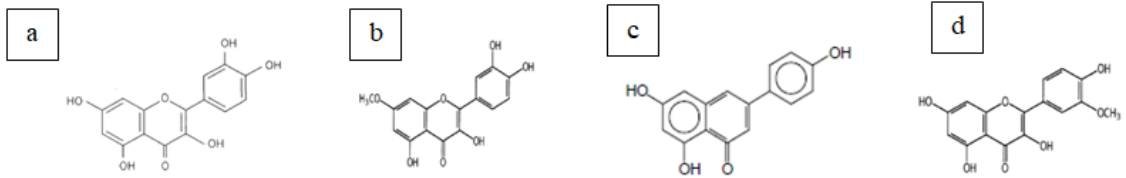
4.6 *Rhamnus petiolaris* Boiss (Cehri)

İki çenekliler (Dicotyladoneae) sınıfının Rhamneceae familyasının *Rhamnus* cinsine ait olan *Rhamnus petiolaris* Boiss (cehri) (Şekil 4.14) dağlık, tepelik ve kayalık yerlerde, güneşli yamaçlarda, orman açıklıklarında ya da kıyılarda yetişir [143]. Ülkemizde Afyon, Amasya, Ankara, Bingöl, Gaziantep, Kayseri, Konya, Kahramanmaraş, Nevşehir ve Niğde’de yetişen cehri Mayıs-Haziran aylarında sarı-yeşil çiçek açar ve meyveleri Temmuz-Ağustos aylarında toplanır [144]. Yaklaşık 3-4 metre boyolanabilen bitki ülkemizde ala cehri, altın ağacı, boyacı diken, cehri, cevhi, ebicel, kara diken, ak diken, sarı boya ağacı, sarı tane gibi isimler almıştır ve 1982’de TDK’da boyası için yetiştirilen bir çeşit bitki olarak tanımlanmıştır [143], [145].



Şekil 4. 14 Cehri (*Rhamnus petiolaris* boiss) bitkisi [146]

Eskiden Avrupa piyasalarında meyvelerinin büyük ve boyama özelliğinin iyi olmasıyla ünlenen Türk cehrisi 20. yüzyılın başlarına kadar boyarmadde olarak ihraç edilmiştir [143], [147]. Sarı renk eldesinde kullanılan cehrinin kökboya ile karıştırılması ile elde edilen turuncu rengin ve çivit veya indigo ile karıştırılmasıyla elde edilen yeşil rengin Türk halılarında kullanıldığı (15.yy) kimyasal analizler sonucu belirlenmiştir [113]. İplik ve kumaş boyamada yaygın olarak kullanılan cehri meyveleri flavonoid bileşikleri olarak rhamnetin, rhamnazin, quercetin, isorhamnetin ve kempferol, antrakınon olarak ise emodin boyarmaddelerini içermektedir [147], [148], [149]. Şekil 4.15’de quercetin, rhamnetin, kempferol ve isorhamnetin yapıları verilmiştir.

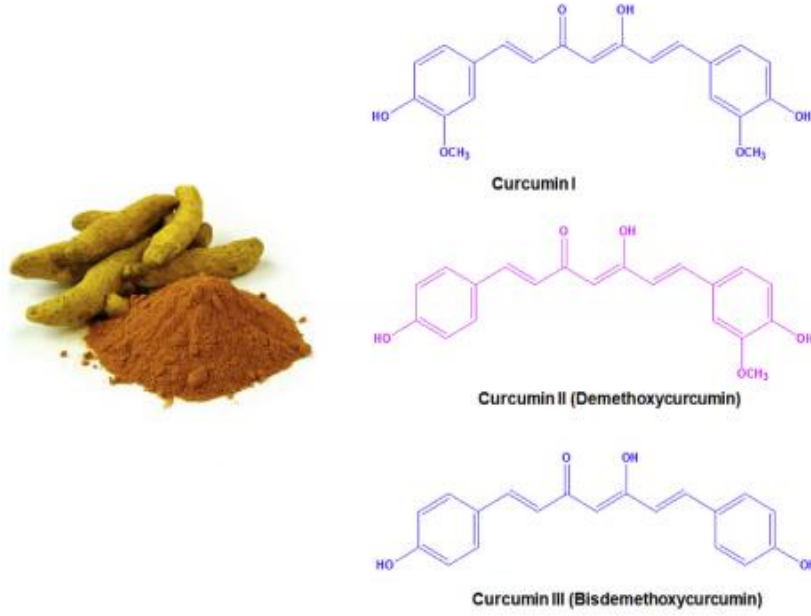


Şekil 4. 15 a)Quercetin, b)rhamnetin, c)kempferol, d)isorhamnetin yapısı [148]

Mordansız veya $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ gibi mordanlar kullanılarak boyanan yünlerde amber, açık kahverengi, zeytin yeşili, kiremit kırmızısı, limon küfü gibi geniş bir renk skalası elde edilir [143], [147], [150]. Cehriden ekstrakte edilen boyarmaddelerin boyama özellikleri ve çeşitli yöntemlerle tanımlanması literatürde yer almaktadır [149-155].

4.7 *Curcuma Longa* L. (Zerdeçal)

Zerdeçal (*Curcuma Longa* L.) 1 metreye kadar boylanabilen, etli, kalın gövdeli, dik, otsu, çok yıllık bir bitkidir ve ülkemizde yetişmez [156]. 13. yy’da Hindistan’dan Avrupa’ya ihraç edilen bitki ilaç, baharat ve renklendirici olarak binlerce yıldır kullanılmaktadır ve Dioscorides tarafından da kullanımı bildirilmiştir [157], [158].



Şekil 4. 16 Curcumin, demethoxycurcumin ve bisdemethoxycurcumin yapısı [159]

Zingiberaceae (zencefilgiller) familyasından zengin bir fenolik bileşen kaynağı olan zerdeçal ana renklendirici olarak curcumin, demethoxycurcumin (4-hydroxycinnamoyl (fruloyl) methane) ve bisdemethoxycurcumin (bis(4-hydroxycinnamyl)methane) bileşenlerini içerir [157], [160], [161]. Bitkinin rizomlarından elde edilen bu bileşikler ham bitkinin %35'ini oluşturur [160]. Şekil 4.16'da curcuminoidlerin yapısı gösterilmiştir.

Curcumin sarı-turuncu renkli uçucu bir yağdır ve hidroksiketon tipi boya sınıfındadır. Aseton ve alkol gibi organik çözücülerde çözünür. Su ile ekstraksiyonda 100°C'ye yakın sıcaklıklara çıkmak önemlidir [160]. Curcumin molekülü metilen grubunun katıldığı 2 aryl buten-2-one (feruloyl) kromforundan oluşur [161]. Renk İndeksi'nde Doğal Sarı 3 (C.I. 75300) olarak bilinmektedir. En parlak sarılardan olan zerdeçal diferuloilmetan adlı diaroilmetan grubuna aittir [162]. O₂ ve ışığa karşı yüksek hassasiyeti bulunan curcumin molekülünün fotobozunmasında β-diketon bağı kırılır ve vanilin, vanilic acid ve ferulic acid gibi küçük fenolik bileşenler oluşur [161]. Işığa duyarlı kısım muhtemelen ketoalkan –C(O)-CH=CH- grubudur [163].

Düşük ışık haslığına sahip olan ve yıkamaya karşı hassas olan bu boyarmaddenin dayanıklılığını artırmak için çeşitli mordanlar kullanılabilir. Pamuk, yün ve ipek üzerine doğrudan veya mordanla uygulanabilir [164].

Tarihi objeler üzerinde HPLC, TOF-SIMS, FTIR, FT-Raman, piroliz-GC-MS, SERS ile uygun yöntemler geliştirilerek boyarmaddenin tespit edilmesi kültürel miras objesinin konservasyonunda karşılaşılabilecek problemleri bertaraf etmede önemlidir [165-171].

4.8 *Dactylopius Coccus Costa* (Koşinil)

Koşinil çeşitli Coccoidea türlerine (Dactylopiidae ve Porphyrophora) ait kabuklu bir böcektir ve bu böceğin dışısından ekstrakte edilen boyarmaddenin temelini karminik asit oluşturur [116]. Amerikan koşinilinin (*Dactylopius Coccus Costa*) yanı sıra karminik asitçe zengin Ekin koşinil (*Porphyrophora tritici*), Polonya koşinili (*Porphyrophora polonica* L.), kesmesik asitçe zengin kermes (*Kermes vermilio* Planchon), Ermeni veya Ağrı Dağı kermesi (*P. Hamelii* Brandt ile lakaik asitçe zengin lak böceği (*Kerria lacca* Karr, *Tachardia larreae* Kerr) de kırmızı boyarmadde üretiminde kullanılan böceklerdir [172]. Şekil 4.17’de kurutulmuş koşinil böceği görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4. 17 Kurutulmuş koşinil böceği (*Dactylopius Coccus Costa*)

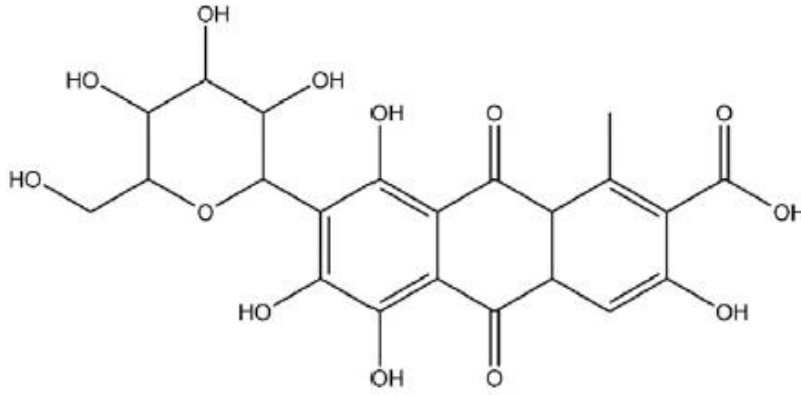
Kırmızı Farsça’da lak böceğine işaret ederken Akdeniz ve İspanya’da ‘kırmızı’ kelimesi gelincik rengi elde edilen böcek anlamına kadar genişlemiştir [113]. Farklı coğrafyalarda kırmızı renk veren böcek olarak kullanılan ‘kırmızı’ kelimesinin Ermeni kırmızısı (Armenian cochineal) için kullanıldığı ancak kermes ile karıştırıldığı bildirilmiştir. Kırmızı yerine kullanılan kermes kelimesi ise Doğu dillerinin birçoğunda

(Farsça, Ermenice, Arapça, Sanskriçe) kullanılmakta olup ‘kirm’ etimolojik olarak ‘kurt’ anlamına gelmektedir [173].

Porphyrophora ve Dactylopius türündeki son taksonomik güncellemelerle 57 çeşit koşinil türü olduğu bildirilmiştir. Literatürde ise bunların üçünün karakterizasyonu üzerine yoğunlaşmıştır [174].

Kırmızı boyarmadde olan karminik asit kaktüs üzerinde asalak olarak yaşayan koşinilin dişileri toplanıp kurutulduktan sonra elde edilir. Karminik asit böcekte potasyum tuzları formunda bulunur. Biyosentezi yumurta oluşumuyla başlar ve böceğin gelişimiyle devam eder. En yüksek derişim kas dokusundadır, kanda çok az bulunur ve iç organlarda hiç yoktur [113].

Kimyasal adı 7-a-D- glucopyransyl-9,10-dihydro-3,5,6,8-tetrahydroxy-1-methyl-9,10-dioxo-2-anthracenecarboxylic olan karminik asit $C_{12}H_{20}O_{13}$ kapalı formülüne sahiptir [116]. Bir antrakınon olan boyarmadde 136 °C sıcaklıkta bozunur ve Renk İndeksi’nde CI 75470/ Doğal Kırmızı 4 olarak listelenmiştir [113], [116]. Karminik asidin yapısı Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 18 Karminik asit yapısı [175]

Literatürde karminik asidin ışık haslığı tayini; tarihi tabloları, ikonlarda ve tekstillerde HPLC-DAD, SERS, UV-vis yöntemleriyle tespiti ve karakterizasyonu ile ekstraksiyon metodlarının kıyaslanması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [151], [176-180].

4.9 *Allium cepa* L. (Soğan kabuğu)

Çok yıllık, otsu bir bitki olan soğan (*Allium cepa* L.) Alliaceae familyasına aittir [181]. Türkiye’de 100 dolayında çeşidi bulunan soğan kabuğunda boyarmadde olarak quercetin bulunur [182], [183]. Kağıt ve diğer substratları boyamada soğan kabuğu kullanımı ile ilgili reçeteler mevcuttur [26], [127], [184]. Soğan kabuğu kullanılarak yapılan boyamalarda alüminyum sülfat, bakır sülfat ve demir sülfat mordan olarak kullanılmıştır [185].

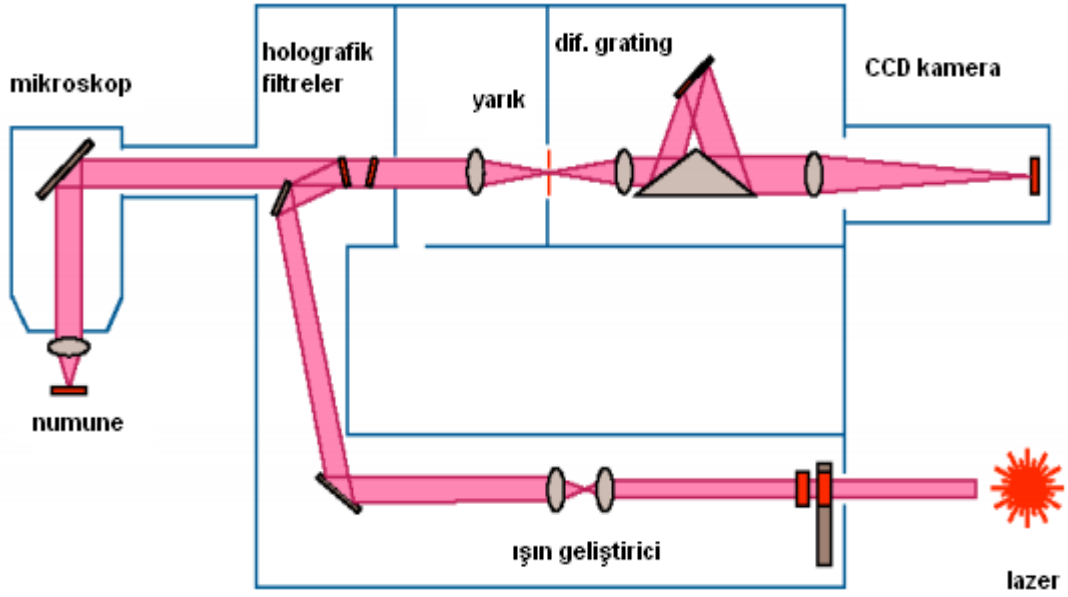
KURAMSAL TEMELLER

5.1 Yazma Eser Analizinde Kullanılan Teknikler

Kültürel miras objelerinin konservasyon bilimi çerçevesinde incelenmesinde tarih ve kimya bilimi önemli rol oynamaktadır. Selüloz bazlı malzemenin tarihi ve kültürel değeri göz önüne alındığında kullanılacak analiz tekniklerinin numune gerektirmeyen ve eserin aynı haliyle kaldığı tahribatsız veya çok az numune gerektiren mikro tahribatlı yöntemlerle incelenmesi gerekmektedir [186]. Yapılan analizler objenin üretim yöntemini belirlemede, köken ve üretim tarihine ulaşmada yardımcıdır ve bozunma mekanizmalarının belirlenmesiyle uygun konservasyon tekniklerinin geliştirilmesinde etkilidir [187].

5.1.1 Raman Spektroskopisi

Moleküler yapının tanımlanmasında sıklıkla kullanılan Raman tekniği genellikle lazer kaynağı olan monokromatik ışıktan saçılma temeline dayanır. Madde ile etkileşen foton moleküler bağ elektronlarında kısa vadeli sanal hal oluşturarak polarize olur. Bu halden temel hale geçiş sonucu radyo frekansında değişiklik olmayabilir ve elastik Rayleigh saçılması meydana gelebilir. Diğer yandan radyasyonun frekansında artış veya düşüş gerçekleşebilir, bu tip elastik olmayan saçılma ise Raman saçılması olarak adlandırılır [188]. Raman saçılması 10^6 - 10^8 fotondan birinin uğradığı zayıf bir fenomendir [189]. Raman spektroskopisi çalışma prensibi Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5. 1 Raman spektroskopisinin çalışma prensibi [190]

Raman tekniğinde numune genellikle yakın infrared, ultraviyole veya görünür bölgede bir lazer ışınıyla uyarılır. Saçılmış olan ışık lens yardımıyla toplanır ve spektrofotometre veya filtreye gönderilerek Raman spektrumu elde edilir [191].

Numuneden elde edilen titreşimin frekansı ile standart spektrumlar karşılaştırılarak moleküler bileşim belirlenebilir [192]. Raman spektroskopisi numune hazırlanmasına gerek duymayan, tahribatsız ve in-situ analize elverişli bir tekniktir ve çapı 1 μm altındaki tek partikül ile çalışmaya bile olanak sağlar [193]. Teknik ile yazma eser ve tablolarla kullanılan pigmentler belirlenebilir böylelikle eserin tarihçesi ve kökeni gibi konularda önemli bilgiler elde edilebilir [194].

5.1.2 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumda 0,78-3 μm aralığı yakın infrared yani NIR, 3-50 μm aralığı orta infrared yani MIR, 50-1000 μm aralığı ise uzak infrared yani FIR olarak üçe ayrılmıştır [195]. İnfrared ışınlarının moleküllerin dönme veya titreşim hareketlerince absorpsiyonu temeline dayanan teknik bir tür titreşim spektroskopisidir. Numune, içerisinden geçen radyasyonun bir kısmını absorplar. Belirli dalgalı boylarındaki kaynaktan yollanan foton enerjisi moleküldeki temel ve uyarılmış hal arasında enerji farklılığına neden olur. Fotonun absorplanmasıyla molekül daha yüksek enerjili

seviyeye geçer ve radyasyonda meydana gelen enerji kaybı belirlenir [188], [189]. Sonuç olarak molekülün transmisyon ve absorpsiyonundan oluşan spektrum meydana gelir. İnfrared (IR) spektrumları parmak parmak izi gibidir, birbirinden farklı iki molekül aynı spektrumu veremez [196]. Bu özelliği sayesinde teknik birçok alanda kullanışlıdır [197].

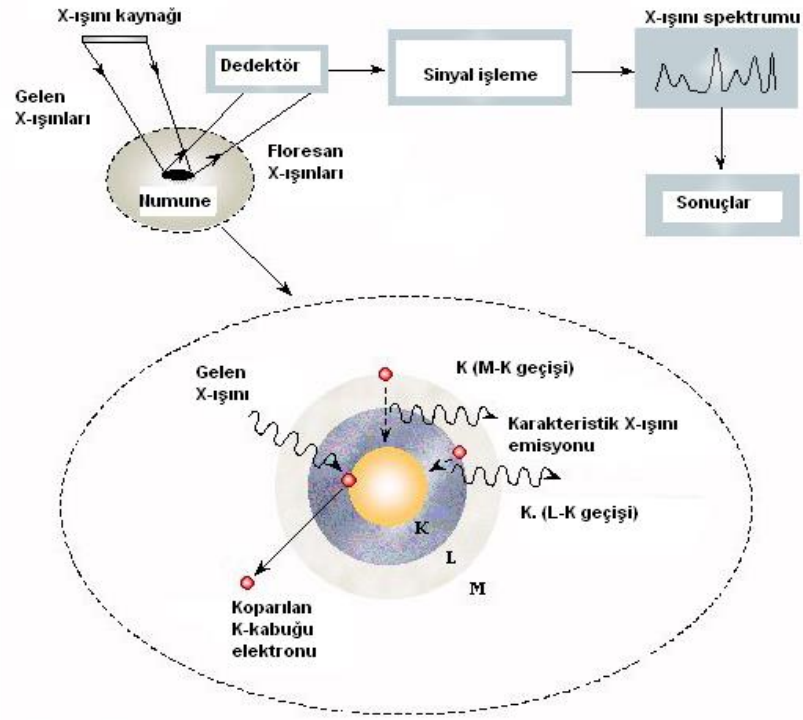
Çoğunda ışın yarıcı bulunan interferometrelerde tüm IR frekansları kodlanmıştır ve sinyal hızlıca ölçülebilmektedir. IR enerjisi kaynaktan yayıldıktan sonra ışın, enerji miktarının kontrol edildiği bir aparattan geçer, spektral kodlama bulunan interferometreye ulaşır ve interferogram olarak sonuçlanır. Işının numuneye ulaşmasının ardından oluşan karakteristik enerji absorplanır ve dedektöre gönderilir. Dijitalleştirilen sinyal Fourier dönüşümü sonrası IR spektrumu olarak kullanıcıya sunulur [197].

Bir sensörle numunenin teması sonucunda spektrum elde edilebilen ATR (Attenuated Total Reflectance) numune hazırlamaya gerek duymayan tahribatsız bir analiz tekniği olması açısından oldukça kullanışlıdır [196].

IR, Raman spektroskopisinin tamamlayıcı tekniklerinden biridir ve bir arada kullanıldığında moleküler yapının aydınlatılmasında oldukça kullanışlıdır [198]. FTIR teknikleriyle yazma eserlerin kağıt, mürekkep ve pigmentleri, katkı maddeleri ve bozunma ürünleri gibi yapılar hakkında bilgilere ulaşılabilir [199]. Ancak organik veya metalo-gallik mürekkep analizi selülozun absorpsiyonu sebebiyle zorlayıcıdır [200].

5.1.3 X-Işınları Floresans (XRF) Spektroskopisi

Elektromanyetik spektrumun 0,01-10 nm aralığındaki dalgaboyunda yer alan X-ışınlarının kullanıldığı spektroskopik yöntem X-Işınları Floresans (XRF) yöntemidir. Bu yüksek enerjili ışın kaynağıyla uyarılan atomun iç kabuğundan (orbital) elektron koparılması temeline dayanan teknikte dış kabukta bulunan elektronlar oluşan boşluğu doldurmak üzere sırayla alt kabuğa iner (Şekil 5.2). İyonize hale gelmiş bu atomdaki elektronların dağılımı denge halinde değildir ve yaklaşık 10^{15} saniye gibi kısa bir sürede normal haline döner. Dış kabuktan bir elektron bir boşluğu doldurduğu zaman belirli miktarda enerji kaybeder. Uyarılmış atomlar elektron geçişleri süresince ikincil X-ışınları yayar. Atom numarasıyla ilişkili olan bu radyasyonun dalgaboyu elemente özgüdür ve şiddeti de elementin derişimi ile korelasyon gösterir [201].



Şekil 5. 2 XRF spektroskopisinin çalışma prensibi [202]

XRF tekniği dalgaboyu dağılımlı (WDXRF) veya enerji dağılımlı (EDXRF) şeklinde ikiye ayrılır [203]. Mo, W, Rh veya W gibi saf bir metalden oluşan X-ışını tüpünde üretilen elektronlar yüksek hıza çıkartılarak bombardıman edilir. Gereken durumlarda arka planda oluşan radyasyonu elimine etmek için tüp ile numune arasında filtre kullanılabilir.

Küçük alanların uyarılması için ışın boyutunu sınırlamak amaçlı yarık veya daire şeklindeki kollimatörler kullanılabilir. Dedektöre gelen ışın önce analog sinyallere ardından bilgiye dönüştürülerek spektrum oluşturulur [204].

Majör elementler kadar iz elementlerin belirlenmesinin de önemli olduğu tarihi eser analizlerinde, çoğu elementi ppm mertebesinde bile tespit edebilen μ XRF tekniği aynı görünüme sahip ancak farklı kimyasal bileşimdeki mürekkep ve boyalar ile bunların orijinal ve ekleme yapılmış kısımlarını ayırt etmeye olanak sağlar [205]. Karbon ve oksijen gibi hafif elementler XRF spektroskopisi ile tespit edilemez, bu yüzden teknik organik yapıdaki pigmentlerin tanımlanmasında kullanılamaz ancak bir veya daha fazla anahtar elementin tespit edildiği durumlarda inorganik pigment karakterizasyonunda oldukça etkilidir. XRF spektroskopisi tahribatsız analize olanak sağlar, portatif hale getirilebilir ve yarı kantitatif veya kalitatif sonuçlar verebilir [206], [207].

5.2 Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Polimerler, monomer yapıtaşlarının bir araya gelerek oluşturduğu büyük moleküllerdir [12]. Polimer molekülleri temelde karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşur ancak diğer elementleri de içerebilir [208]. Polimerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı tekrar eden birimlerden oluşur [209]. Viskozimetre, SEC, ultrasantrifüj, osmometri, ışık saçılım teknikleri, son grup analizleri ve türbidimetrik titrasyon ile elde edilen bilgiden yararlanılarak polimerin molekül ağırlığına ulaşılabilir [210]. Bir polimer farklı zincir uzunluğunda moleküllerden oluştuğu için molekül ağırlıkları her zaman ortalama değerlerdir. Birkaç ortalama değer vardır ve bunlar arasında en öne çıkanı ışık saçılımı ölçümleri ile doğrudan elde edilebilen ağırlık ortalama molekül ağırlığıdır (M_w) [209]. M_w şöyle ifade edilir:

$$M_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i} \quad (5.1)$$

N_i : M_i molar ağırlığındaki moleküllerin sayısıdır.

Sayica ortalama molekül ağırlığı (M_n) ise son grupların ve dispersitenin hesaplanmasında önemlidir [209]. Osmotik basınç gibi koligatif ölçümler ile belirlenebilen M_n şöyle ifade edilir [211]:

$$M_n = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i} \quad (5.2)$$

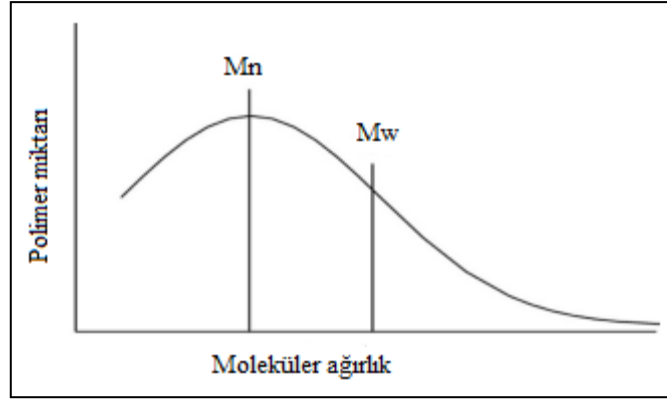
Polimer molekül ağırlığı ortalamalarında kullanılan bir diğer değer ise z-ortalama molekül ağırlığıdır.

$$M_z = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i^2} \quad (5.3)$$

Molekül ağırlığı dağılımının genişliğinin ölçüsü olan polidispersite (PD) ağırlık ortalama molekül ağırlığının sayı ortalama molekül ağırlığına oranıdır [209], [210].

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (5.4)$$

Monodispers polimerler aynı molekül ağırlığına sahip moleküllerden oluşur ve bu durumda $M_n=M_w$ olur ($PD=1$). PD değeri 1'e yakın değerlerde ise dar dağılıma tekabül eder [209], [210]. Diğer durumlarda $M_z > M_w > M_n$ şeklindedir [211]. Şekil 5.3'de polimerlerin M_n ve M_w dağılımları verilmiştir.



Şekil 5. 3 Polimerlerin Mw ve Mn dağılımları [212]

Molekül ağırlığı belirlemede en modern metod SEC olsa da viskozimetre hızlı ve basit olduğu için endüstriyel uygulamalarda önemli rol oynamaktadır [209].

5.3 Polimerizasyon Derecesi (DP)

Polimerizasyon derecesi (DP) polimerdeki monomer birimlerinin sayısı olarak ifade edilir ve polimerin molekül ağırlığının monomerin molekül ağırlığına bölünmesiyle elde edilir [208], [209].

Polimerizasyon derecesini belirlemek için bir takım eşitlikler kullanılır. Sayıca ortalama polimerizasyon derecesi (5.5) eşitliği yardımıyla hesaplanabilir.

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_i n_p(i) * DP(i)}{\sum_i n_p(i)} \quad (5.5)$$

n_p : DP polimerizasyon derecesine sahip moleküllerin sayısı

Ağırlık ortalama polimerizasyon derecesi ise (5.6) ve (5.7) eşitlikleri ile ifade edilir.

$$\overline{DP}_w = \frac{\sum_i m(i) * DP(i)}{\sum_i m(i)} \quad (5.6)$$

$$= \frac{\sum_i n_p(i) * DP^2(i)}{\sum_i n_p(i) * DP(i)} = \frac{\sum_i n_M(i) * DP(i)}{\sum_i n_M(i)} \quad (5.7)$$

$m(i)$: i grubundaki zincirlerin ağırlığı

n_M : i grubundaki monomerlerin sayısı

Viskozimetre ile elde edilen viskozite ortalama polimerizasyon derecesi (5.8) ve (5.9) eşitliklerinde verilmiştir.

$$\overline{DP}_v = \left(\frac{\sum_i m(i) \cdot DP^a(i)}{\sum_i m(i)} \right)^{1/a} \quad (5.8)$$

$$= \left(\frac{\sum_i n_M(i) \cdot DP^{1+a}(i)}{\sum_i n_M(i) \cdot DP(i)} \right)^{1/a} \quad (5.9)$$

a : çözücü-polimer çifti için farklılık gösteren sabit [213].

İntramoleküler bağların makaslanması, selülozun ortalama molekül ağırlığında düşüşe sebep olur. Bu düşüşü ölçmenin yollarından biri de viskozimetre ile polimerizasyon derecesinin ölçülmesidir. Alternatif olarak ise GPC (SEC) ile sayı ortalama (M_n) veya kütle ortalama (M_w) gibi molar kütle değerleri elde edilebilir [214].

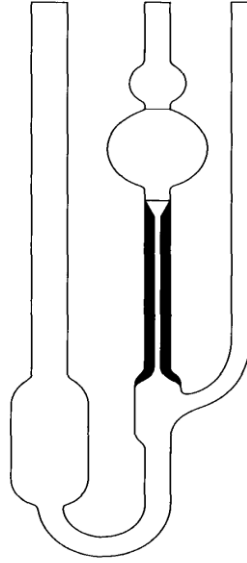
GPC aracılığıyla selüloz için $DP = M_w/162$ formülü ile hesaplanan polimerizasyon derecesi, kullanılan çözücüye bağlı olarak viskometrik olarak hesaplanandan daha farklı çıkabilir [7], [215].

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

Selüloz zinciri, liflerin özelliğini taşıdığından selüloz makromolekülünde yaşlanma ile meydana gelen değişimlerin belirlenmesi oldukça önemlidir. Polimerizasyon derecesi ile ifade edilen ortalama zincir uzunluğunda meydana gelen düşüş lif mukavemetinde azalmaya sebep olmaktadır [216].

Yaşlanma ile kağıdın mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimin görüntülenmesinde en popüler yöntemlerden biri de DP ölçümüdür. Ortalama polimerizasyon derecesi sedimentasyon, difüzyon, ışık saçılımı ve osmoz gibi fizikokimyasal özellikler temeline dayanan doğrudan yöntemler ile belirlenebilir. Fazla zaman gerektiren ve karmaşık ekipmana gereksinim duyan bu yöntemler komplikedir [217]. DP belirlemek için kullanılan en hızlı ve basit yöntem olan viskozimetri ile selülozun yaşlanma ile uğradığı bozunma aşamaları gözlenebilir ve bağlı değerler elde edilebilir [209].

Bir akışkanın akmaya karşı gösterdiği direncin ölçüsü olan viskozite pratikte doğrudan ölçülemez. Bunun yerine çözeltinin kapilerden akış süresi ölçülür ve standart numuneninki ile kıyaslanır [217]. Oswald ve Ubbelohde viskozimetreler (Şekil 5.4) çözeltinin iki çizgi arasından ne kadar sürede geçtiğini ölçen basit cihazlardır [12].



Şekil 5. 4 Ubbelohde viskozimetre tüpü [210]

Molekül ağırlığı belirlemede en önemli ve ana gereksinim polimerin verilen çözücünde çözündürülmesidir. Selüloz yoğun ve kısmen kristalin yapıda olduğu için ve moleküller arası hidrojen bağları içerdiğinden yaygın çözücülerin çoğunda çözünmez [218]. Amaç polimer moleküllerini bozunma, topaklanma veya birleşme olmadan çözünür hale getirmektir ve bu sadece seyreltik çözeltiler ile başarılabilir. Çok seyreltik ile kastedilen tek bir molekülün çözücü içerisinde kendi boyutundan daha fazla alana sahip olmasıdır [209]. CED (bakır etilendiamin) endüstriyel uygulamalarda kullanılan standart çözücüdür [211], [219].

Aslında ölçülmeye çalışılan sadece çözeltinin viskozitesi değil aynı zamanda polimer-çözücü arasındaki sürtünme kuvvetleridir. Bu yüzden de bağıl viskozite belirlenir. Tek polimer molekülü ile çözücü arasındaki sürtünme kuvvetleri belirlenmek istendiğinden ölçümlerin seyreltik çözeltilerde yapılarak polimer-polimer etkileşiminden kaçınılması oldukça önemlidir [12].

Viskozite ortalama polimerizasyon derecesi CCOA yönteminin kullanıldığı GPC (SEC) ile de elde edilebilir [220-225].

Yaşlanma ile kağıt bozunması prosesinde elde edilen viskozite verilerinin polimerizasyon derecesine çevrilmesi gerekmektedir. Çözeltinin viskozitesinin (η), saf çözücünün viskozitesine (η_0) oranı olan bağıl viskozite (η_r) (5.10)'da verilmiştir [210].

Çözeltinin akış süresinin (t), saf çözücünün akış süresine (t₀) oranının Huggins Eşitliğinden elde edilen viskozitelerin oranına eşit olduğu kabul edilir [210].

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (5.10)$$

t: akış süresi

η : viskozite

0 indisi : saf çözücü indisi

Aynı tüp kullanılarak çözelti ve çözücü akış hızı ölçüldüğünde spesifik viskozite (η_{sp}) (5.11) ile hesaplanır.

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (5.11)$$

İndirgenmiş viskozite (η_{red}) ise (5.12)'den elde edilir.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (5.12)$$

C: çözeltideki polimer derişimi [213]

Derişim (C) (5.13)'den hesaplanır.

$$C = \frac{m_D}{V_{CED} + V_{H_2O}} \quad [g/mL] \quad (5.13)$$

C: Çözelti derişimi (g/dL)

m_D : Kuru kağıt ağırlığı

V_{CED}: CED hacmi

V_{H₂O}: Su hacmi

İntrinsik viskozite değeri ($[\eta]$) Martin eşitliği ile (5.14) yardımıyla ampirik olarak hesaplanabilir.

$$\eta_s = [\eta] \cdot C \cdot 10^{k' \cdot [\eta] \cdot C} \quad (5.14)$$

k' = Martin sabiti [90]

Newton yaklaşımı ile $[\eta] \cdot C$ değeri elde edilebilir. Bunun dışında $[\eta] \cdot C$ değerini η_{sp} 'nin fonksiyonu şeklinde veren tablolardan yararlanılabilir [226], [227]. Tablolarda selüloz

için sıfır derişime kadar ekstrapolasyon faktörleri listelenmiştir. Bu varsayımlar ile numunenin belirli bir derişimde yapılan ölçümle viskozitesinin hesaplanması mümkündür [12]. İntresik viskozite (5.15) eşitliği yardımıyla (5.16) ile hesaplanabilir.

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C \cdot \eta_0} \quad (5.15)$$

$$[\eta] = \frac{[\eta] \cdot C}{C} \quad (5.16)$$

İntresik viskozite değeri $\overline{DP}_v$ ile ilişkilidir ve (5.17)'den hesaplanabilir.

$$\overline{DP}_v^\alpha = K \cdot [\eta] \quad (5.17)$$

α ve K çözücüye, polimer cinsine ve sistem sıcaklığına göre değışen Mark-Houwink sabitleridir. Sabitler ampirik olduğu için selülozun CED çözeltisinde viskozitesinden polimerizasyon derecesi hesaplamalarında birçok farklı standart vardır [211], [219], [228], [229], [230]. K ve α her standarda göre değıştiğı için elde edilen sonuçlar %20-%30 oranında farklılık gösterebilir [231].

$\alpha = 0,85$ ve $K=1,1$ sıklıkla kullanılan sabitlerdir [6], [44], [232-236]. $\alpha = 0,905$ ve $K=0,75$; $\alpha = 0,77$ ve $K=0,53$; $\alpha = 0,91$ ve $K=0,85$ katsayılarının kullanıldığı sistemler de mevcuttur [31], [40], [237]. Polimerizasyon derecesi değerlerinin anlamlı olabilmesi için hesaplamalarda kullanılan parametrelerin kesinlikle bildirilmesi gerekir [227].

Mark-Houwink eşitliği selüloz için geliştirildiğinden yüksek lignin veya hemiselüloz içeriğine sahip numunelerde aynı parametrelerin kullanılması çeşitli sorunlara yol açabilir [209].

Staudinger, Einstein'ın hidrodinamik hacim teorisini geliştirerek viskozite ile polimer zincir uzunluğu arasında bir ilişki kurmuştur. Bu ilişki, Mark-Houwink tarafından yarı ampirik olarak iyileştirilmiştir [213].

Yaşlanma ile meydana gelen bozunma prosesinde selüloz zinciri başına ortalama makaslanma sayısı (s_v) (5.18)'den hesaplanır. Polimerik zincirde makaslanmanın rastgele şekilde gerçekleştiğı yani tüm bağların eşit makaslanma ihtimalinin olduğu varsayılır [213].

$$s_v = \frac{DP_0}{DP} - 1 \quad (5.18)$$

Reaksiyon mertebesinde bağımsız olarak, yaşlanma süresince kırılan glikozidik bağ sayısı oranı (δ) ve bağ kırılma yüzdesi Eşitlik 5.19 ve 5.20 ile hesaplanabilir [231], [238].

$$\delta = \frac{s}{DP_0} = \frac{1}{DP} - \frac{1}{DP_0} \quad (5.19)$$

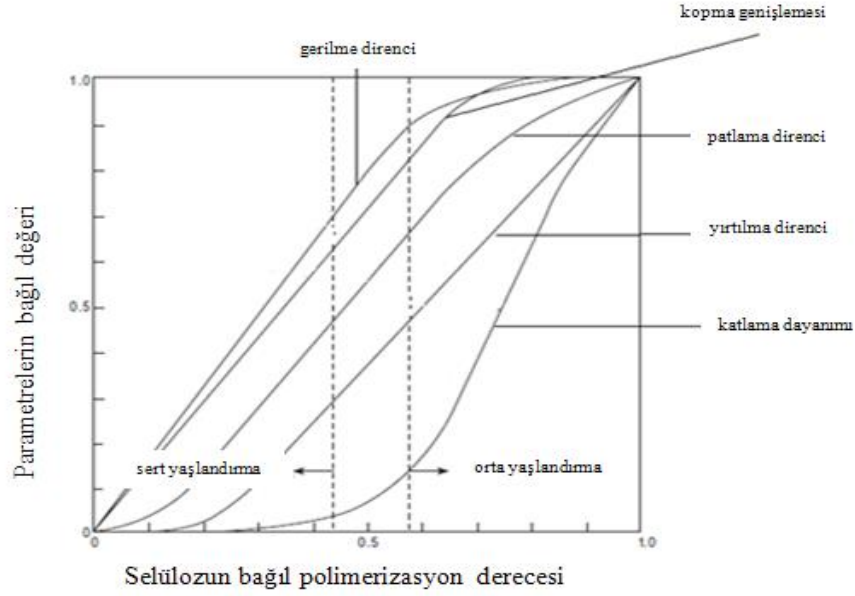
$$\delta \times 100 = \text{başlangıçtaki bağların kırılma yüzdesi} \quad (5.20)$$

1960’larda Santucci [239] kağıt dayanımı ile selüloz zincirlerinin polimerizasyon derecesi arasındaki ilişkiyi vurgulamıştır. Ardından kağıt bozunmasının kinetik çalışmalarında viskozimetrik DP kullanılmıştır. Selüloz zincirindeki bölünme sayısı ile bozunma hızı arasındaki basit korelasyon DP’nin önemli bir araç olmasını sağlamıştır [231].

DP_v (viskozite ortalama polimerizasyon derecesi) tek başına DP düşüşünün hidrolitik veya oksidatif bozunmadan kaynaklandığını söyleyemez. Eğer oksidasyon gerçekleşiyorsa ve zincir boyu oksitlenmiş fonksiyoneller (keto veya aldehit gruplar) oluşuyorsa viskozite ölçümlerindeki alkali ortam β -alkoksi eliminasyon reaksiyonlarına sebep olabilir ve glikozidik bağların kırılmasıyla, dolayısıyla da zincir makaslanmasıyla sonuçlanabilir [7]. CED içindeki selüloz numunelerinin β -eliminasyon reaksiyonuna girerek daha fazla zincir makaslanmasına maruz kaldığı bildirilmiştir [236].

5.5 Hızlandırılmış (Yapay) Yaşlandırma ve Bozunma Kinetiği

Kağıt bazlı eserlerin mekanik optik ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen bozunmalar neticesinde kültürel mirasın kaybı söz konusu olabilir [240]. Şekil 5.5’de selülozun yaşlanmasına bağlı olarak fiziksel özelliklerindeki değişimin polimerizasyon derecesi ile ilişkisi verilmiştir.



Şekil 5. 5 Selülozun fiziksel özelliklerinin DP ile ilişkisi [241]

Konservatör ve restoratörler genellikle kağıdın parlaklık, renk ve mekanik özelliklerindeki değişim gibi makroskobik nitelikleri ile ilgilenirken konservasyon bilimcileri bu değişimleri moleküler yapı ve bozunma mekanizması düzeyinde inceler [231]. Kağıdın ortam koşullarında doğal yaşlanmasıyla meydana gelen değişimlerin istatistiksel olarak belirlenebilmesi için uzun yıllara gerek vardır [242]. Bunun üstesinden gelmek için kağıt normalden çok daha sert koşullara maruz bırakılır [39]. Yani hızlandırılmış yaşlandırma testlerinin amacı malzemede meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimleri kısa sürede görmektir [243]. Testler sonucunda malzemedeki bozunmanın büyüklüğü ile hızı belirlenir ve malzemenin bulunduğu ortam koşullarında göstereceği performans tahmin edilerek yaşam süresini uzatmak için çeşitli yöntemler belirlenir [241], [244]. Bu çalışmaların içerisinde restorasyon ve konservasyonda kullanılacak malzemenin uzun vadeli davranışı da incelenir [240], [245]. Kağıt bazlı eserlerin depolama alanları ortalama değerlerdeyken yaşlanma süreci yavaş ilerler ancak renk değişimi ve mukavemetinin azalması kısa vadede fark edilebilir seviyelerde olabilir. Doğal yaşlanma sürecini hızlandırmak için, test edilecek malzeme iklimik kabinler içerisinde sert şartlara maruz bırakılır [246]. Hızlandırılmış yaşlandırma testlerinde malzeme güneş ışığı, UV, Xenon ışık, gamma ışını gibi ışık kaynaklarına maruz bırakılabilir veya SO₂, NO₂, O₂ veya inert ortam gibi kontrollü atmosfer kullanılabilir [247]. Kağıtlar üzerinde bağıl nem ve sıcaklık kontrolü, asit ve oksidant

varlığı ve biyobozunma ile yaşlandırma çalışmaları sonrası kimyasal dayanım ve kararlılık testleri yapılmıştır [240], [241], [245], [248]. Çekme gerilimi, yırtılma dayanımı, patlama ve katlama dayanımı sıklıkla ölçülen mekanik özelliklerdir [214].

Yaşlandırma çalışmalarında ortam sıcaklığı ile 105°C arası değişen sıcaklıklar tercih edilir. Daha yüksek sıcaklıklarda karmaşık mekanizmalar yürüdüğünden genel teste uygun değildir [249]. Genelde nemli çalışma için 80-90 °C, kuru yaşlandırma için ise 100-105°C seçilir [250-253]. %30-80 bağıl nem aralığındaki hızlandırılmış yaşlandırma sonuçlarının doğal yaşlanmanıninkilerle aynı değerlerde olduğu kabul edilmiştir [254]. Birçok farklı yaşlandırma metodu vardır ancak selüloz yaşlandırmasında en çok kabul gören 80°C sıcaklık ve %65 bağıl nemin kullanıldığı ISO 5630-3 standardıdır [255].

Kapalı tüpte yapılan yaşlandırma ile bozunmanın uçucu organik ürünleri ortamda tutulur, kağıt tarafından absorplanır ve otokataliz daha hızlı gerçekleşir [39]. Bu durumda lineer olmayan bir kinetik model gerçekleşir [256]. Havalandırılmış kabinlerde ise atmosfer sürekli yenilenir, böylece selülozun uçucu bozunma ürünleri uzaklaştırılır [255].

Kağıt; selüloz, lignin, yüzey işlem maddeleri, dolgu maddeleri ve yapıştırıcı içerebildiğinden ve bünyesinde asit ve metal safsızlık bulundurabileceğinden yaşlanması karmaşıktır ve bir dizi kompleks reaksiyonlar yürür [1], [240], [247]. Kağıdın bozunması sonucu temelde hidroliz ve oksidasyon ile hemiselüloz ve lignin kaynaklı basit şeker ve selüloz oligomerleri, alifatik organik asitler, lignin bozunmasının fenolik ürünleri ve uçucu organik bileşikler gibi ürünler oluşur [39]. Yaşlanma mekanizmasını anlamak için hangi safsızlıkların hangi derişim aralığında ne büyüklükte etki yarattığı incelenmelidir [46], [219].

Kağıdın yaşlanması özellikle son yıllarda sıklıkla çalışılan bir alan olsa da, yaşlanma mekanizmasının kompleksliği nedeniyle doğal yaşlanmayı tam olarak yansıtan iklimatik kabin koşulları henüz mevcut değildir [245], [246], [257].

Organik malzemelerde bozunma prosesi boyunca meydana gelen fiziksel değişimlerin temelinde kimyasal değişimler yatmaktadır ve hızlandırılmış yaşlandırma çalışmaları ile bu kimyasal değişimlere de odaklanması ve en önemli parametrelerin seçilmesi gereklidir. Kinetik analizlerde zincirdeki kırılan bağ sayısı yani 1/DP sıklıkla kullanılır ve zamana karşı çizilen grafikler yorumlanır [241], [258].

Hızlandırılmış yaşlandırma testleri sonrası farklı sıcaklıklarda bozunma hızlarının ölçülmesiyle selüloz depolimerizasyonunun aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği ile elde edilir [49], [243], [259-261].

$$k = A \exp\left(-\frac{EA}{RT}\right) \quad (5.21)$$

ln alınırsa;

$$\ln k = \ln A + \left(\frac{-EA}{RT}\right) \quad (5.22)$$

EA: Arrhenius aktivasyon enerjisi

R: gaz sabiti (8.314 J/molK)

T: sıcaklık (K)

A: pre-eksponansiyel faktör

k: hız sabiti

Kimyasal reaksiyon kinetiğinde temel yaklaşım;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = k \cdot C^n \quad (5.23)$$

t: zaman

k: hız sabiti

n: reaksiyon derecesi

C: derişim (katlama dayanımı, çekme gerilimi, parlaklık vs. ile değiştirilebilir) [243]

Maddenin derişimde çok küçük zaman aralığında (dt) oluşan derişim (dC), o zamanda sahip olduğu derişim (C^n) ile bir k sabitinin çarpımına eşittir.

Sıfırıncı derece bir reaksiyon için;

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = k \quad (5.24)$$

İntegral alındığında;

$$C = C_0 - k.t \quad (5.25)$$

Birinci derece bir reaksiyon:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = k \cdot C \quad (5.26)$$

Pigment, boya ve mürekkep bozunmaları genellikle birinci derece reaksiyonlardır. Bu bozunma proseslerinde genellikle O₂ bulunur ve havadan sağlanan O₂ stokiyometrik olarak sınırsız olduğu için görünürde sabittir. Yani O₂ derişimi solma reaksiyonuna girmez, yalnızca boyalı materyalin derişimi kullanılır. Böyle durumlarda reaksiyon pseudo-1. derece olarak değeriendirilebilir [241].

Selülozun polimerizasyon derecesindeki değışim kullanılarak bozunma hızı sabiti elde edilebilir. Yüksek nem, suyun stokiyometrik olarak fazlasını getirdiğinden yaşlanma süresince selüloz depolimerizasyon reaksiyonu 1. mertebe kabul edilir [237].

Ekenstam yaklaşımı ile;

$$k \cdot t = \ln\left(1 - \frac{1}{DP_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP_t}\right) \quad (5.27)$$

k; glikozidik bağ kırılma sabiti (gün⁻¹)

t: zaman (gün)

DP₀ : t=0 zamanında polimerizasyon derecesi

DP_t : t=t zamanında polimerizasyon derecesi

Selüloz hidrolizinin ilk safhalarında DP₀ ve DP_t değeri büyükür ve aşağıdaki şekle indirgenebilir.

$$k \cdot t = \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0}\right) \quad (5.28)$$

Zamana karşı çizilen $\left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0}\right)$ grafiğıyle lineerlik varsayılarak bağ kırılması hız sabiti elde edilebilir [211].

Feller [262] hem 1. hem de 0. derece reaksiyon için eşitliğin kullanılabileceğini bildirmiştir.

Eşitliğin kullanılabilmesi için bazı gereksinimler vardır:

- Polimer lineer ve monodispers olmalıdır.
- Son DP yüksek olmalıdır.

- Bağ kırılması rasgele olmalıdır.

- Reaksiyon başlangıç seviyesinde olmalıdır [39].

$(1/DP_t - 1/DP_0)$ 'ın zamana karşı grafiğe geğirilmesi difüzyon kontrollü proseslerde olduğu gibi bağ kırılması hızının sabit olmadığı durumlarda bile reaksiyon hızını belirlemeye yarar [243].

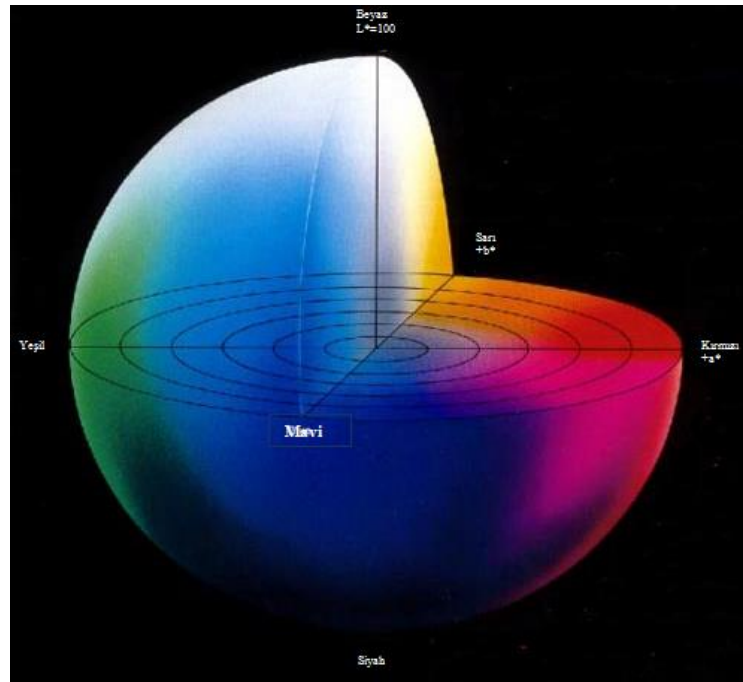
Arrhenius eşitliği reaktanlar ve ürünler bilindiğinde kolaylıkla uygulanabilir. Ancak kağdın yaşlanmasıyla çoklu reaksiyon durumu oluşur [243]. Sıcaklık, nem, kirlilik, oksidasyon, uçucu asidite ve serbest radikal gibi faktörlerin tümü sistem üzerinde etkilidir [231]. Böylece, toplam bozunma hız sabiti her bir reaksiyondan gelen hız sabitlerinin toplamı olur [243]. Hızlandırılmış yaşlandırma testleri sonrası yapılan kinetik çalışmalar yaşam süresini kesin olarak öngöremese de durumun gidişatı hakkında bilgi vermesi açısından oldukça yararlıdır [39].

Çoğu kinetik çalışmalarda 90°C üzeri sıcaklıklar veya çok düşük pH değerlerinde yaşlandırma yapılır. Bu uç koşullar kağdın doğal yaşlanması ile gerçekleşen bozunma mekanizmalarının yanında daha fazlasının gerçekleşmesini tetikler. 60-100°C ve pH 3-5 aralığındaki daha yumuşak yaşlandırma koşullarında aktivasyon enerjisi, kullanılan kağda bağlı olarak hidrolitik bozunma için 103-118 kJ/mol, oksidatif bozunma için ise 70-80 kJ/mol olarak hesaplanmıştır [243], [263]. Aktivasyon enerjisi materyalin nem içeriğine bağlıdır [236]. Farklı nem koşullarında yaşlandırma durumları incelendiğinde ise düşük nemde reaktif kısımlara oksijenin erişebildiği, yüksek nemde ise bu bölgelerin su tarafından korunduğu sonucu çıkarılmaktadır [40].

Hızlandırılmış yaşlandırma ile renk, mekanik güç, DP ve kristalinite gibi değişimlerin gözlenmesi anlamlıdır. Patlama dayanımının mekanik stres koşullarını en iyi şekilde yansıttığı söylene de ölçümlerdeki belirsizlikler ve fazla miktarda numune gerektirmesi sebebiyle kullanımı zordur [236]. Mekanik özelliklere kıyasla DP kullanımı hız sabitlerinin belirlenmesinde daha doğru sonuçlar verir [243].

5.6 Kolorimetri

1976 yılında CIE (Commission Internationale de L'éclairage) tarafından önerilen CIE $L^*a^*b^*$ renk evreni başta boya, plastik ve tekstil alanlarında olmak üzere sıklıkla kullanılmaktadır. Kartezyen sistemin z ekseninde yer alan L^* 0-100 arasında bir değer alır ve sadece nötral renklerde (siyah ve beyaz) minimum veya maksimumdur. Pozitif a^* eksen morumsu kırmızı miktarını temsil ederken negatif a^* eksen yeşil miktarını temsil eder. Pozitif b^* eksen sarı, negatif b^* eksen ise mavi miktarını ifade eder [264]. Bu ifadeler ek olarak kullanılan C (chroma) renk doygunluğunu, h (hue) ise ton açısını tanımlamaktadır [265]. Şekil 5.6'da CIE $L^*a^*b^*$ diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 5. 6 CIE $L^*a^*b^*$ diyagramı [266]

Tanımlanan kromatik uzayda belirlenmiş iki rengin farkını ölçmek için Öklit uzaklığı kullanılır [267].

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5.29)$$

ΔE = Öklit uzaklığı

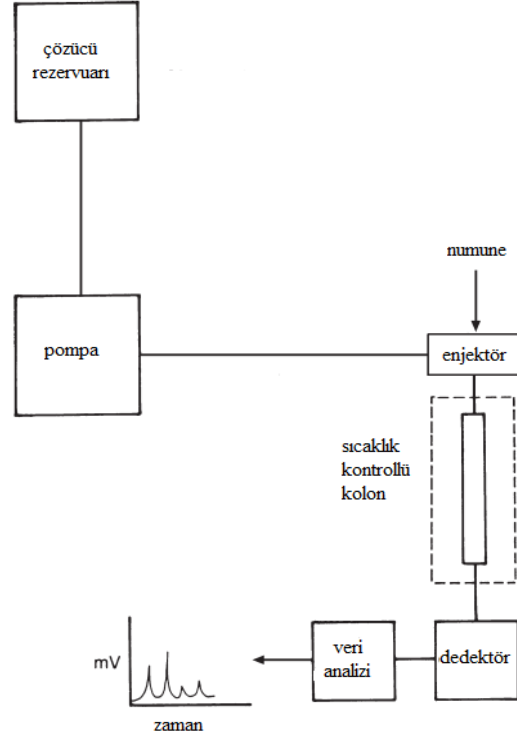
$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (5.30)$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad (5.31)$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad (5.32)$$

5.7 Yüksek Basınçlı (Performanslı) Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC solventi ince partiküller içeren kolondan geçmeye zorlayan basınç sistemi ile çalışır. Çözücü dağıtım sistemi, numune enjeksiyon vanası, yüksek basınçlı kolon, dedektör, bilgisayar ve kolon sıcaklığının kontrol etmek için fırından oluşan HPLC sistemi Şekil 5.7’de gösterilmiştir [210].



Şekil 5. 7 HPLC şematik gösterimi [268]

Sıvı kromatografide sıvıda difüzyon yavaş olacağı ve açık kolon kullanımı elverişsiz olacağından dolgulu kolon kullanılır. Kolonlar genellikle 1-5 mm iç çapa ve 5-30 cm yüksekliğe sahip çelik veya polimerik malzemeden imal edilir. Kolonu ısıtmak çözücü viskozitesini düşürür ve ihtiyaç duyulan basınç azalır. En yaygın kolon destek malzemesi silikadır. Sisteme safsızlık girişinden kaçınmak için çok saf çözücülerle çalışılmalıdır [210].

HPLC sistemlerinde UV dedektör sistemi yaygındır ve DAD (photodiode array detector) kullanımı ile her bir analit hakkında kalitatif bilgiye ulaşılabilir. Floresans ve elektrokimyasal dedektörler çok hassas olmalarına karşın seçimlidirler. MS hem kalitatif hem kantitatif bilgi sağlar [210].

Tarihi objelerde kullanılan doğal boyarmaddelerin tanımlanmasında HPLC sistemleri sıklıkla kullanılmıştır [128], [166], [174], [179].

MATERYAL VE YÖNTEM

6.1 Yazma Eser (Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân)

Millet Yazma Eser Kütüphanesi Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1687-1745 numaralarda kayıtlı olan 62 ciltlik Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân adlı eser 1487-1501 yılları arasında müellifi İskenderiyeli Muhammed b. Muhammed b. Ali el-Avfi (h. 818-916 /m. 1415-1501) tarafından kendi el yazısı ile yazılmıştır. Toplamda 28.986 sayfadan oluşan eserin dili Arapça'dır. Böcek, kuş ve diğer hayvan türleri ile bitki, taş ve bulut çeşitleri hakkında bilgiler içeren ansiklopedi niteliğindeki eserde ayrıca verilen bilgilere ilişkin hadis, ayet ve şiirler de yer almaktadır. Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân başka nüshası bulunmaması sebebiyle ünik bir eserdir [269, 270].

Eserin koyu renkli sayfalarında yoğun mürekkep korozyonuna rastlanmıştır. Korozyona sebep olan bileşenlerin belirlenebilmesi için tahribatsız analize olanak sağlayan Raman, FTIR ve μ XRF spektroskopisi ile eserin hem kağıt hem de mürekkep kısımlarından ölçümler alınmıştır. Farklı ciltler üzerinde aynı problemin görüldüğü koyu renkli sayfalara yoğunlaşmış, karşılaştırma amaçlı açık ve orta tondaki kağıtlarla da çalışılmıştır.

Eserde bulunan organik boyarmaddelerin tespit edilebilmesi için miligram mertebesinde numune ile çalışmaya olanak sağlayan HPLC-DAD sisteminden yararlanılmıştır. Bozunmaya uğrayarak dökülen ufak parçalar numune olarak kullanılmıştır.

Ayrıca kıyaslama yapabilmek için spektrofotometrik yöntem ile renk ölçümleri alınmıştır.

6.2 Spektroskopik Analizler

Keşfü'l-Beyân an Sıfâtı'l-Hayevân adlı eserin çeşitli ciltlerinden açık ve koyu tondaki kağıtların Raman spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve μ XRF spektroskopisi ile tahribatsız analizleri gerçekleştirilmiştir. Raman ve FTIR spektroskopileri ile moleküler yapı, XRF spektroskopisi ile ise elementel yapının belirlenmesi hedeflenmiştir.

6.2.1 μ XRF Spektroskopisi Analizleri

Feyzullah Efendi (FE) koleksiyonunun 1738 demirbaş numarasına kayıtlı eserinin kağıt ve mürekkep kısımlarında (Şekil 6.1) Na – U arası çalışan Bruker Artax μ XRF ile tahribatsız elementel analiz yapılmıştır (Şekil 6.2).

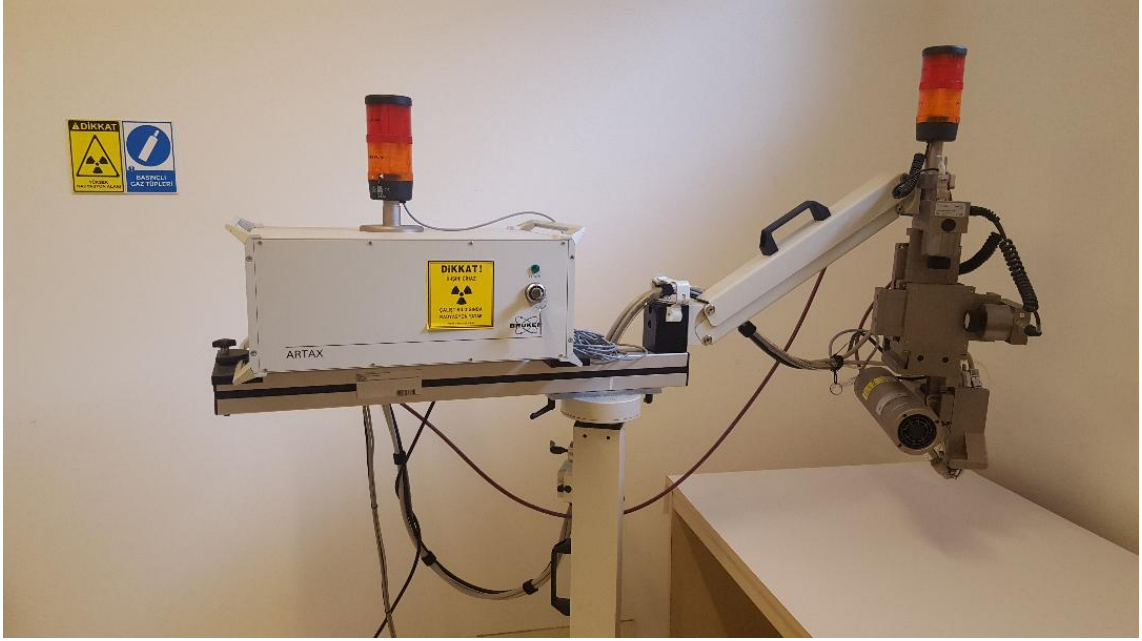


Şekil 6. 1 FE 1738 a)açık, b)orta ve c)koyu ton sayfaları

Numunenin uyarılmasıyla yayılan radyasyon Berilyum pencere 10 mm² alanlı SDD (Si dedektör) ile tespit edilmiştir. Analiz noktası 20 kat büyütme CCD kamera ile belirlenmiştir. Cihazda Mo anot uyarma kaynağı ve polikapiler lens bulunmakta olup, ölçümler oda sıcaklığında, hava atmosferinde, 600 mikroamper akım ve 50 kV voltajda yapılmıştır. Ölçüm esnasında filtre kullanılmamış ve ölçüm süresi 60 sn olarak ayarlanmıştır.

Numuneler üzerinde SEM-EDX analizleri de yapılmıştır ve μ XRF analizleri ile aynı sonuçlar elde edildiği için tezde bunlara yer verilmemiştir.

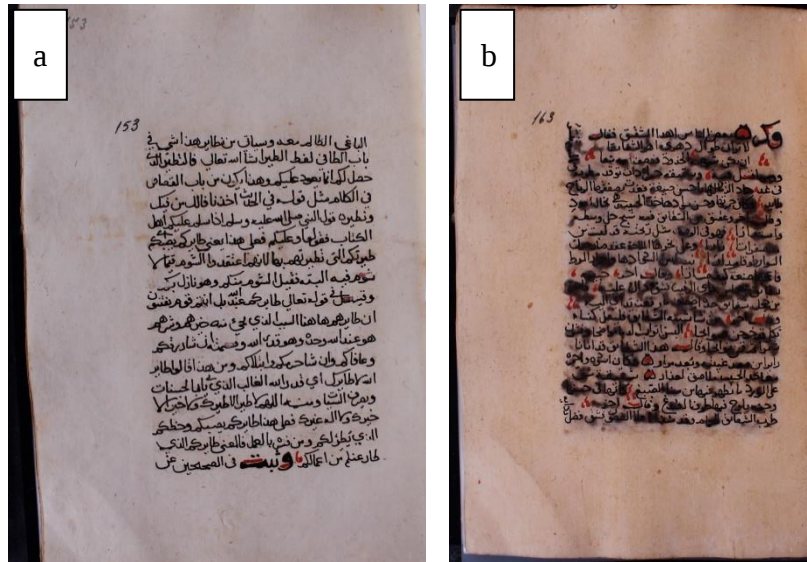
μ XRF spektroskopisi analizleri Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı Kitap Şifahanesi ve Arşiv Dairesi Başkanlığı'nda yapılmıştır



Şekil 6. 2 μ XRF spektrometre

6.2.2 Raman Spektroskopisi Analizleri

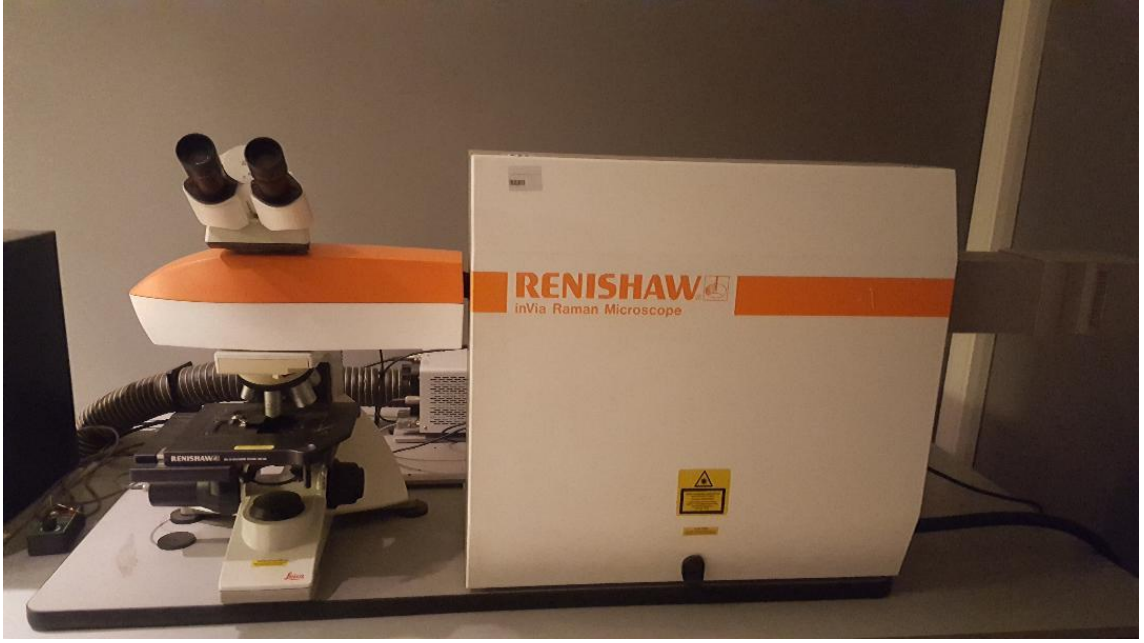
Eserin Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1708 numaralı demirbaşa kayıtlı cildinin açık ve koyu tondaki sayfalarının analizi için Renishaw InVia Reflex mikroskoplu Raman sistemi kullanılmıştır (Şekil 6.3). Kalibrasyonu silikon pinine göre yapılan cihazda lazer kaynağı olarak 785 nm edge (linefocus) ve 1200 l/mm grating kullanılmıştır. Cihazda CCD dedektör ve Leica DM2500M mikroskop bulunmaktadır.



Şekil 6. 3 FE 1708 a)açık ton kağıt (153. sayfa), b)koyu ton kağıt (163. sayfa)

Numunelerin analiz noktası, cihaza bağı kamera sistemi ile seçilmiştir ve 20 kat büyütme objektif kullanılmıştır. Numunelerde meydana gelebilecek termal bozunmayı engellemek için lazer gücünün %5'i kullanılmış ve 10 saniyelik 4 ölçüm alınmıştır. Çalışma aralığı olarak 3200-100 cm^{-1} seçilmiştir.

Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerden toplanan veriler Wire 3.2 yazılımıyla işlenmiştir. Raman spektroskopisi çalışmaları Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı Kitap Şifahanesi ve Arşiv Dairesi Başkanlığı'nda yapılmıştır (Şekil 6.4)



Şekil 6. 4 Raman spektrometre

6.2.3 FTIR Spektroskopisi Analizleri

Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1732 envanter numarasına kayıtlı yazma eserin açık ve koyu tondaki kağıtları üzerinde FTIR analizleri yapılmıştır. Sayfalara ait görüntüler Şekil 6.5'de verilmiştir.



Şekil 6. 5 FE 1732 a)açık ton kağıt, b)koyu ton kağıt

Orta infrared (mid IR) analizleri için Bruker ALPHA spektrometre kullanılmıştır (Şekil 6.6). KBr ışın yarıcı ve DLATGS dedektör bulunan sistemde $4000-400\text{ cm}^{-1}$ çalışma aralığı seçilmiştir. Elmas kristale sahip ATR aparatı ile oda sıcaklığında tahribatsız analiz sağlanmıştır.



Şekil 6. 6 ATR-FTIR spektrometre

Absorbans modunda 2 cm^{-1} spektral çözünürlüklü spektrumlar 24 tarama ile elde edilmiş ve OPUS 6.5 yazılımıyla işlenmiştir.

Orta Infrared analizleri Yıldız Teknik Üniversitesi'nde yapılmıştır.

Açık ve koyu tondaki kağıtların (Şekil 6.7) varsa belirgin inorganik içerik farklılıklarını belirleyebilmek için uzak infrared bölgesinde (far IR) analizler yapılmıştır. Bu amaçla Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1698 envanter numarasına kayıtlı eserin açık ve koyu ton kağıtları üzerinde Perkin Elmer Spectrum FT-FAR IR spektrometre sistemi kullanılmıştır. $700\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ çalışma aralığında spektral çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir ve 200 tarama gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 7 FE 1698 açık ve koyu sayfalar

Uzak Infrared bölgesinde FTIR ölçümleri İstanbul Üniversitesi Kırmızı-Altı Spektroskopisi ve Simülasyon Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

6.3 Kromatografik Analizler

Kromatografik analizler G1329A-ALS oto örnekleyici ve G1315D detektöre sahip Agilent 1200 HPLC sistemi (Agilent Technologies) ile gerçekleştirilmiştir. Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1693 envanter numarasına kayıtlı eserin mürekkep, aynı koleksiyonun 1695 envanter numaralı eserinin ise koyu tondaki kağıdının analizleri yapılmıştır. Mürekkep ve koyu tondaki kağıt Şekil 6.8 ve Şekil 6. 9'da verilmiştir.



Şekil 6. 8 FE 1693 mürekkep korozyonu



Şekil 6. 9 FE 1695 koyu tonda kağıt

Örnekler 191-799 nm aralığında 2 nm'lik çözünürlükle taranarak kromatogramlar elde edilmiş, kromatografik pikler 255 nm'de görüntülenmiştir. HPLC gradient elüsyonu örnek metoda göre uygulanmıştır [178]. Hidroliz edilmiş numunelerin kromatografik ayırması çözücü A (H_2O -TFA (trifloro asetik asit) (%0,1)) ve çözücü B'den (CH_3CN (asetonitril-TFA (%0,1) oluşan iki çözücünün kullanıldığı bir gradyent elüsyonu ile sağlanmıştır. Akış miktarı 0,5 mL/dk olarak tutulmuş olup, elüsyon programı değerleri Çizelge 6. 1'de verilmiştir.

Çizelge 6. 1 HPLC analizi için gradiyent değerleri

Zaman (dk)	Akış hızı (ml/dk)	H ₂ O – 0,1% TFA (v/v)	CH ₃ CN – 0,1% TFA (v/v)
0.0	0,5	95	5
1.0	0,5	95	5
20	0,5	70	30
25	0,5	40	60
28	0,5	40	60
33	0,5	5	95
35	0,5	5	95
40	0,5	95	5
45	0,5	95	5

Miligram mertebesinde alınıp tartılan numuneler 400 µL H₂O:MeOH: %37 HCl (1:1:2, v/v/v) çözeltisine daldırılmış ve 100 °C’de 8 dakikada bekletilerek organik boyaların ekstraksiyonu sağlanmıştır. Numune 65 °C sıcaklıkta azot gazı altında kuruluğa kadar uçurulmuştur. Elde edilen kalıntı 200 µL MeOH:H₂O (2:1, v/v) ile çözdürülmüştür. Çözünen numune 4000 rpm/10 dakika devirde santrifüj edilmiştir. Bu işlem sonunda üstte kalan sıvı kısım alınmış ve numune analize hazır hale getirilmiştir. Numunedeki boyarmaddeler ters fazlı DAD dedektörle birlikte kullanılan HPLC sistemi aracılığıyla tespit edilmiştir. Tüm numuneler için aynı prosedür uygulanmıştır. HPLC analizleri Armaggan Kültür Turizm Ticaret ve Sanayi Anonim Şirketi DATU Laboratuvarı’nda yapılmıştır.

6.4 Kolorimetrik Ölçümler

Kolorimetrik ölçümler (renk ölçümleri) için CIEL^{a*}b* renk evreninde renk bileşenlerini belirleyen Datacolor ELREPHO cihazı (Şekil 6.10) ile çalışılmıştır. Hazırlanan numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası renk değişimlerinin matematiksel değerleri elde edilmiş ve veriler karşılaştırılmıştır. Işgın (*Rheum ribes* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* boiss), zerdeçal (*Curcuma Longa* L.), aspir (*Carthamus tinctorius* L.), koşinil (*Dactylopius Coccus* Costa) ve soğan kabuğu (*Allium cepa* L.) ile boyanmış kağıtlar ve mürekkeplerindeki renk değişimleri incelenmiş ve kıyaslanmıştır. Ayrıca FE 1701 numaralı eserin açık, orta ve koyu tondaki sayfalarından da ölçümler alınarak μ XRF spektroskopisinden elde edilen elementel değerler arasındaki ilişki incelenmiştir. Her numunenin farklı bölgelerinden toplamda 6 ölçüm alınarak ortalama değerler elde edilmiştir.



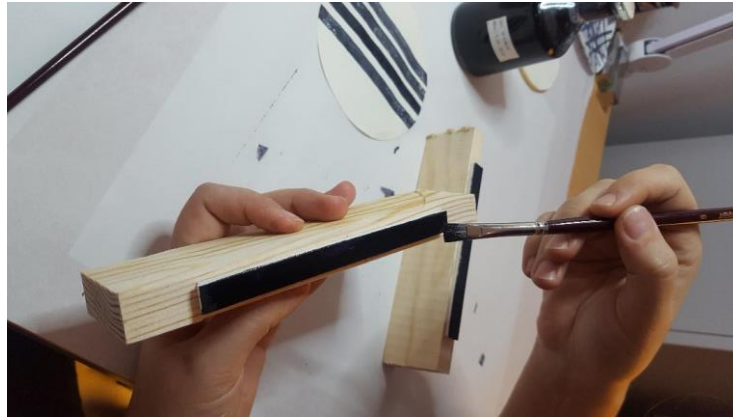
Şekil 6. 10 Masaüstü spektrofotometre

Kullanılan masaüstü spektrofotometre 360-700 nm dalgaboyunda ölçüm yapan, difüz ışıklandırmaya sahip, 0° ölçüm geometrisiyle çalışan, D65 benzeri Xenon ışık kaynaklı bir cihazdır. Ölçümlerde 2,5 mm ölçüm alanı, 6,5 mm aydınlatma alanına sahip USAV ölçüm aparatı kullanılmıştır. Ölçümlerden sağlanan veriler Datacolor Tools Plus yazılımı ile değerlendirilmiştir.

Renk ölçümleri Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı Kitap Şifahanesi ve Arşiv Dairesi Başkanlığı'nda yapılmıştır.

6.5 Mürekkep Yapımı

Yazma eserlerde kullanıldığı bildirilen siyah mürekkebe ait bir reçete modifiye edilerek demir mazı mürekkebi hazırlanmıştır [26]. *Quercus infectoria* ağacının mazısından 25 gram alınarak öğütülmüş ve 250 mL distile suda bekletilmiştir. Böylece gallik asit ekstraksiyonu sağlanmıştır. Ardından 10 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) eklenerek karıştırılmıştır. Karışıma 100 g nar kabuğu (*Punica granatum* L.) ve paslı demir eklenerek bir saat boyunca kaynatılmıştır. Elde edilen ürün filtre edildikten sonra optimum akışın sağlanması için kontrollü bir biçimde Arap zıncı (Acacia Senegal) (Kremer Pigmente) eklenmiştir. 1 cm kalınlığında hazırlanan kalıplar üzerine demir mazı mürekkebi sürülerek uygulama yapılmıştır (Şekil 6.11).



Şekil 6. 11 Hazırlanan demir mazı mürekkebinin uygulandığı kalıp

Boya ve mürekkep uygulamalarında kullanılmak ve yaşlandırılmak üzere Whatman No.1 selüloz filtre kağıdı (Sigma-Aldrich) seçilmiştir. Böylece lignin ve hemiselüloz içeriği ile dolgu maddeleri ve diğer katkı maddelerinin katılımı önlenmiştir. Whatman kağıdının çapı 125 mm, kül içeriği $\leq 0,06\%$, kalınlığı 180 μm ve temel ağırlığı 87 g/m^2 'dir [271].

Numuneler adlandırılırken boyandıkları bitkinin baş harfinin yanına yapılan uygulamanın baş harfleri eklenmiş ve yaşlandırma süresi ek olarak kullanılmıştır. Örneğin ışgın ile boyanmış, mürekkepli, antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış kağıt hızlandırılmış yaşlandırmanın 5. gününde IMAD-5 olarak adlandırılmıştır. Tüm numuneler için isimlendirme sistemi EK-B kısmında verilmiştir.

6.6 Boyarmadde Hazırlanışı ve Kağıtların Boyanması

Yazma eserlerde kağıdı renklendirmede kullanıldığı bildirilen [26] aspir (*Carthamus tinctorius* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss), soğan kabuğu (*Allium cepa* L.), kırmızı böceği (*Dactylopius coccus* Costa) ve zerdeçal (*Curcuma Longa* L.) ile ısgın (*Rheum ribes* L.) bitkilerinden doğal boyarmadde elde edilerek boyama yapılmıştır. Bitkiler ve böcek Mısır Çarşısı'ndan temin edilmiştir.

Aspir bitkisi hariç diğer bitkiler ve kırmızı böceği boyarmadde ekstraksiyonu tamamlanana kadar suda kaynatılmış ve aspir ve zerdeçal bitkisi hariç elde edilen çözeltilere şap ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) (Kremer Pigmente) eklenmiştir. Boyama prosedürü Çizelge 6.2'de verilmiştir. Boyarmadde ekstraksiyonu tamamlandıktan sonra süzülen çözelti ilk sıcaklığı geçtikten sonra (~5 dk) boyama küvetine alınmış ve Whatman kağıtları çözeltiye daldırılmıştır. Ardından kurutma kağıdına alınan boyalı kağıtlar oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Çizelge 6. 2 Boyama prosedürü

Bitki	Bitki/Böcek miktarı (g)	Su miktarı (L)	Şap miktarı (g)	Boyama banyosu pH
Aspir (<i>Carthamus tinctorius</i> L.)	200	2	-	6,43
Cehri (<i>Rhamnus petiolaris</i> Boiss)	20	1	3	3,49
Soğan kabuğu (<i>Allium cepa</i> L.)	20	1,5	5	3,99
Kırmızı böceği (<i>Dactylopius coccus</i> Costa)	1	0,6	0,35	4,32
Zerdeçal (<i>Curcuma Longa</i> L.)	50	1,5	-	7,19
Isgın (<i>Rheum ribes</i> L.)	750	1	9	3,44

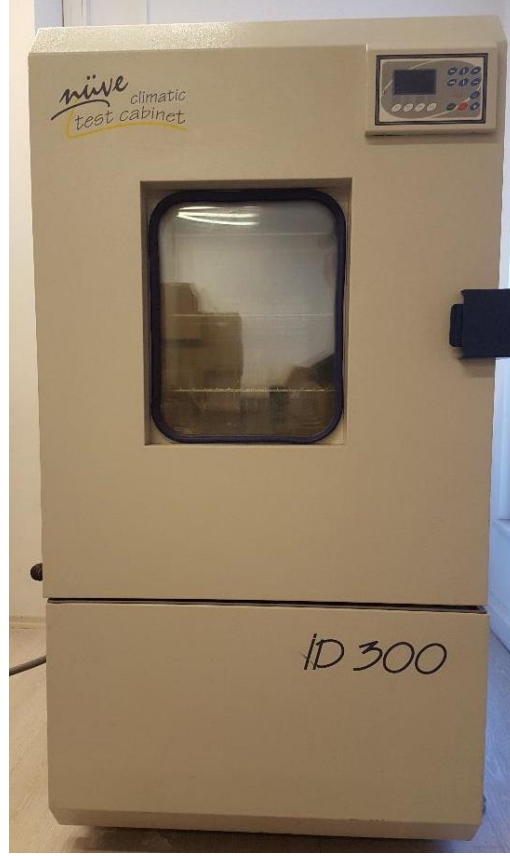
6.7 Asit Giderme ve Antioksidant Uygulamaları

Özellikle demir mazi mürekkebinin uygulandığı numunelerde antioksidant ve asit giderme işlemlerinin yaşlanma ile etkisini görmek ve işlem görmeyen numunelerle kıyaslamak amaçlanmıştır. Boyama ve mürekkep uygulama işlemlerinin ardından kurutulan numuneler çeşitli çözeltiler ile muamele edilmiştir. Antioksidant olarak 1-etil-3-metilimidazolyum bromür (EMIMBr) (Sigma-Aldrich, %97) etanolde (Merck, %96) çözdürülerek 0,03 mol.L⁻¹ molaritede susuz çözelti hazırlanmıştır. Antioksidant muamelesinin ardından numunelere Bookkeeper® ile asit giderme işlemi yapılmıştır. Antioksidant ve asit giderme çözeltileri Kuramata sprey ile püskürtülerek uygulanmıştır. Hazırlanan numuneler kurutma kağıdına alınmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Uygulamaların etkilerini gözlemlemek için numuneler hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılmış ve kolorimetrik, pH ve viskozimetrik ölçümleri yapılmıştır.

6.8 Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi

Boyanmış ve mürekkep uygulaması yapılmış kağıtlar üzerinde hızlandırılmış yaşlandırma uygulaması için nem ve sıcaklık kontrollü, paslanmaz çelik hücreye sahip, yaş ve kuru termometre sıcaklıkları ölçümü için 2 Pt 100 sıcaklık sensörlü, oransal kontrol ile soğutma, PID kontrol ile ısıtma yapan Nüve İD300 iklimatik kabin kullanılmıştır (Şekil 6.12).

Boyasız ve boyalı kağıtlar ile bunların mürekkepli, mürekkepsiz, antioksidant ve asit giderme çözeltisi uygulanmış ve uygulanmamış numuneleri hızlandırılmış yaşlandırma kabininde 12 gün boyunca %65 bağıl nem ve 80°C sıcaklık koşullarına maruz bırakılmıştır. Bağıl nem döngülerinin kullanıldığı test sistemlerinde bozunma hızlanmaktadır ancak bu dalgalanmaların kütüphane ve arşiv ortamında karşılığı olmadığı için (en fazla %10 dalgalanma) sabit bağıl nem değeri seçilmiştir [236]. Yaşlandırmanın 0., 2., 5., 8. ve 12. günlerinde viskozite, pH ölçümü ve kolorimetrik ölçümler için kabinden kağıt numuneleri alınmıştır. Boyalı kağıtlar ile ışgın boyalı mürekkepli numunelerin viskozite ölçümleri yapılmış, diğer tüm numunelerin pH ve kolorimetrik ölçümleri tamamlanmıştır.

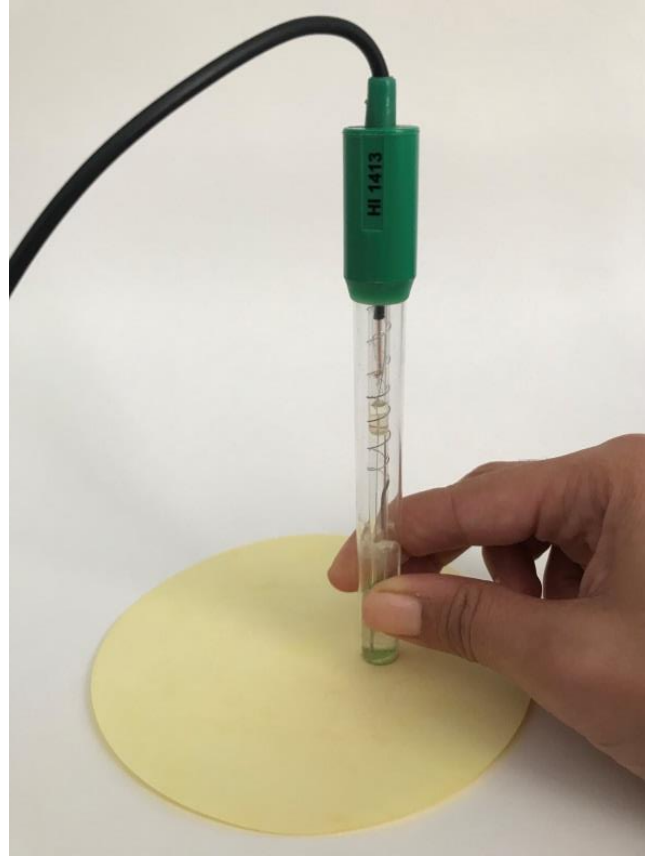


Şekil 6. 12 Yaşlandırma kabini

Hızlandırılmış yaşlandırma testi Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı Kitap Şifhanesi ve Arşiv Dairesi Başkanlığı'nda yapılmıştır.

6.9 pH Ölçümleri

Hazırlanan numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası asidite değişimlerini incelemek amacıyla kağıt ve deri malzemeler için üretilmiş Hanna HI 99171 pHmetre kullanılmıştır (Şekil 6.13). Prob olarak ise yüzey ölçümüne olanak sağlayan cam gövdeli Hanna HI 1414 kullanılmıştır. Her bir numunenin pH ölçümü 5 kez tekrarlanmış, sonuç olarak ortalama değerler kullanılmıştır.



Şekil 6. 13 Yüzeyden pH ölçümü

6.10 Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümleri Tamson marka TV2000 AKV model viskozimetre cihazı (Şekil 6.14) kullanılarak ISO 5351:2004 standardına [226] göre yapılmıştır. Numunelerin kuru madde tayini yapılmış, ardından parçalara bölünmesi işlemi tamamlanmıştır. Liflerde keskin bölünmelere yol açmamak için makas kullanılmamış, elle ufak parçalara ayrılmıştır. Yaklaşık 0,5 mg numuneye 25 ml distile su eklenmiş ve bakır çubuk dolu kaplara yerleştirilmiştir. Çalkalanan karışıma 25 ml 1 mol.L⁻¹ CED çözeltisi (Merck 1092881000) eklenerek şişede kalan fazla hava uzaklaştırılmıştır. Kapatılan şişeler 200 rpm hızda çalışan çalkalayıcıda numuneler çözünene kadar çalkalanmıştır. Çözünme tamamlandıktan sonra numuneler 25 °C'ye ulaşana kadar sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilmiştir. Numune hazırlama işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen çözeltilerin Ubbelohde tüpten akış süreleri ölçülmüştür. Ölçümler her bir numune çözeltisi için üçer kez yapılmış ve akış sürelerinin ortalamaları alınmıştır.

Aspir, cehri, soğan kabuğu, zerdeçal ve kırmızı ile boyanan kağıtlardan yalnızca hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılan numunelerin viskozite ölçümleri

yapılmıştır. Işgın bitkisi ile boyanan kağıtların ise hem mürekkep uygulaması hem de mürekkep ve antioksidant + asit giderme uygulaması yapılmış ve yaşlandırılmış numunelerinin viskoziteleri ölçülmüştür. Mürekkep içeren numunelerde kağıt ve mürekkep kısımlarından eşit miktarda numune alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6. 14 Viskozimetre cihazı

Viskozite ölçümleri İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda yapılmıştır.

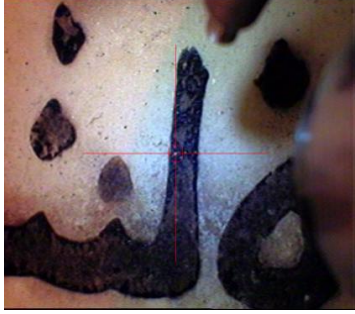
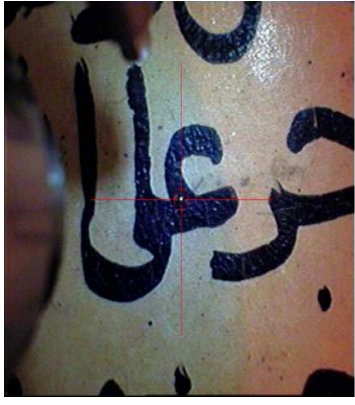
DENEYSEL SONUÇLAR

7.1 Spektroskopik Analiz Sonuçları

7.1.1 μ XRF Spektroskopisi Sonuçları

Eserlerde meydana gelen mürekkep korozyonunun kağıt renkleriyle olan ilişkisini incelemek için XRF spektrumları kaydedilmiş ve renk analizi yapılmıştır. Korozyona uğramış ve korozyon belirtisi göstermeyen numunelerin kağıt ve mürekkep kısımlarından alınan XRF ölçümleri ile bu sayfaların kağıtlarının XRF spektrumlarından elde edilen Fe elementi sinyal şiddeti birlikte değerlendirilmiştir. Örnek çalışma olarak açık, orta ve koyu tonda kağıtlarda farklı seviyede demir mazi mürekkebi korozyonuna sahip sayfaları içeren Feyzullah Efendi 1738 no'lu eserin sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir. Demir mazi mürekkebi korozyonunun bulunduğu kağıtlarda, alınan Fe elementi sinyali diğerlerine oranla daha yüksektir. Renk koyulaştıkça kağıtlardan alınan Fe sinyalinin de arttığı belirlenmiştir. Örneğin CIEL*a*b* renk evreninde renk koordinatları $L^*=78,91$, $a^*=5,37$ ve $b^*=22,16$ olarak ölçülmüş, açık ton olarak tanımlanan kağıtta Fe elementinden alınan sinyal 106,52 cps (counts per second) iken, orta ton olarak tanımlanmış ($L^*=77,47$, $a^*=6,25$ ve $b^*=26,71$) kağıttan alınan Fe sinyali 154,91 cps'dir. Koyu ton olarak tanımlanan ($L^*=70,57$, $a^*=29,89$ ve $b^*=29,86$) kağıttan alınan Fe sinyali 287,82 cps olarak ölçülmüştür.

Çizelge 7.1 FE 1738 XRF analizi ve renk ölçümü sonuçları

Sayfa no	Renk	Renk CIEL* a* b*	Fe (cps)	Mürekkep-Kağıt (Fark) cps	Görüntü
1a-1	Açık tonda kağıt	L*: 78,91 a*: 5,37 b*: 22,16 C: 22,81 h: 76,37	106,52	207,89	
1a-2	Mürekkep-korozyon		314,41		
5a-1	Açık tonda kağıt	L*: 80,21 a*: 1,83 b*: 16,45 C: 16,55 h: 83,66	137,74	86,86	
5a-2	Mürekkep-korozyon yok		224,60		
6a-1	Koyu tonda kağıt	L*: 69,28 a*: 10,51 b*: 31,55 C: 33,26 h: 71,57	273,55	83,13	
6a-2	Mürekkep-hafif korozyon		356,68		
11a-1	Koyu tonda kağıt	L*: 68,52 a*: 10,66 b*: 33,03 C: 34,71 h: 72,11	251,20	57,58	
11a-2	Mürekkep-korozyon yok		308,78		

Çizelge 7.1 FE 1738 XRF analizi ve renk ölçümü sonuçları (devamı)

20a-1	Koyu tonda kağıt	L* : 71,13 a* : 9,32 b* : 33,19 C: 34,48 h: 74,32	193,52	68,88	
20a-2	Mürekkep-korozyon		262,40		
30a-1	Orta tonda kağıt	L* : 77,47 a* : 6,25 b* : 26,71 C: 27,44 h: 76,83	154,91	342,22	
30a-2	Mürekkep-hafif korozyon		497,13		
44a-1	Açık tonda kağıt	L* : 79,69 a* : 4,85 b* : 23,63 C: 24,12 h: 78,41	142,83	130,22	
44a-2	Mürekkep-hafif korozyon		273,05		
47b-1	Orta tonda kağıt	L* : 77,13 a* : 6,74 b* : 27,10 C: 27,92 h: 76,03	185,09	150,16	
47b-2	Mürekkep-korozyon		335,25		

Çizelge 7.1 FE 1738 XRF analizi ve renk ölçümü sonuçları (devamı)

48a-1	Koyu tonda kağıt	L* : 72,60 a* : 9,60 b* : 31,73 C: 33,16 h: 73,16	255,40	395,16	
48a-2	Mürekkep-korozyon		650,56		
61a-1	Açık tonda kağıt	L* : 83,55 a* : 2,34 b* : 19,20 C: 19,34 h: 83,06	138,54	112,8	
61a-2	Mürekkep-korozyon yok		251,34		
68a-1	Koyu tonda kağıt	L* : 70,57 a* : 29,89 b* : 29,86 C: 31,45 h: 71,67	287,82	173,47	
68a-2	Mürekkep-korozyon		461,29		

Mürekkep kısmından alınan XRF spektrumları içerdiği Fe sinyali açısından incelenmiştir. Mürekkep kısmından yapılan ölçümlerde alt katmandaki kağıt tabakasından da sinyal alınabileceğinden bu kısımdan alınan sinyal şiddeti ile kağıt kısmından alınan sinyal şiddeti farkı hesaplanmış ve Çizelge 7.2’de yeniden düzenlenmiştir.

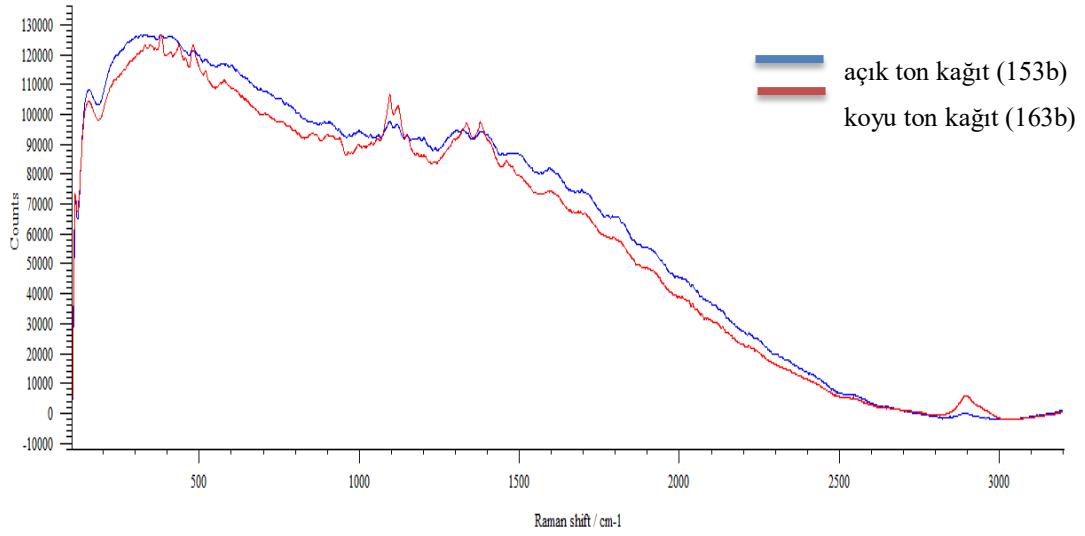
Çizelge 7. 2 FE 1738 Mürekkep korozyonu ve Fe ilişkisi

Mürekkep korozyonu	Kağıt tonu	Fe (cps) (mürekkep)	Fe (cps) fark (mürekkep-kağıt)
	Açık (1a)	314,41	207,89
	Koyu (20a)	262,40	68,68
	Orta (47b)	335,25	150,16
	Koyu (48a)	650,56	395,16
	Koyu (68a)	461,29	173,47
Hafif korozyon	Koyu (6a)	356,68	83,13
	Orta (30a)	497,13	342,22
	Açık (44a)	273,05	130,22
Korozyon yok	Açık (5a)	224,60	86,86
	Açık (61a)	251,34	112,34
	Koyu (11a)	308,78	57,58

Mürekkepten alınan Fe elementi sinyali şiddeti arttıkça korozyon şiddetinin de artması beklenmiş ancak bazı istisnalarda bu fenomene rastlanmamıştır. Genel olarak bakıldığında ise mürekkepten alınan Fe sinyali şiddeti ve kağıttan alınan Fe sinyali şiddetiyle olan farkı arttıkça mürekkep korozyonunun belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak mürekkepteki demir içeriğinin kağıt boyunca migrasyonu [272] ve/veya kağıdın demir bazlı bir pigment ile renklendirilmiş olabileceği düşünülmüş ve tamamlayıcı teknikler olan Raman ve FTIR spektroskopisi ile moleküler yapının belirlenmesi amaçlı çalışmalar yapılmıştır. Doğal boyarmaddelerin kullanılmış olması durumuna karşın ise HPLC analizleri yapılmıştır.

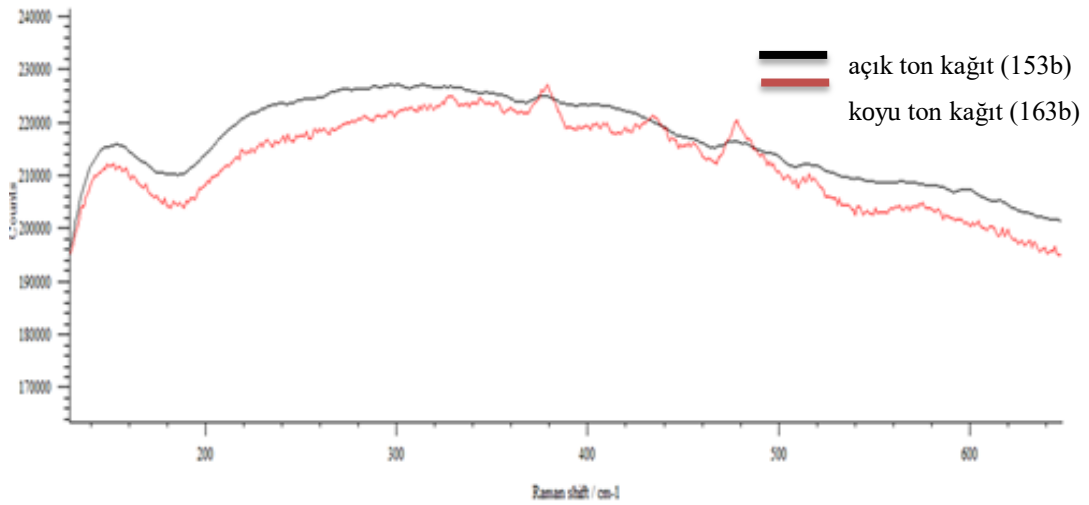
7.1.2 Raman Spektroskopisi Sonuçları

XRF analizlerinden elde edilen sonuçlara dayanarak, eserin kağıt kısmında renklendirici olarak kullanılmış olabileceği düşünülen demir bazlı pigmentler Raman spektroskopisi ile aranmıştır. Feyzullah Efendi 1708 demirbaş numaralı eserin koyu renkli 163b sayfası ve açık renkli 153b sayfası üzerinde analizler yapılmıştır. 3200-100 cm^{-1} çalışma aralığında elde edilen Raman spektrumu Şekil 7.1’de gösterilmiştir.

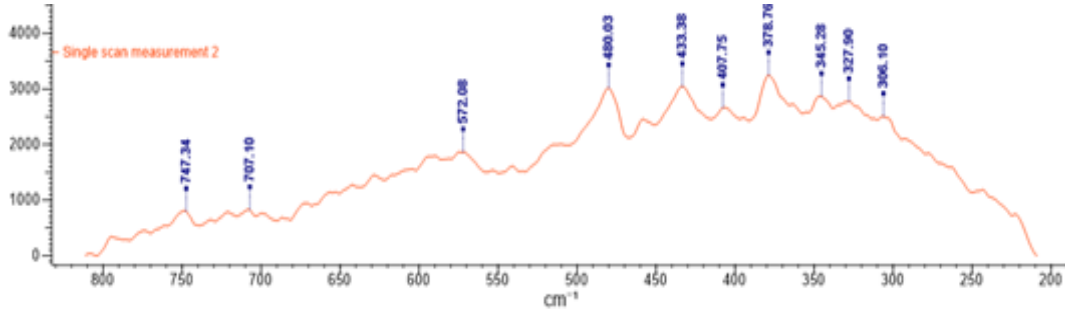


Şekil 7. 1 FE 1708 no’lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının Raman spektrumu (100-3200 cm^{-1})

Açık ve koyu ton kağıtların 100-800 cm^{-1} ve bölgesindeki farklılıklarını daha detaylı incelemek amacıyla çekilen Raman spektrumları Şekil 7.2 ve Şekil 7.3’de verilmiştir.

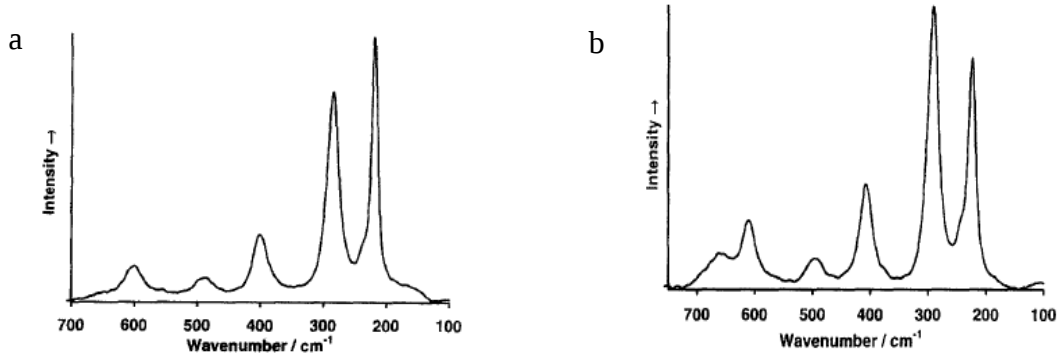


Şekil 7. 2 FE 1708 no’lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının Raman spektrumu (100-800 cm^{-1})



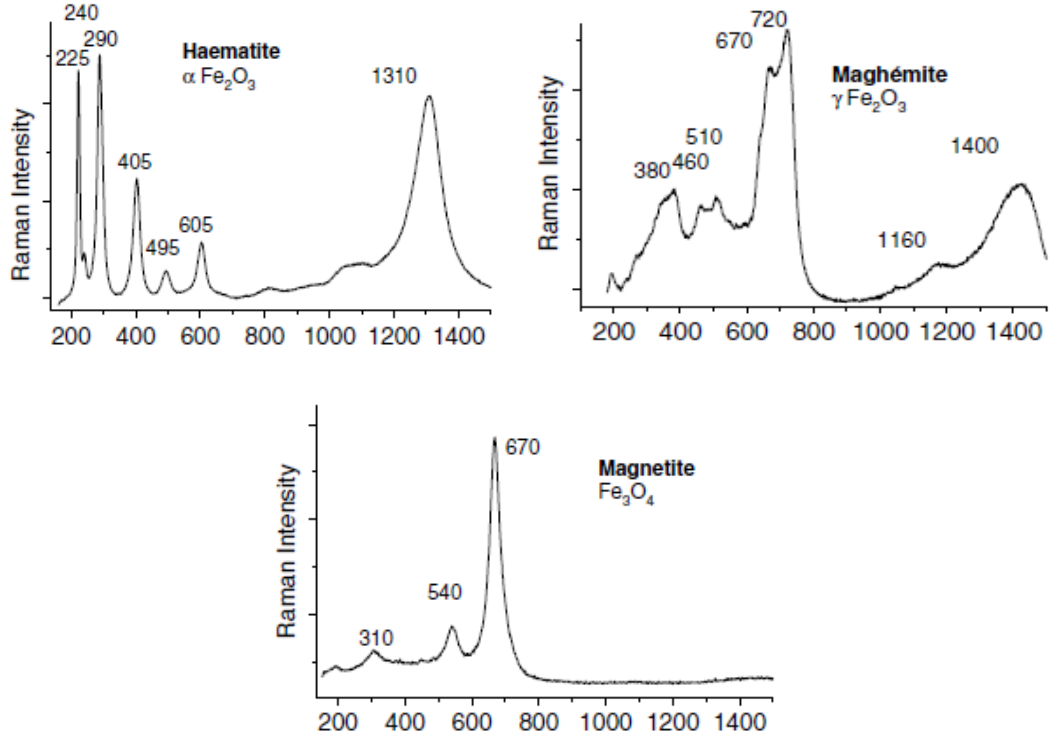
Şekil 7. 3 FE 1708 no'lu eserin koyu tondaki kağıdının Raman spektrumu (100-800 cm^{-1})

100-800 cm^{-1} bölgesi incelendiğinde 480 cm^{-1} , 433 cm^{-1} , 378 cm^{-1} 'de zayıf bantlar gözlenmiştir (Şekil 7.3). Elde edilen spektrum literatürde bulunan demir oksit ve hidroksit pigmentlerinin Raman spektrumları ile kıyaslanmıştır. Raman spektrumunda (Şekil 7.4) 220 cm^{-1} ve 286 cm^{-1} 'de çok güçlü, 402 cm^{-1} , 291 cm^{-1} ve 601 cm^{-1} 'de zayıf bantlar yer alan, Fe_2O_3 , silika ve kil içeren kırmızı ochre (red ochre) ile FE 1708 nolu eserin koyu renkli kağıdından alınan spektrum uyuşmamaktadır [273]. Sentetik yapıdaki demir oksit olan Mars red pigmentinde (Şekil 7.4) de aynı uyumsuzluk gözlenmiştir. Buradan hareketle kağıdın red ochre veya Mars red pigmentlerden biri kullanılarak renklendirilmediği düşünülmüştür.



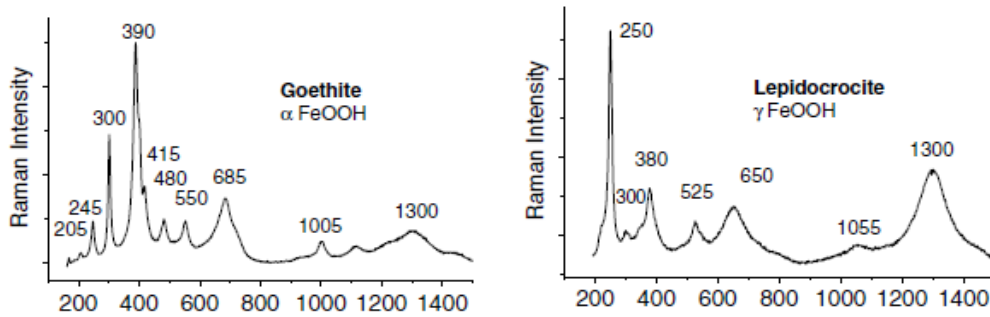
Şekil 7. 4 a)Red ochre, b)Mars red pigmenti Raman spektrumu [273]

Diğer demir oksitlerden haematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) 224 cm^{-1} , 290 cm^{-1} ve 299 cm^{-1} 'de güçlü, 408 cm^{-1} 'de orta, 243 cm^{-1} , 495 cm^{-1} ve 609 cm^{-1} 'de bant vermektedir [274]. Maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) ise 680-720 cm^{-1} 'de verdiği geniş ve güçlü pik ile tanımlanmaktadır [275]. Magnetite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) ise 670 cm^{-1} 'de güçlü bir pik vermektedir [275]. Koyu renkli sayfadan alınan Raman spektrumunda bu demir oksit pigmentlerine ait bantlara rastlanmamıştır. Haematite, magnetite ve maghemite pigmentlerine ait Raman spektrumları Şekil 7.5'de verilmiştir.



Şekil 7. 5 Heamatite, maghemite ve magnetite Raman spektrumları [275]

Demir hidroksitlerden goethite (αFeOOH) 387 cm^{-1} 'de güçlü olmak üzere 92 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 485 cm ve 552 cm^{-1} 'de Raman bandı vermektedir [274]. Goethitenin kararlı polimorfu olan lepidocrocite (γFeOOH) ise 252 cm^{-1} 'de güçlü olmak üzere 379 cm^{-1} ve 530 cm^{-1} 'de Raman bandı vermektedir [274]. Koyu renkli sayfadan alınan Raman spektrumunda bu demir hidroksit pigmentlerine ait bantlara rastlanmamıştır. Goethite ve lepidocrocite pigmentlerine ait Raman spektrumları Şekil 7.6'da verilmiştir.



Şekil 7. 6 Goethite ve lepidocrocite Raman spektrumları [275]

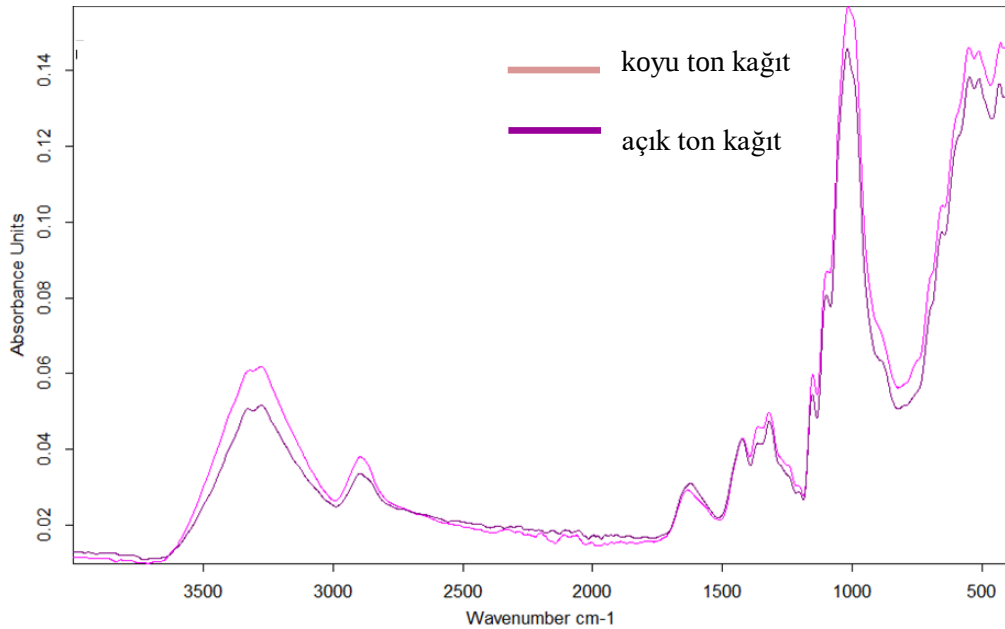
FE 1708 numaralı eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarından alınan Raman spektrumları arasındaki fark incelenmiş ve koyu tondaki kağıtta tespit edilen bantlar literatürdeki yaygın demir oksit ve demir hidroksit pigmentleri ile kıyaslanmıştır. Yapılan

incelemelerde koyu tondaki kağıttan alınan sonuçların heamatite, maghemite, magnetite, goethite veya lepidocrocite ile uyumlu olmadığı görülmüştür.

7.1.3 FTIR Spektroskopisi Sonuçları

7.1.3.1 Orta Infrared (mid-IR) Spektroskopisi Sonuçları

Millet Yazma Eser Kütüphanesi Müdürlüğü Feyzullah Efendi Koleksiyonu'na kayıtlı 1732 nolu eserde de açık tonda korozyonsuz ve koyu tonda korozyonlu sayfalarından alınan numunelerin FTIR analizleri $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında ATR ile yapılmıştır (Şekil 7.7).



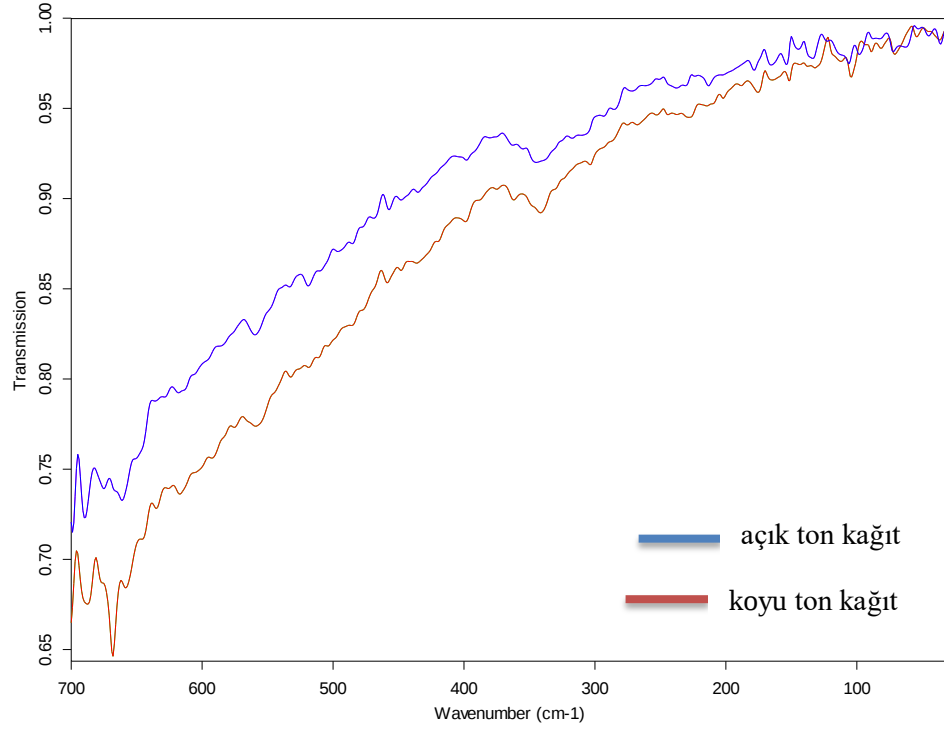
Şekil 7. 7 FE 1732 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının FTIR spektrumları ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$)

FE 1723 envanter numaralı eserin koyu tondaki sayfasından alınan FTIR spektrumunda 3340 cm^{-1} ve 3227 cm^{-1} 'de beliren pikler selülozun OH gerilme titreşimine aittir [276], [277]. 1620 cm^{-1} 'deki pik absorplanmış suyun O-H bükülme titreşimine, 1429 cm^{-1} 'deki pik ise simetrik CH_2 eğilme titreşimine aittir [278-280]. 1370 cm^{-1} CH bükülme, 1317 cm^{-1} ise C-H dalgalanma titreşimlerine atfedilmektedir [278-280]. 898 cm^{-1} 'deki pik $\beta\text{-(1}\rightarrow\text{4)-}$ glikozidik bağların C-O-C gerilimi titreşimleridir [200], [281], [282]. 1155 cm^{-1} , 1099 cm^{-1} ve 1020 cm^{-1} 'deki pikler COH/C-O-C'nin C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [278], [281], [283].

Kaydedilen spektrum selülozun karakteristik IR bantlarını içermektedir. Koyu ve açık renkli sayfalara ait spektrumlar karşılaştırıldığında, her iki spektrumun da hemen hemen aynı dalga sayısında pik verdiği görülmüştür. FE 1732 nolu eser gibi diğer eserlerden de çok sayıda numune alınmış ve incelenmiş, sonuç olarak benzer spektrumlar elde edilmiştir.

7.1.3.2 Uzak Infrared (far-IR) Spektroskopisi Sonuçları

Orta IR bölgesinde alınan ölçümler iki kağıt arasındaki farklılığa ait bilgi içermediğinden koyu ve açık renkli kağıt numuneleri uzak IR ($30-700\text{ cm}^{-1}$) aralığında tekrar incelenmiştir. Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1698 envanter numarasına kayıtlı eserin açık ve koyu tondaki sayfalarından uzak infrared bölgesinde alınan spektrumlarda bir farklılık tespit edilememiştir (Şekil 7.8).

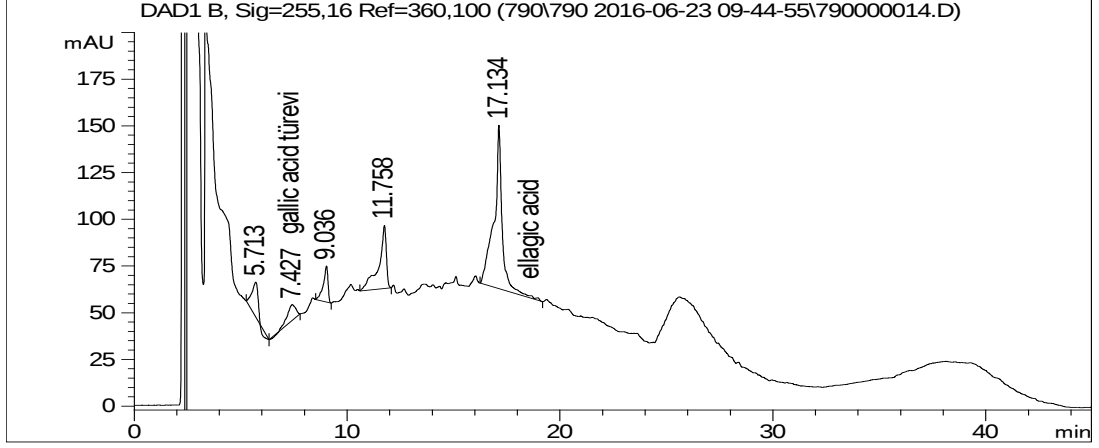


Şekil 7. 8 FE 1698 no'lu eserin açık ve koyu tondaki kağıtlarının FTIR spektrumları ($30-700\text{ cm}^{-1}$)

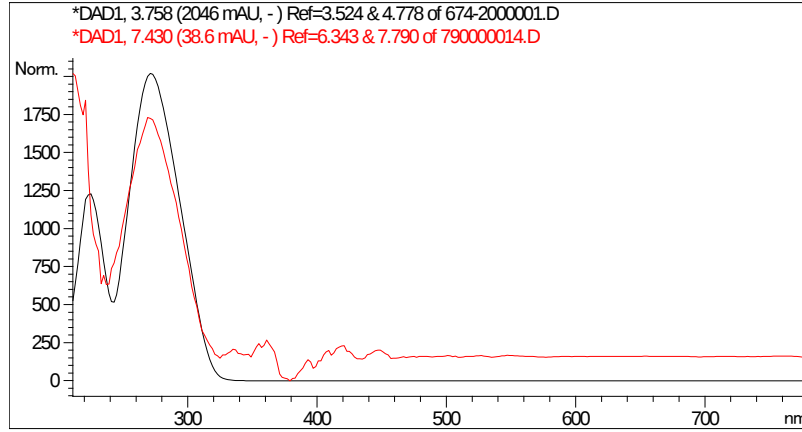
7.2 Kromatografik Analiz Sonuçları

Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1693 envanter numaralı eserin korozyona uğramış siyah mürekkebinden dökülen parçalar üzerinde yapılan HPLC analizlerinde gallik asit türevi ve elajik asit tespit edilmiştir. Bu boyarmaddelerin kaynağı olarak mazı meşesi

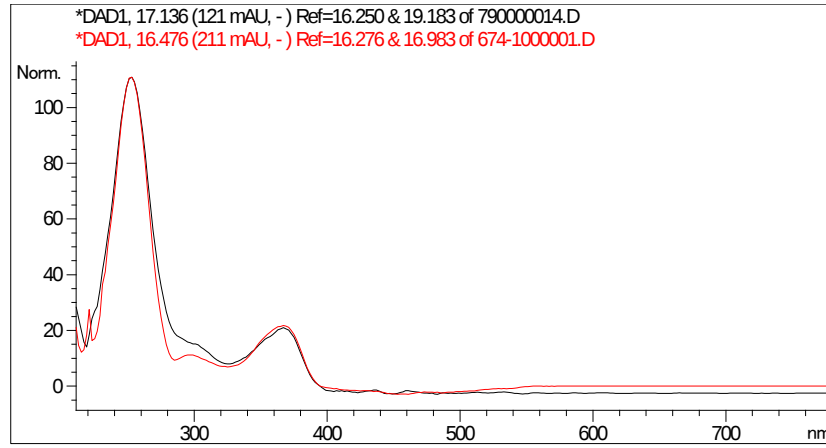
(*Quercus ithaburensis*), mazı gomalağı (*Quercus infectoria*) ya da nar kabuğu (*Punica granatum*) gösterilebilir [34]. XRF analizlerinde majör element olarak tespit edilen Fe varlığına da dayanarak siyah mürekkebin demir mazı mürekkebi olduğu düşünülmüştür. Şekil 7.9’da siyah mürekkebin kromatogramı, Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de ise spektrumlar verilmiştir.



Şekil 7. 9 FE 1693 no’lu eserin siyah mürekkebinin kromatogramı

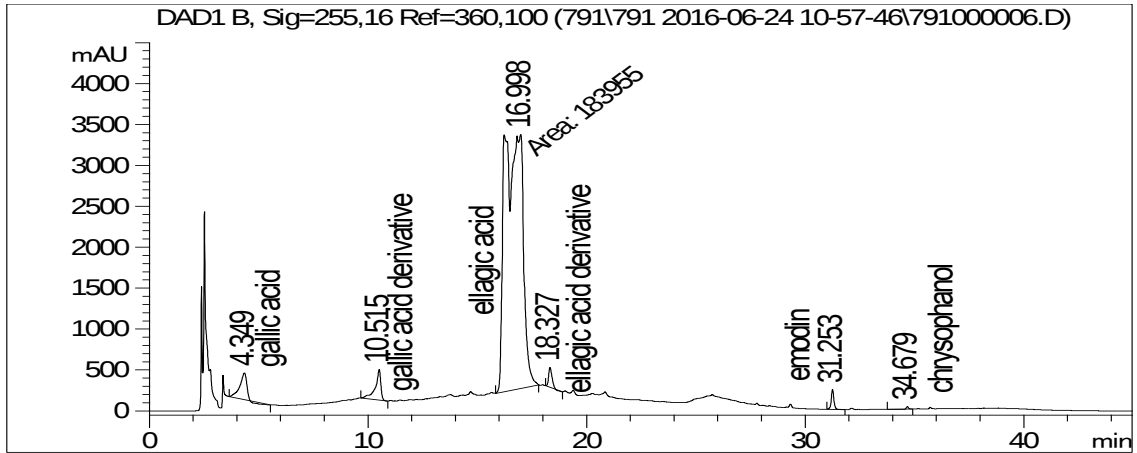


Şekil 7. 10 Alıkonma zamanı 3,758 olan spektrum (gallik asit türevi)

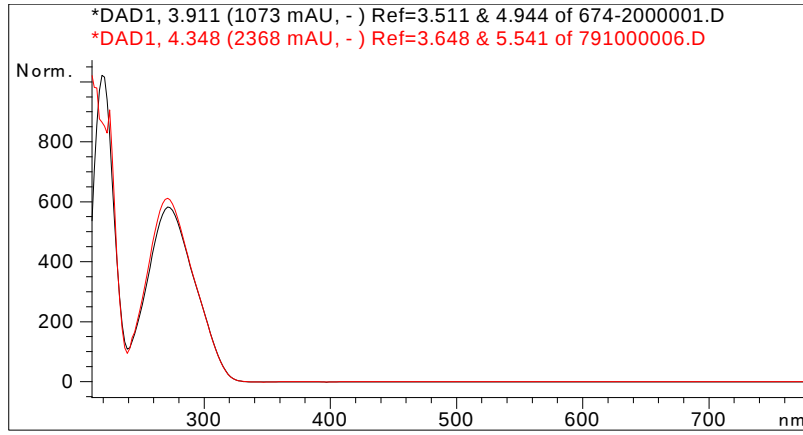


Şekil 7. 11 Alıkonma zamanı 17,136 olan spektrum (elajik asit)

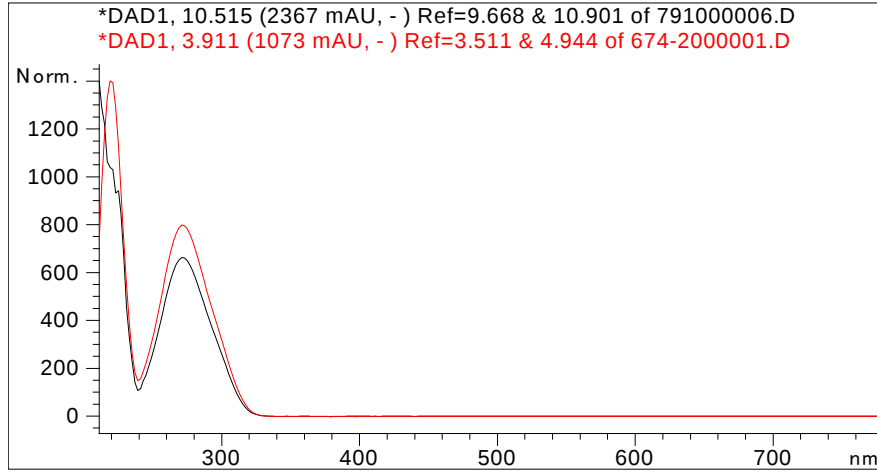
Feyzullah Efendi Koleksiyonu 1695 envanter numarasına kayıtlı eserin korozyona uğramış kağıt ve mürekkebinden alınan örnekler üzerinde gerçekleştirilen HPLC analizlerinde gallik asit ve türevi, elajik asit ve türevi ile emodin ve chrysophanol tespit edilmiştir (Şekil 7.12- Şekil 7.18). Gallik asit türevi ve elajik asit varlığının siyah mürekkepten kaynaklandığı düşünülmüştür. Emodin ve chrysophanol kaynakları olarak *Rheum* türleri gösterilmektedir [136], [137], [284]. Yazma eser kağıtlarının renklendirilmesinde bir *Rheum* türü olan ışığın kullanıldığına dair bir kayıt bulunamamıştır ancak tespit edilen moleküllere dayanarak bitkinin kağıt renklendirmede kullanılmış olma ihtimali göz önüne alınmıştır.



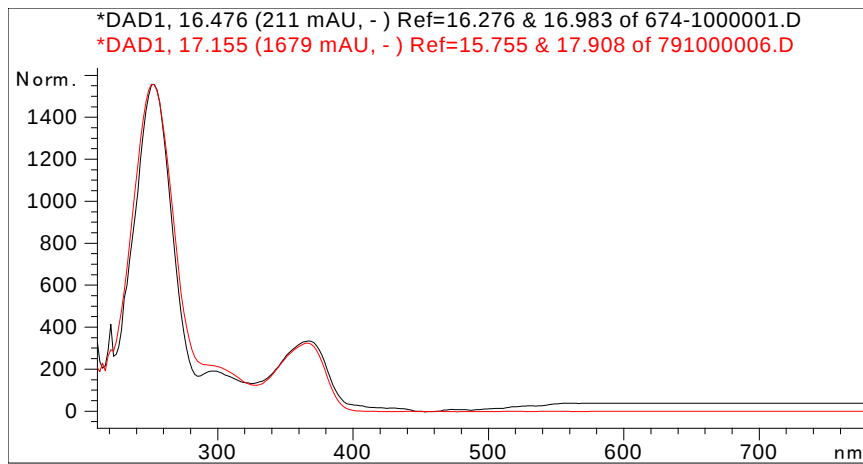
Şekil 7. 12 FE 1695 no'lu numunenin kağıt ve siyah mürekkebinin kromatogramı.



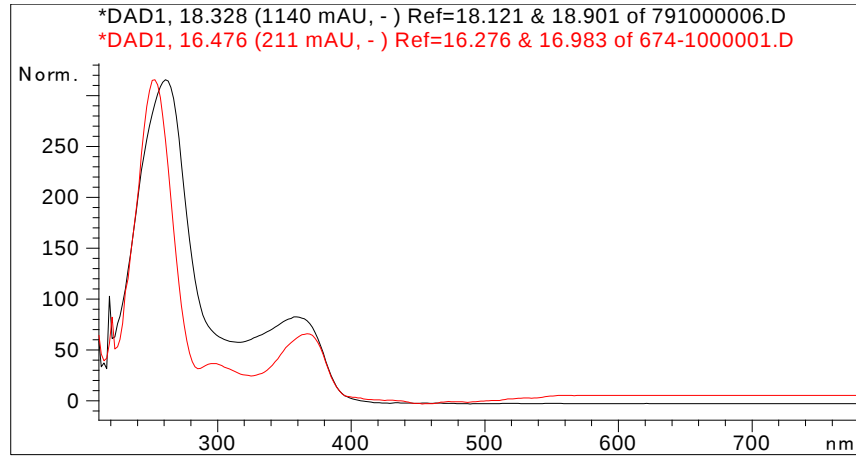
Şekil 7. 13 Alıkonma zamanı 3,911 olan spektrum (gallik asit)



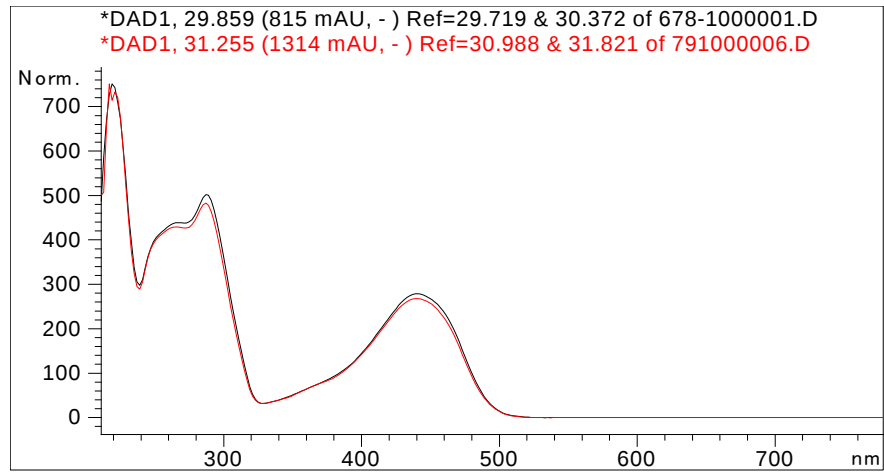
Şekil 7. 14 Alıkonma zamanı 10,515 olan spektrum (gallik asit türevi)



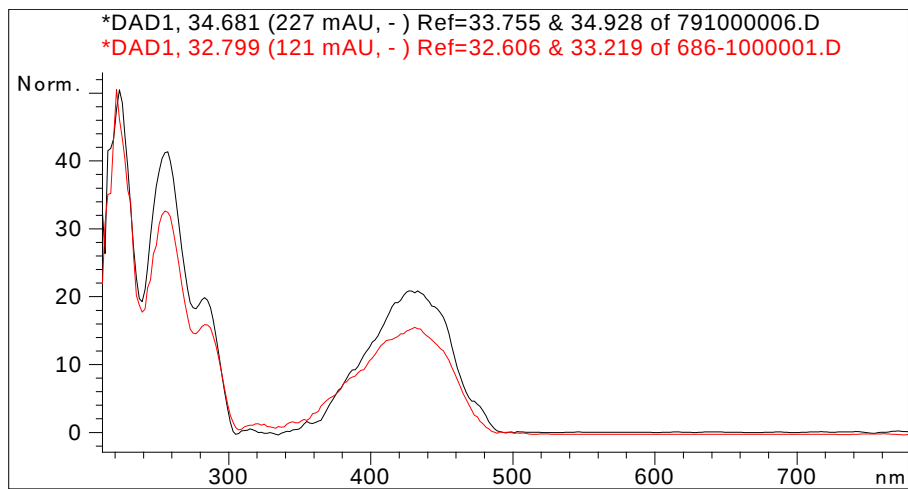
Şekil 7. 15 Alıkonma zamanı 16,476 olan spektrum (elajik asit)



Şekil 7. 16 Alıkonma zamanı 18,328 olan spektrum (elajik asit türevi)



Şekil 7. 17 Alıkonma zamanı 29,859 olan spektrum (emodin)



Şekil 7. 18 Alıkonma zamanı 34,681 olan spektrum (chrysophanol)

7.3 Kolorimetrik Analiz Sonuçları

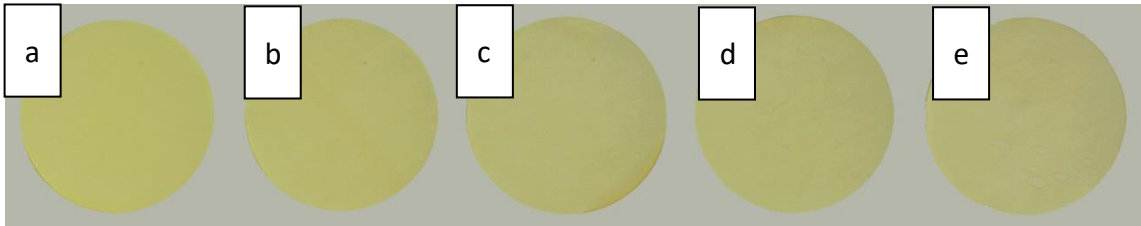
Işgın (*Rheum ribes* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* boiss), zerdeçal (*Curcuma Longa* L.), aspir (*Carthamus tinctorius* L.), koşinil (*Dactylopius Coccus* Costa) ve soğan kabuğu (*Allium cepa* L.) ile boyanmış kağıtlar ve üzerlerindeki mürekkeplerde yaşlandırma öncesi ve sonrası renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Asit giderme ve antioksidant uygulamalarının kağıt ve mürekkep üzerinde yarattığı renk değişimlerini incelemek için işlem yapılmış ve yapılmamış numuneler de incelenerek, renk değişim büyüklükleri karşılaştırılmıştır. Tüm numuneler için CIEL^{*}a^{*}b^{*} renk evreninde elde edilen değerler EK-C’de verilmiştir.

7.3.1 Aspir Boyalı Numuneler

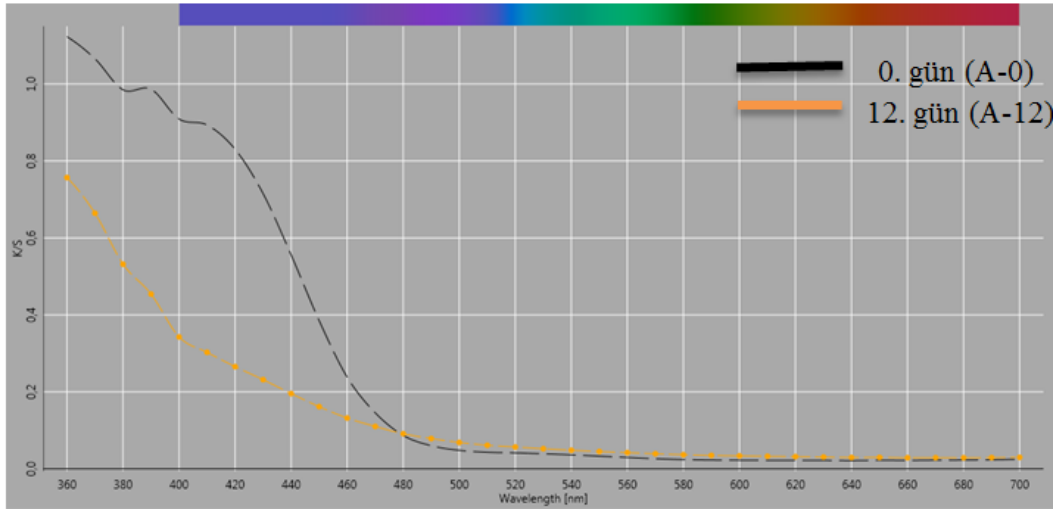
7.3.1.1 Aspir Boyalı Kağıtlar

Aspir ile boyanmış Whatman kağıtlarından hızlandırılmış yaşlanmanın 0., 2., 5., 8. ve 12. günlerinde numune alınarak renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda aspir boyalı kağıtta meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 15,06 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma sonrası L^{*} değerindeki düşüş açıklığın azaldığını göstermektedir. a^{*} değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma göstermiştir. b^{*} değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır.

Şekil 7.19’da aspir ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.20’de ise K/S grafiği verilmiştir.



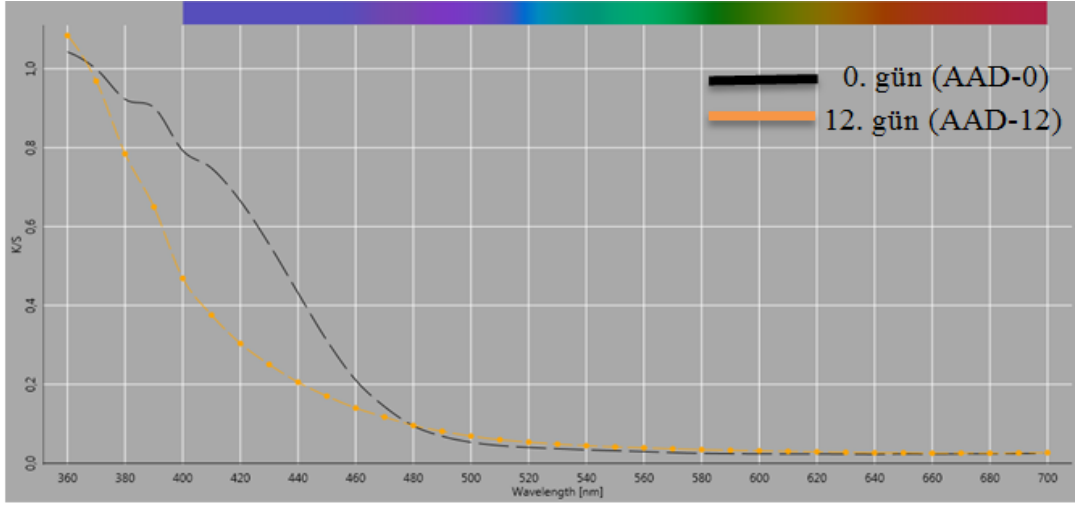
Şekil 7. 19 Aspir boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (A-0), b)2. gün (A-2) , c)5. gün (A-5), d)8. gün (A-8), e)12. gün (A-12)



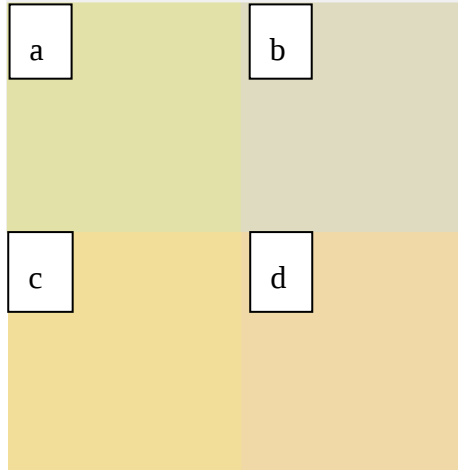
Şekil 7. 20 Aspir boyalı kağıdın K/S grafiği

Aspir ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 2,81'lik renk değişimi yaşanmıştır. Aspir ile boyanmış ve asit giderme ile antioksidant işlemleri yapılmış Whatman kağıtlarında 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 10,78 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen düşüş açıklığının azaldığı anlamına gelmektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma göstermiştir. b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Aspir ile boyanmış ve işlem yapılmamış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmış kağıtta meydana gelenden 4,28 birim daha fazladır. Boyanmış kağıt (A-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıt (AAD-12) arasındaki fark ise 3,58'dir. Çizelge 7.3'de aspir boyalı kağıtlardaki toplam renk değişimi değerleri verilmiştir.

Şekil 7.21'de aspir boyalı ve işlemli kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.22'de ise aspir ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 21 Aspir boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



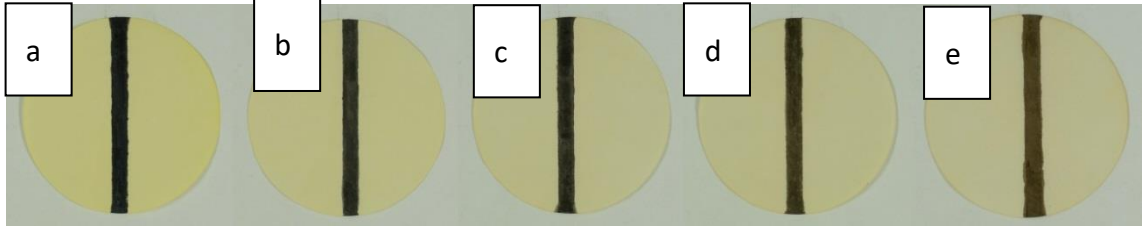
Şekil 7.22 Temsili renk gösterimi a)A-0, b)A-12, c)AAD-0, d)AAD-12

Çizelge 7. 3 Aspir boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

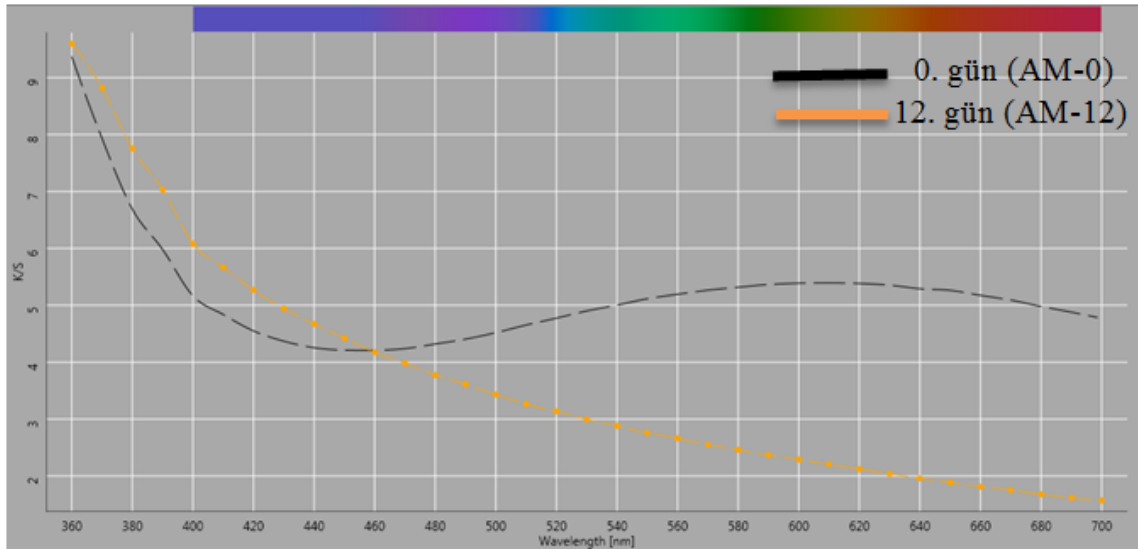
Numuneler	ΔE
(A-12) - (A-0)	15,06
(AAD-0) - (A-0)	2,81
(AAD-12) – (AAD-0)	10,78
(AAD-12) – (A-0)	3,58

7.3.1.2 Aspir Boyalı Kağıtların Mürekkebi

Aspir ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.23’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 18,25 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni yükselmiş, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.24’de ise aspir boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.

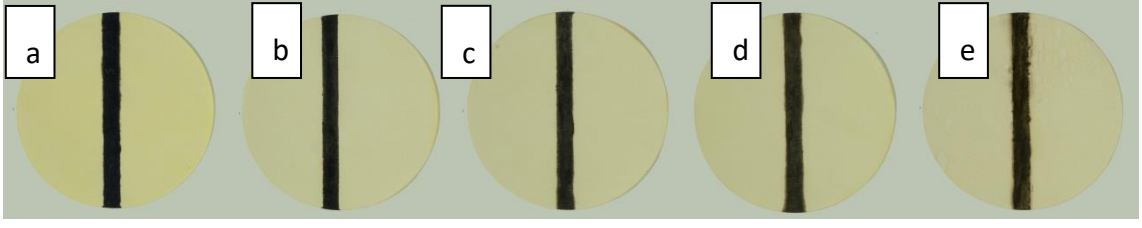


Şekil 7. 23 Aspir boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (AM-0), b)2. gün (AM-2), c)5. gün (AM-5), d)8. gün (AM-8), e)12. gün (AM-12)



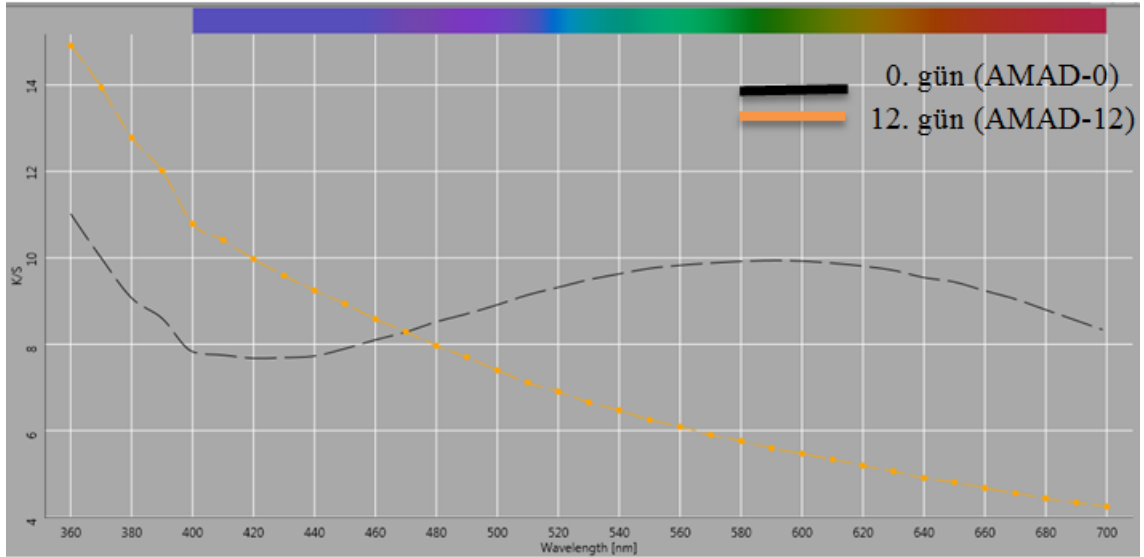
Şekil 7. 24 Aspir boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği

Aspir boyalı ve mürekkepli kağıtlar, asit giderme ve antioksidant çözeltileri uygulandıktan sonra hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır. 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonrasında meydana gelen toplam renk değişimi 13,00 olarak hesaplanmıştır. Bu süre zarfında meydana gelen renk değişimi Şekil 7.25’de verilmiştir.



Şekil 7. 25 Aspir boyalı kağıdın işlemli mürekkep görüntüleri a)0. gün (AMAD-0), b)2. gün (AMAD-2) , c)5. gün (AMAD-5), d)8. gün (AMAD-8), e)12. gün (AMAD-12)

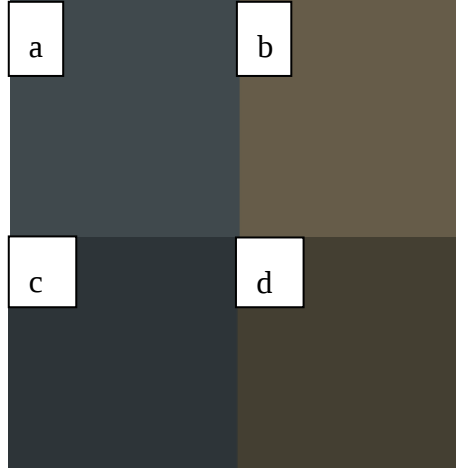
İşlem yapılmamış mürekkepte olduğu gibi asit giderme ve antioksidant işlemleri uygulanmış mürekkepte de yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni yükselmiş, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.26’de ise aspir boyalı kağıdın işlem görmüş mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



Şekil 7. 26 Aspir boyalı kağıdın işlemli mürekkebinin K/S grafiği

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değişimi 8,84’dür. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 13,00’lık, işlem görmemiş mürekkep ise 18,25’lik renk değişimi geçirmiştir. İşlem görmüş mürekkebin son L^* değeri görmemiş kıyasla daha düşüktür, yani açıklık daha az azalmıştır. Şekil 7.27’de aspir ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (AM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (AMAD-12) arasındaki fark ise 12,34’tür. Çizelge 7.4’de aspir ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değişimi değerleri verilmiştir. Mürekkep

üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kıyasla daha az renk değişimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 27 Temsili renk gösterimi a)AM-0, b)AM-12, c)AMAD-0, d)AMAD-12

Çizelge 7. 4 Aspir boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değerleri

Numuneler	ΔE
(AM-12) - (AM-0)	18,25
(AMAD-0) - (AM-0)	8,84
(AMAD-12) – (AMAD-0)	13,00
(AMAD-12) – (AM-0)	12,34

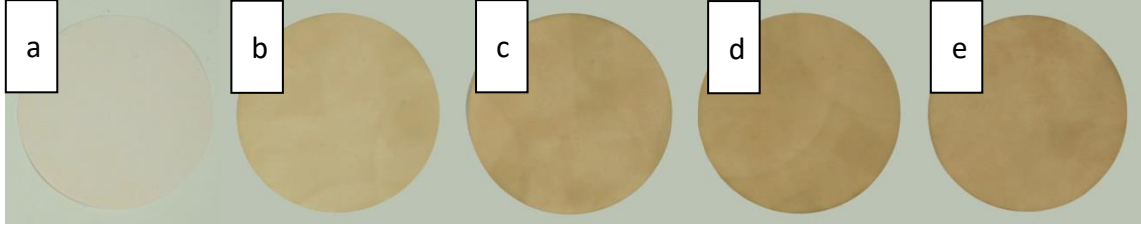
7.3.2 Işgın Boyalı Numuneler

7.3.2.1 Işgın Boyalı Kağıtlar

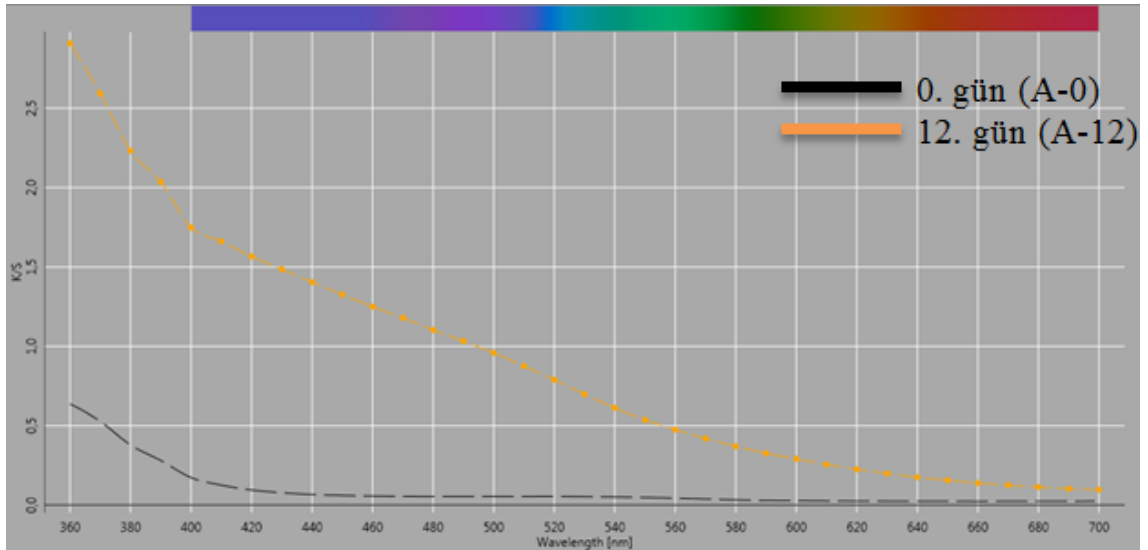
Işgın ile boyanmış Whatman kağıtlarından hızlandırılmış yaşlanmanın 0., 2., 5., 8. ve 12. günlerinde numune alınarak renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda ışgın boyalı kağıtta meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 29,21 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma sonrası L^* değerindeki düşüş

açıklığın azaldığını göstermektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri ise artarak mavilikten sarılığa kaymıştır.

Şekil 7.28’de aspir ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.29’da ise K/S grafiği verilmiştir.



Şekil 7. 28 Işgın boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (I-0), b)2. gün (I-2) , c)5. gün (I-5), d)8. gün (I-8), e)12. gün (I-12)

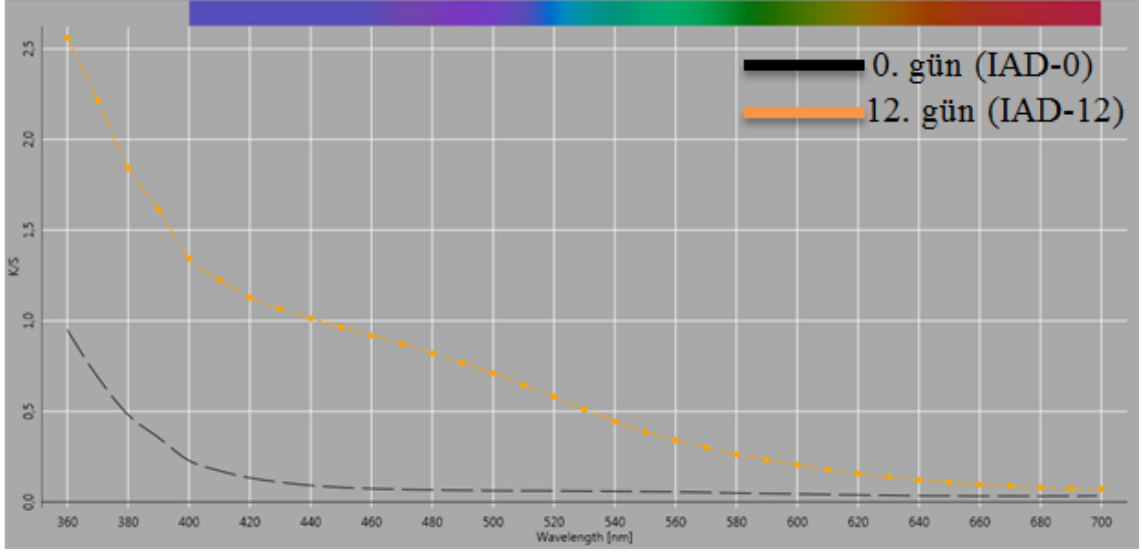


Şekil 7. 29 Işgın boyalı kağıdın K/S grafiği

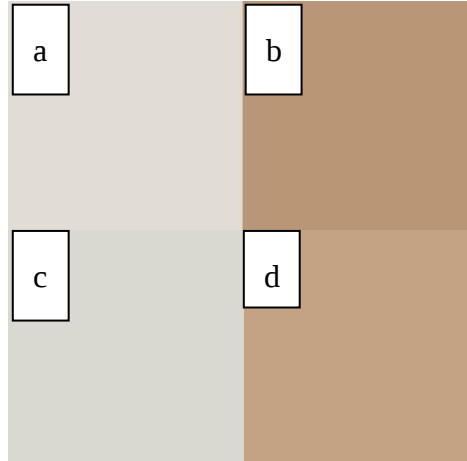
Işgın ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 2,35’lik renk değişimi yaşanmıştır. Işgın ile boyanmış ve asit giderme ile antioksidant işlemleri yapılmış Whatman kağıtlarında 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 24,66 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen düşüş açıklığın azaldığı anlamına gelmektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri de artarak mavilikten sarılığa kaymıştır.

Işgın ile boyanmış ve işlem yapılmamış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmış kağıtta meydana gelenden 4,55 birim daha fazladır. Çizelge 7.5’de de

gösterildiği gibi, asit giderme ve antioksidant uygulamalarının toplam renk değişimi işlem görememiş kıyasla daha azdır. Şekil 7.30'da ışın boyalı ve işlemlili kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.31'de ise ışın ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 30 Işın boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



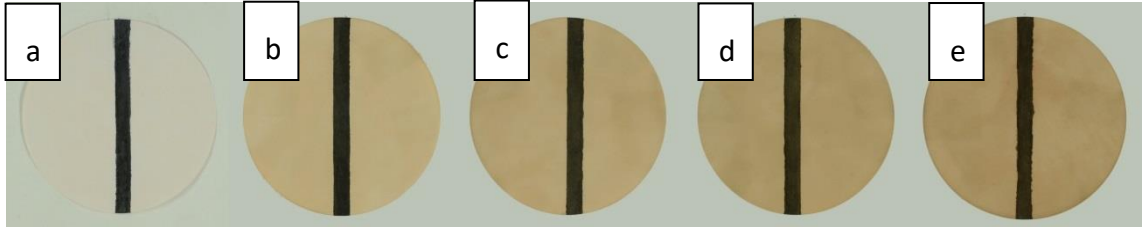
Şekil 7. 31 Temsili renk gösterimi a)I-0, b)I-12, c)IAD-0, d)IAD-12

Çizelge 7. 5 Işgın boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

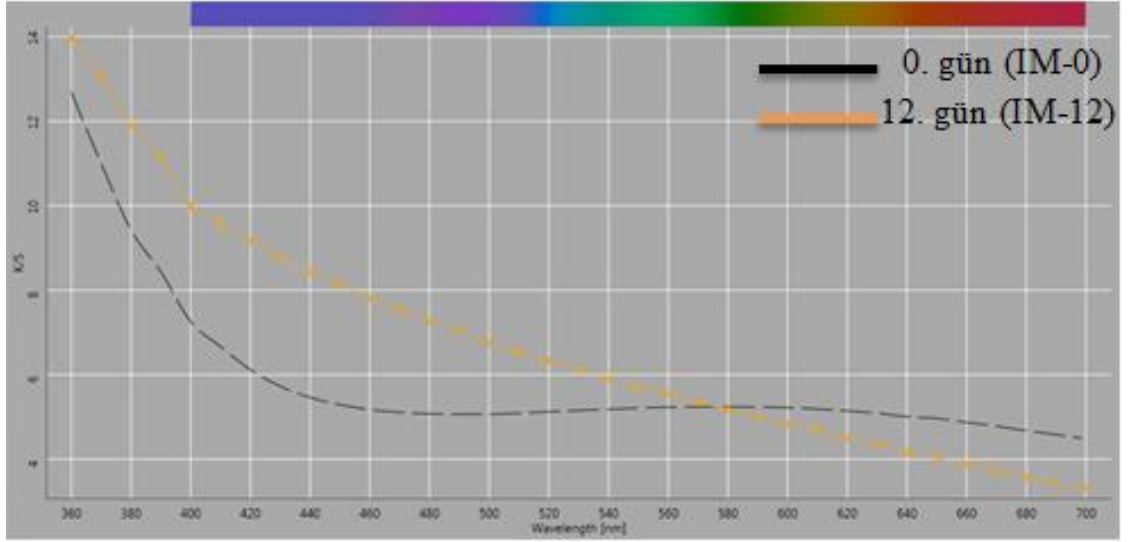
Numuneler	ΔE
(I-12) - (I-0)	29,21
(IAD-0) - (I-0)	2,35
(IAD-12) – (IAD-0)	24,66
(IAD-12) – (I-0)	25,47

7.3.2.2 Işgın Boyalı Kağıtların Mürekkebi

Işgın ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.32’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 8,25 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık azaldığı için L^* bileşeni azalmış, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.33’de ise ışgın boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



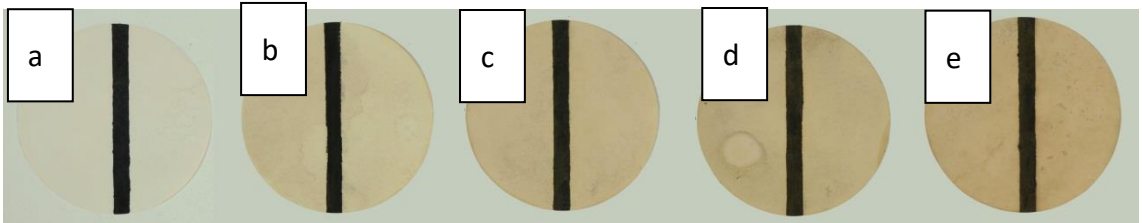
Şekil 7. 32 Işgın boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (IM-0), b)2. gün (IM-2), c)5. gün (IM-5), d)8. gün (IM-8), e)12. gün (IM-12)



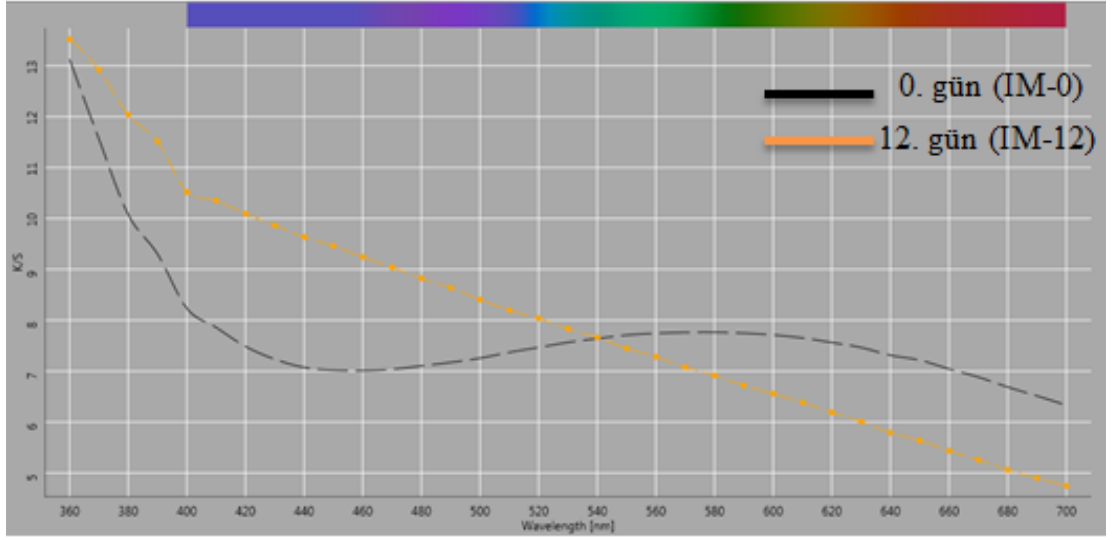
Şekil 7. 33 Işğın boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiğı

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değışimi 5,75'dir. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 7,12'lik, işlem görmemiş mürekkep ise 8,25'lik renk değışimi geçirmiştir. Bu süre zarfında meydana gelen renk değışimi Şekil 7.34'de, K/S grafiğı ise Şekil 7.35'de verilmiştir.

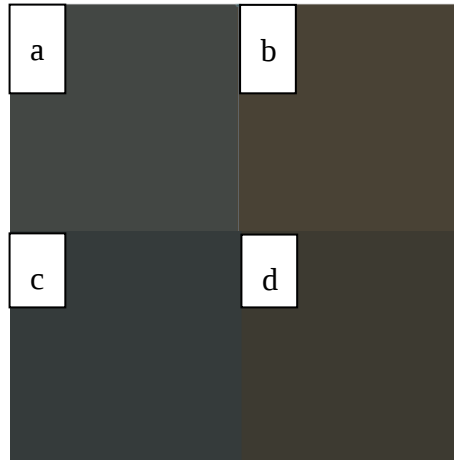
Şekil 7.36'da ışğın ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (IM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (IMAD-12) arasındaki fark ise 7,25'dir. Çizelge 7.6'da aspir ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değışimi değıerleri verilmiştir. Mürekkep üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kıyasla daha az renk değışimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 34 Işğın boyalı kağıdın işlemlı mürekkep görüntüleri a)0. gün (IMAD-0), b)2. gün (IMAD-2) , c)5. gün (IMAD-5), d)8. gün (IMAD-8), e)12. gün (IMAD-12)



Şekil 7. 35 Işğın boyalı kağıdın işlemlı mürekkebinin K/S grafiğı



Şekil 7. 36 Temsili renk gösterimi a)IM-0, b)IM-12, c)IMAD-0, d)IMAD-12

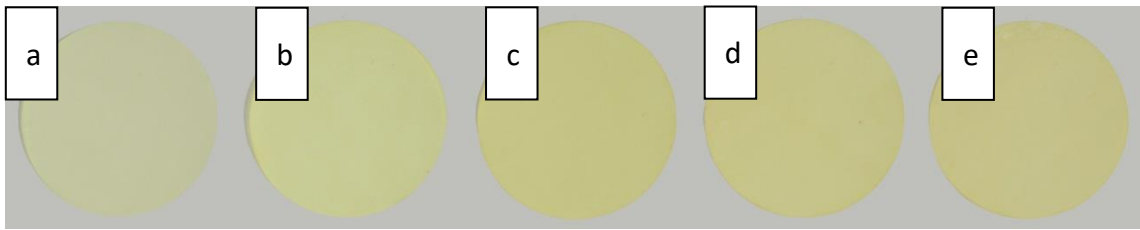
Çizelge 7. 6 Işğın boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değeri

Numuneler	ΔE
(IM-12) - (IM-0)	8,25
(IMAD-0) - (IM-0)	5,75
(IMAD-12) – (IMAD-0)	7,12
(IMAD-12) – (IM-0)	7,25

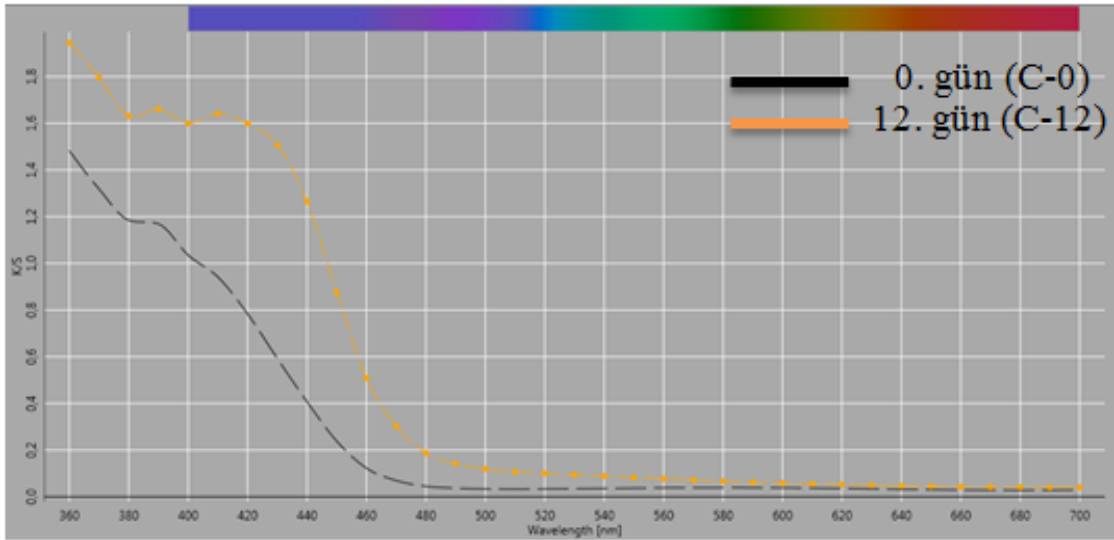
7.3.3 Cehri Boyalı Numuneler

7.3.3.1 Cehri Boyalı Kağıtlar

Cehri ile boyanmış Whatman kağıtlarında 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 14,82 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile kağıdın L^* değerindeki düşüş açıklığının azaldığını göstermektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri de artarak mavilikten sarılığa kaymıştır. Şekil 7.37’de cehri ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.38’de ise K/S grafiği verilmiştir.



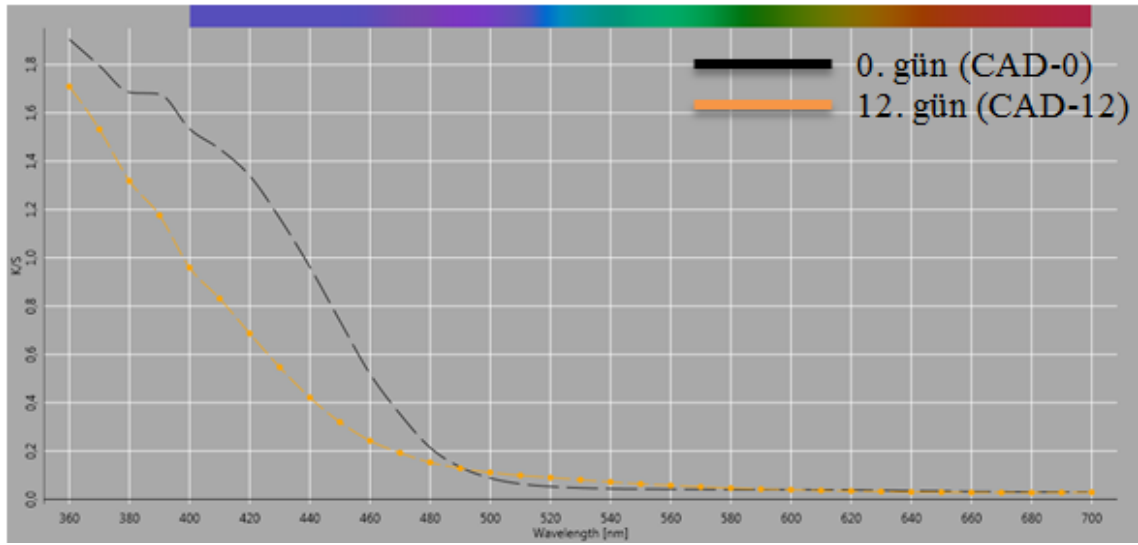
Şekil 7. 37 Cehri boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (C-0), b)2. gün (C-2) , c)5. gün (C-5), d)8. gün (C-8), e)12. gün (C-12)



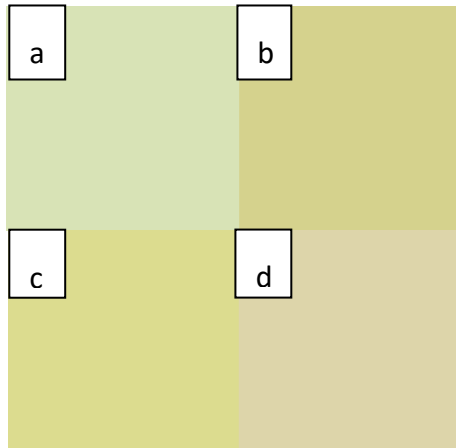
Şekil 7. 38 Cehri boyalı kağıdın K/S grafiği

Cehri ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 16,77’lik renk değişimi yaşanmıştır. Bu kağıtlarda 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 14,82 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen düşüş açıklığının azaldığı

anlamına gelmektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Cehri ile boyanmış ve işlem yapılmamış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmış kağıtta meydana gelenden 2,01 daha fazladır. Çizelge 7.7’de de gösterildiği gibi, asit giderme ve antioksidant uygulamalarının toplam renk değişimi işlem görememiş kıyasla daha azdır. Şekil 7.39’da cehri boyalı ve işlemlenmiş kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.40’de ise cehri ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 39 Cehri boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



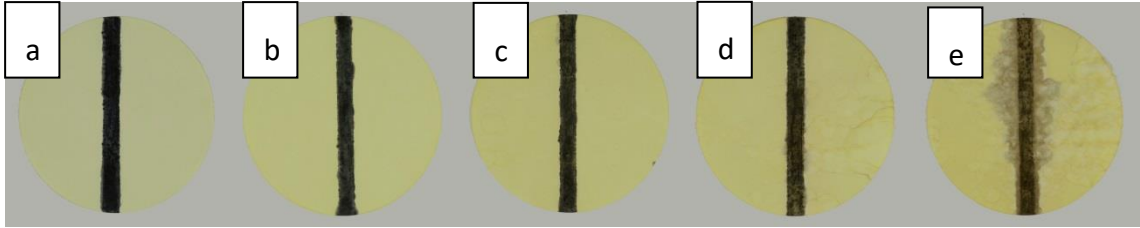
Şekil 7. 40 Temsili renk gösterimi a)C-0, b)C-12, c)CAD-0, d)CAD-12

Çizelge 7. 7 Cehri boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

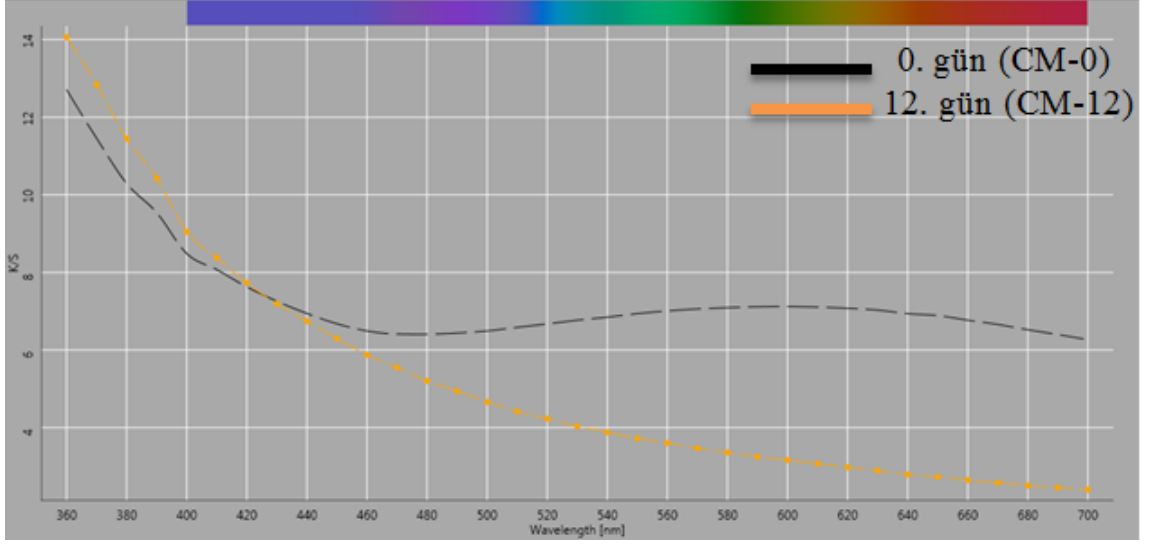
Numuneler	ΔE
(C-12) - (C-0)	14,82
(CAD-0) - (C-0)	16,77
(CAD-12) – (CAD-0)	16,83
(CAD-12) – (C-0)	8,35

7.3.3.2 Cehri Boyalı Kağıtların Mürekkebi

Cehri ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.41’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 15,61 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni artmış, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.41’de cehri boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



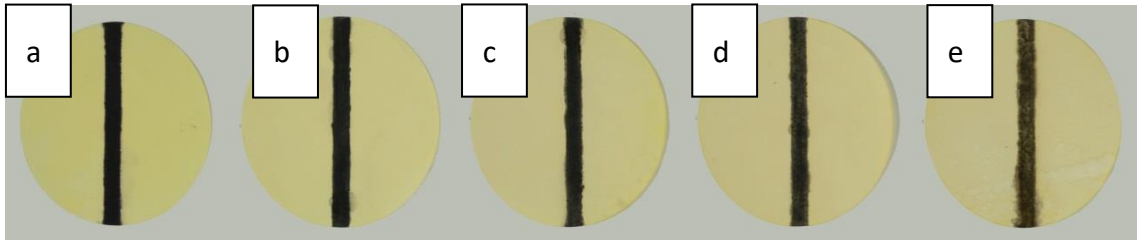
Şekil 7. 41 Cehri boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (CM-0), b)2. gün (CM-2), c)5. gün (CM-5), d)8. gün (CM-8), e)12. gün (CM-12)



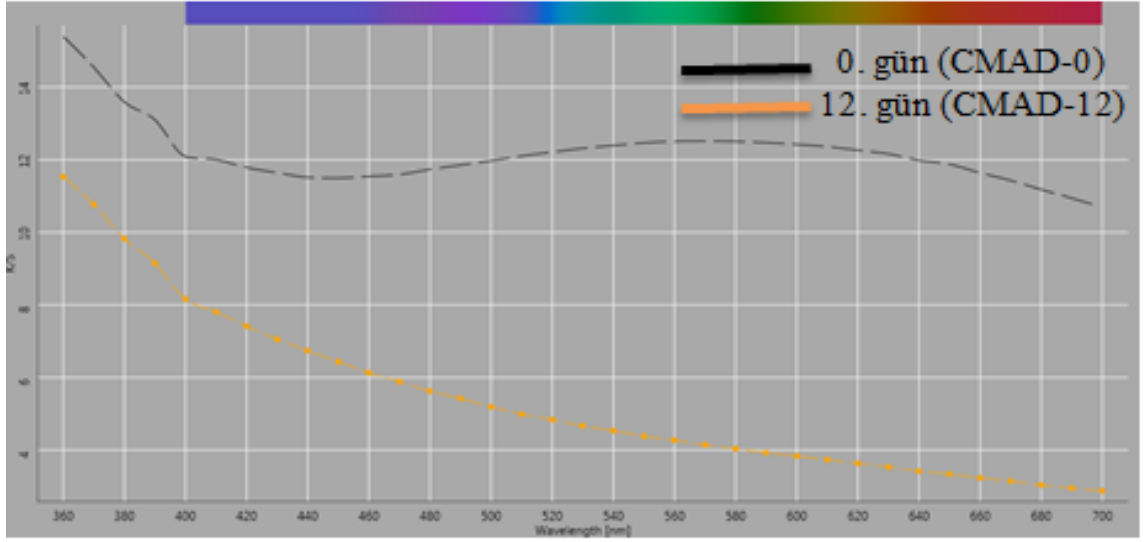
Şekil 7. 42 Cehri boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değişimi 7,62'dir. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 17,15'lik, işlem görmemiş mürekkep ise 15,61'lik renk değişimi geçirmiştir. Bu süre zarfında meydana gelen renk değişimi Şekil 7.43'de, K/S grafiği ise Şekil 7.44'de verilmiştir.

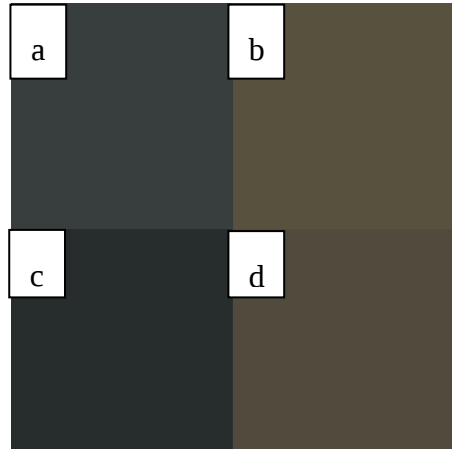
Şekil 7.45'de cehri ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (CM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (CMAD-12) arasındaki fark 11,60'dır. Çizelge 7.8'de cehri ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değişimi değerleri verilmiştir. Mürekkep üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kıyasla daha fazla renk değişimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 43 Cehri boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (CMAD-0), b)2. gün (CMAD-2) , c)5. gün (CMAD-5), d)8. gün (CMAD-8), e)12. gün (CMAD-12)



Şekil 7. 44 Cehri boyalı kağıdın işlemlı mürekkebinin K/S grafiği



Şekil 7. 45 Temsili renk gösterimi a)CM-0, b)CM-12, c)CMAD-0, d)CMAD-12

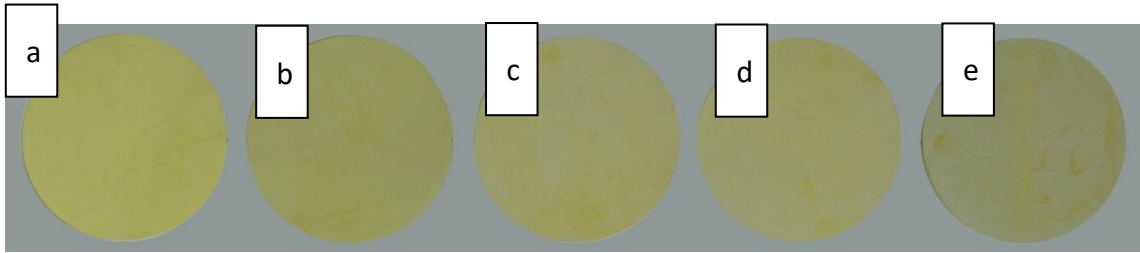
Çizelge 7. 8 Cehri boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değeri

Numuneler	ΔE
(CM-12) - (CM-0)	15,61
(CMAD-0) - (CM-0)	7,62
(CMAD-12) – (CMAD-0)	17,15
(CMAD-12) – (CM-0)	11,60

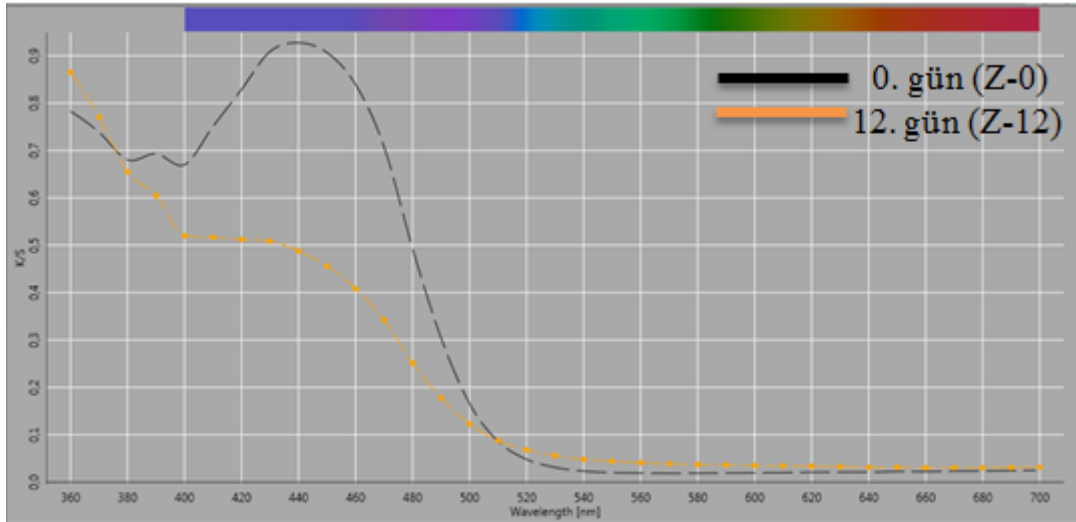
7.3.4 Zerdeçal Boyalı Numuneler

7.3.4.1 Zerdeçal Boyalı Kağıtlar

Zerdeçal ile boyanmış Whatman kağıtlarında 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 15,79 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile kağıdın L^* değerinde meydana gelen düşüş açıklığının azaldığını göstermektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Şekil 7.46'da zerdeçal ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.47'de ise K/S grafiği verilmiştir.



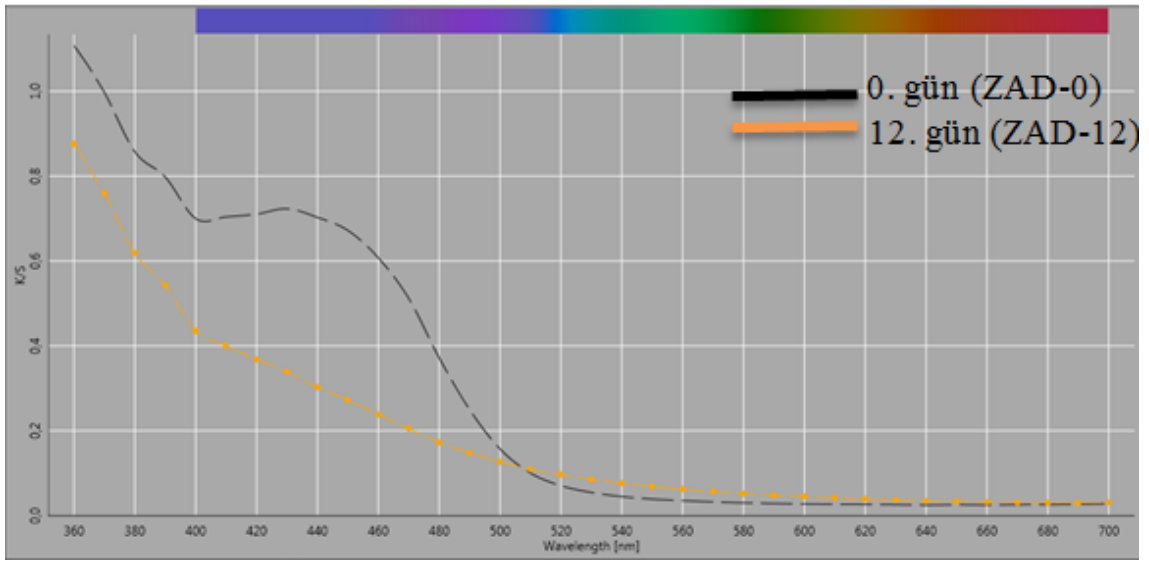
Şekil 7. 46 Zerdeçal boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (Z-0), b)2. gün (Z-2) , c)5. gün (Z-5), d)8. gün (Z-8), e)12. gün (Z-12)



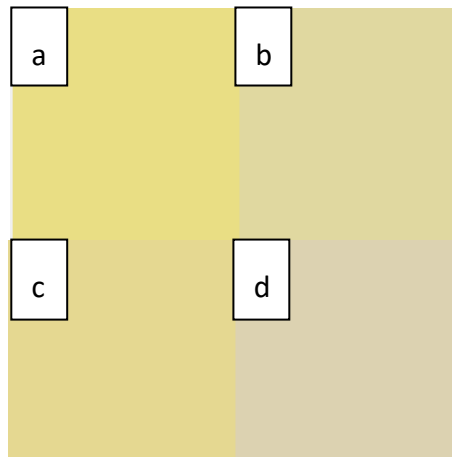
Şekil 7. 47 Zerdeçal boyalı kağıdın K/S grafiği

Zerdeçal ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 8,96'lık renk değişimi yaşanmıştır. Bu kağıtlarda 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 18,77 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen düşüş açıklığının azaldığı

anlamına gelmektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızıya doğru kayma gösterirken b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Zerdeçal ile boyanmış ve işlem yapılmış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmamış kağıtta meydana gelenden 2,98 birim daha fazladır. Çizelge 7.9’da zerdeçal ile boyanmış kağıdın toplam renk değişimleri verilmiştir. Şekil 7.48’de zerdeçal boyalı ve işlemlenmiş kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.49’da ise zerdeçal ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 48 Zerdeçal boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



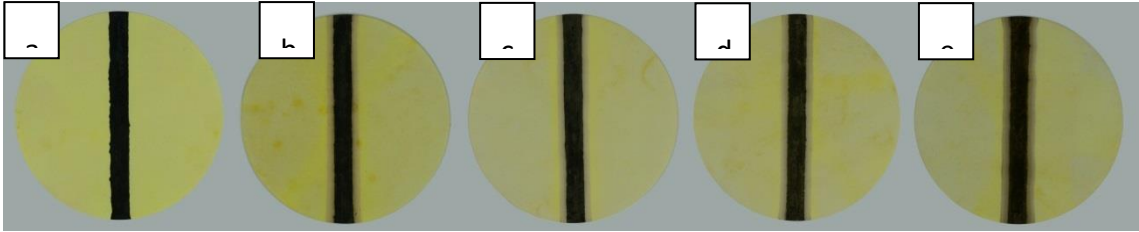
Şekil 7.49 Temsili renk gösterimi a)Z-0, b)Z-12, c)ZAD-0, d)ZAD-12

Çizelge 7. 9 Zerdeçal boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

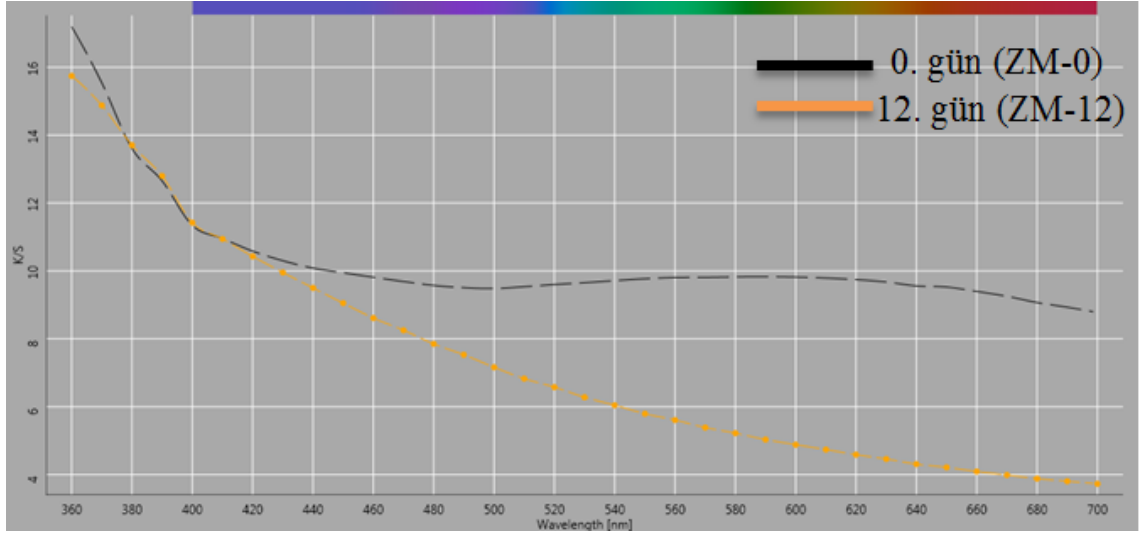
Numuneler	ΔE
(Z-12) - (Z-0)	15,79
(ZAD-0) - (Z-0)	8,96
(ZAD-12) – (ZAD-0)	18,77
(ZAD-12) – (Z-0)	27,67

7.3.4.2 Zerdeçal Boyalı Kağıtların Mürekkebi

Zerdeçal ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.50’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 12,12 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni artmış, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.51’de zerdeçal boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



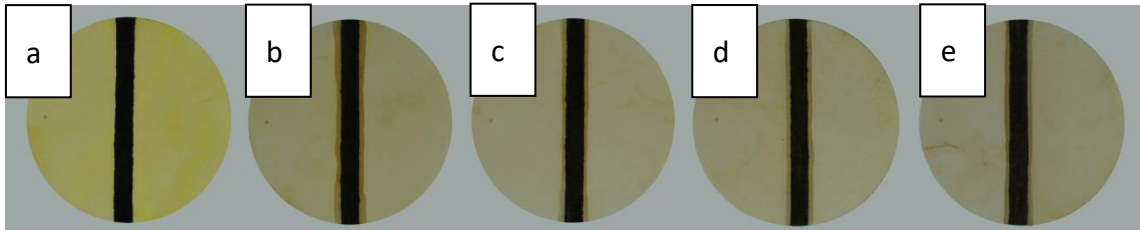
Şekil 7. 50 Zerdeçal boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (ZM-0), b)2. gün (ZM-2),c)5. gün (ZM-5), d)8. gün (ZM-8), e)12. gün (ZM-12)



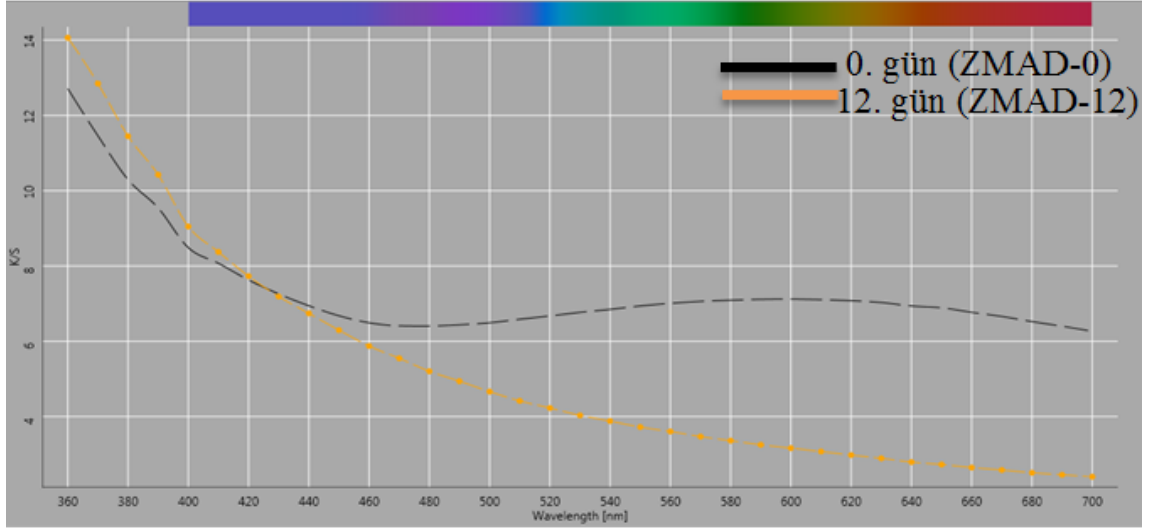
Şekil 7. 51 Zerdeçal boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değişimi 1,28'dir. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 11,96'lık, işlem görmemiş mürekkep ise 12,12'lik renk değişimi geçirmiştir. Bu süre zarfında meydana gelen renk değişimi Şekil 7.52'de, K/S grafiği ise Şekil 7.53'de verilmiştir.

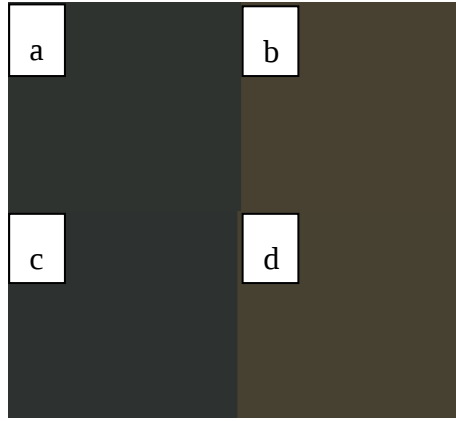
Şekil 7.54'de zerdeçal ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (ZM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (ZMAD-12) arasındaki fark 11,25'dir. Çizelge 7.10'da zerdeçal ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değişimi değerleri verilmiştir. Mürekkep üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kıyasla daha az renk değişimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 52 Zerdeçal boyalı kağıdın işlemli mürekkep görüntüleri a)0. gün (ZMAD-0), b)2. gün (ZMAD-2) , c)5. gün (ZMAD-5), d)8. gün (ZMAD-8), e)12. gün (ZMAD-12)



Şekil 7. 53 Zerdeçal boyalı kağıdın işlemlı mürekkebinin K/S grafiğı



Şekil 7. 54 Temsili renk gösterimi a)ZM-0, b)ZM-12, c)ZMAD-0, d)ZMAD-12

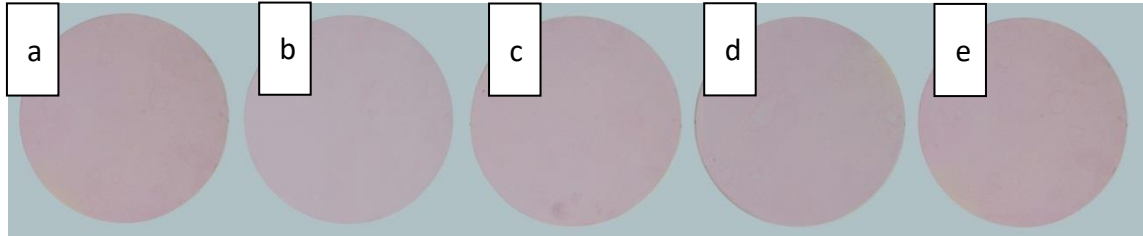
Çizelge 7. 10 Zerdeçal boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değeri

Numuneler	ΔE
(ZM-12) - (ZM-0)	12,12
(ZMAD-0) - (ZM-0)	1,28
(ZMAD-12) – (ZMAD-0)	11,96
(ZMAD-12) – (ZM-0)	11,25

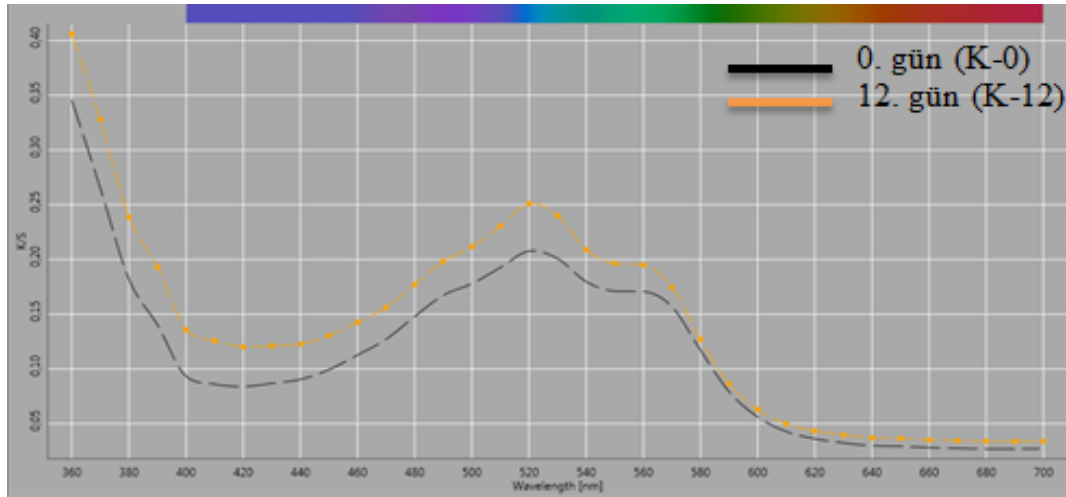
7.3.5 Kırmızı Boyalı Numuneler

7.3.5.1 Kırmızı Boyalı Kağıtlar

Kırmızı ile boyanmış Whatman kağıtlarında 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 1,96 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile kağıdın L^* değerinde meydana gelen düşüş açıklığın azaldığını göstermektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru hafif kayma gösterirken b^* değeri de artarak mavilikten sarılığa kaymıştır. Şekil 7.55’de kırmızı ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.56’da ise K/S grafiği verilmiştir.



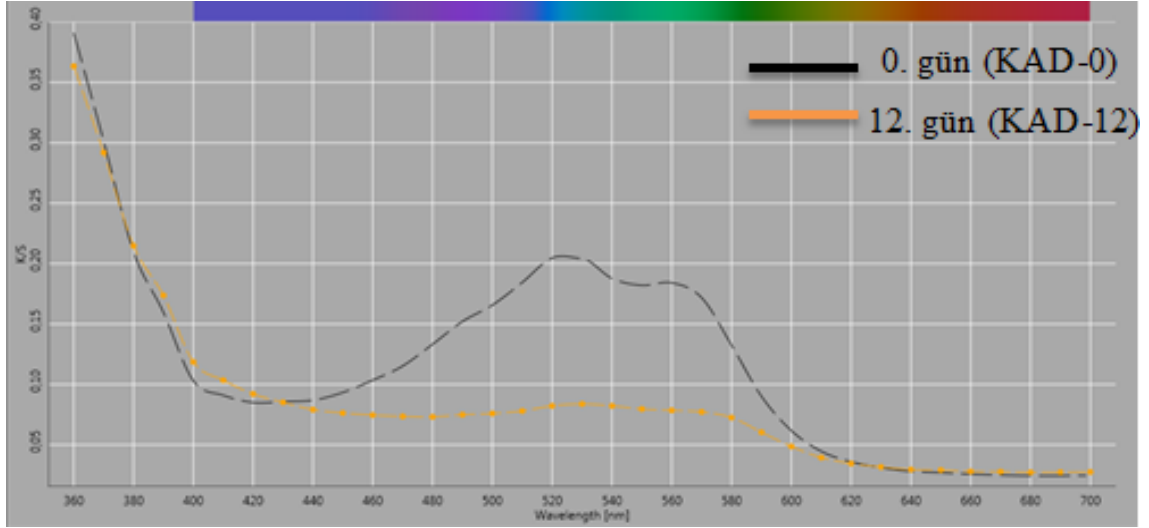
Şekil 7. 55 Kırmızı boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (K-0), b)2. gün (K-2), c)5. gün (K-5), d)8. gün (K-8), e)12. gün (K-12)



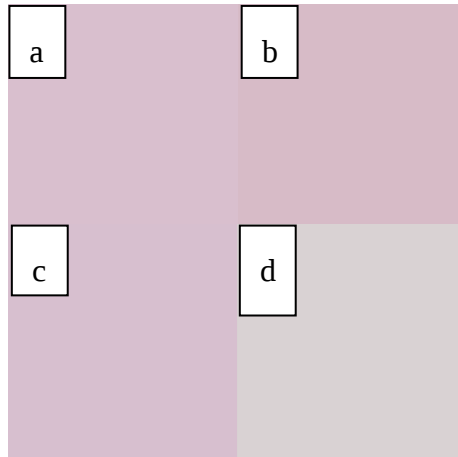
Şekil 7. 56 Kırmızı boyalı kağıdın K/S grafiği

Kırmızı ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 1,15’lik renk değişimi yaşanmıştır. Bu kağıtlarda 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 11,53 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen yükselme açıklığın arttığı

anlamına gelmektedir. a^* değeri azalarak kırmızılıktan yeşilliğe, b^* değeri ise artarak mavilikten sarılığa kaymıştır. Kırmızı ile boyanmış ve işlem yapılmış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmamış kağıtta meydana gelenden 9,57 daha fazladır. Çizelge 7.11’de kırmızı ile boyanmış kağıdın toplam renk değişimleri verilmiştir. Şekil 7.57’de kırmızı boyalı ve işlemli kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.58’de ise kırmızı ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 57 Kırmızı boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



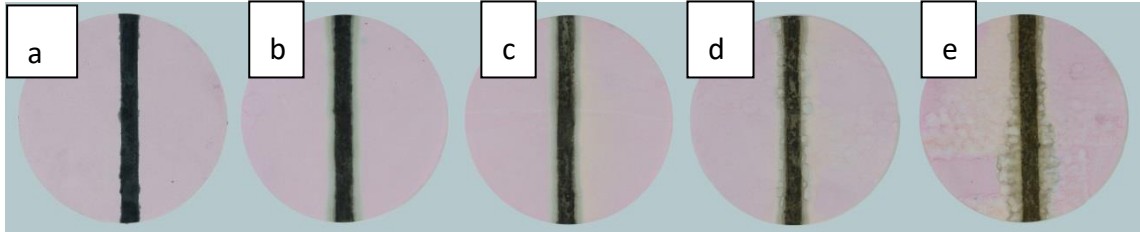
Şekil 7. 58 Temsili renk gösterimi a)K-0, b)K-12, c)KAD-0, d)KAD-12

Çizelge 7. 11 Kırmızı boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

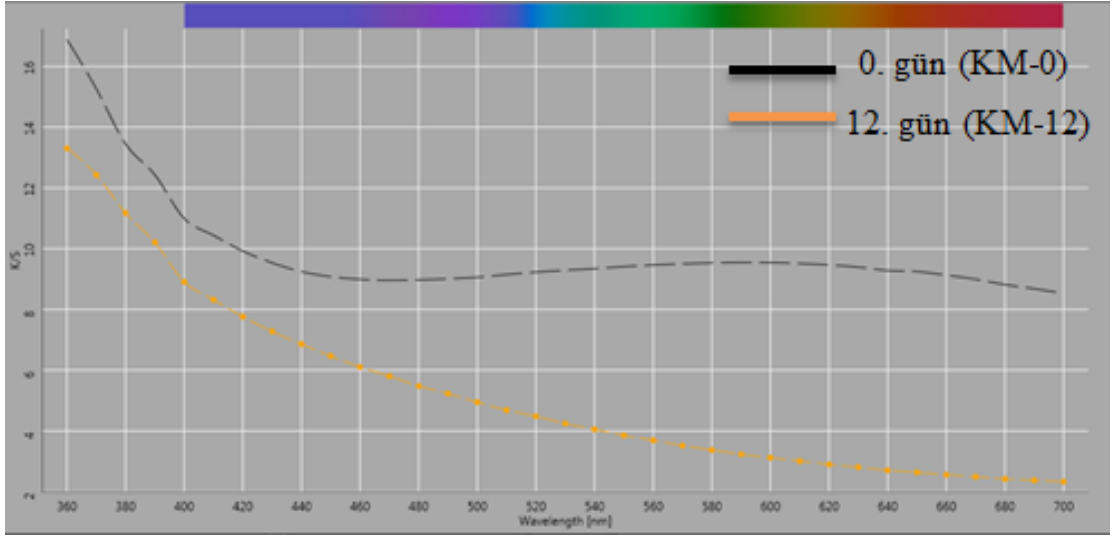
Numuneler	ΔE
(K-12) - (K-0)	1,96
(KAD-0) - (K-0)	1,15
(KAD-12) – (KAD-0)	11,53
(KAD-12) – (K-0)	11,09

7.3.5.2 Kırmızı Boyalı Kağıtların Mürekkebi

Kırmızı ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.59’da gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 18,23 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni artmış, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.60’da kırmızı boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



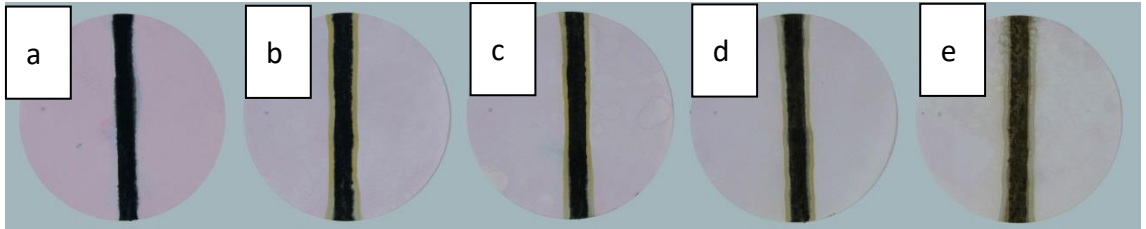
Şekil 7. 59 Kırmızı boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (KM-0), b)2. gün (KM-2),c)5. gün (KM-5), d)8. gün (KM-8), e)12. gün (KM-12)



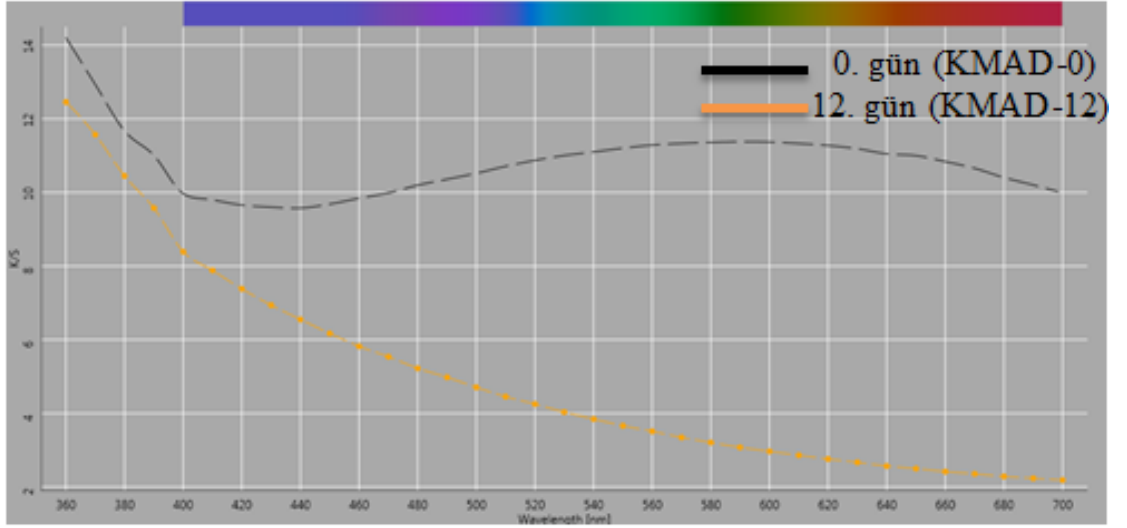
Şekil 7. 60 Kırmızı boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değişimi 3,06'dır. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 21,63'lük, işlem görmemiş mürekkep ise 18,23'lük renk değişimi geçirmiştir. Bu süre zarfında meydana gelen renk değişimi Şekil 7.61'de, K/S grafiği ise Şekil 7.62'de verilmiştir.

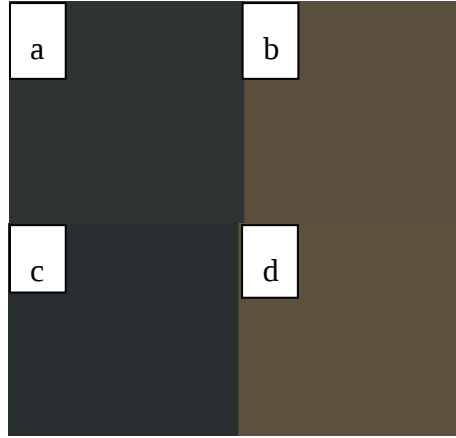
Şekil 7.63'de kırmızı ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (KM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (KMAD-12) arasındaki fark 16,88'dir. Çizelge 7.12'de kırmızı ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değişimi değerleri verilmiştir. Mürekkep üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kiyasla daha fazla renk değişimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 61 Kırmızı boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (KMAD-0), b)2. gün (KMAD-2) , c)5. gün (KMAD-5), d)8. gün (KMAD-8), e)12. gün (KMAD-12)



Şekil 7. 62 Kırmızı boyalı kağıdın işlemlı mürekkebinin K/S grafiği



Şekil 7. 63 Temsili renk gösterimi a)KM-0, b)KM-12, c)KMAD-0, d)KMAD-12

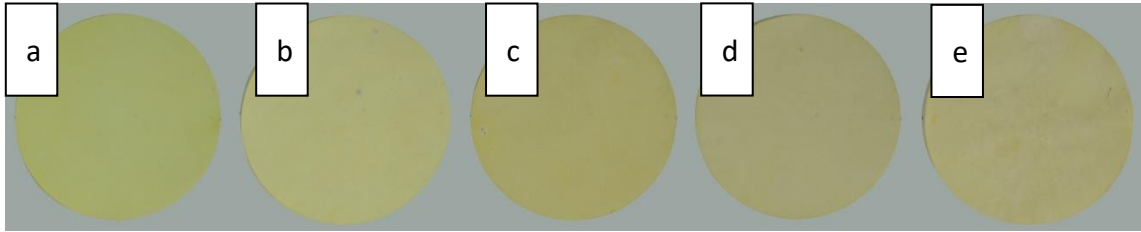
Çizelge 7. 12 Kırmızı boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değeri

Numuneler	ΔE
(KM-12) - (KM-0)	18,23
(KMAD-0) - (KM-0)	3,06
(KMAD-12) – (KMAD-0)	21,63
(KMAD-12) – (KM-0)	16,88

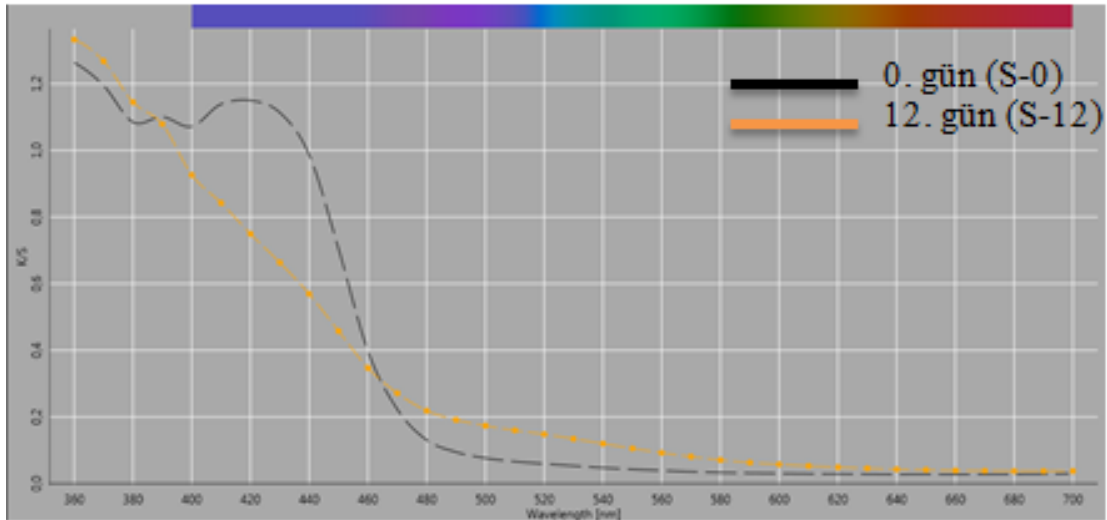
7.3.6 Soğan Kabuğu Boyalı Numuneler

7.3.6.1 Soğan Kabuğu Boyalı Kağıtlar

Soğan kabuğu ile boyanmış Whatman kağıtlarında 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 14,97 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile kağıdın L^* değerinde meydana gelen düşüş açıklığının azaldığını göstermektedir. a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru kayma gösterirken b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Şekil 7.64’de soğan kabuğu ile boyanmış kağıdın hızlandırılmış yaşlandırma süresince geçirdiği renk değişimi, Şekil 7.65’de ise K/S grafiği verilmiştir.



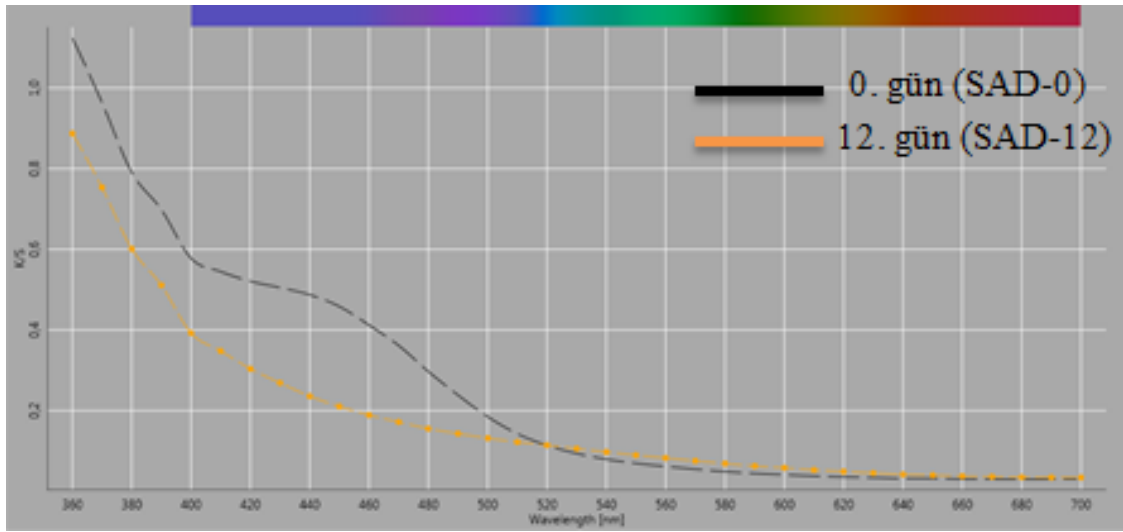
Şekil 7. 64 Soğan kabuğu boyalı işlemsiz kağıt görüntüleri a)0. gün (K-0), b)2. gün (K-2) , c)5. gün (K-5), d)8. gün (K-8), e)12. gün (K-12)



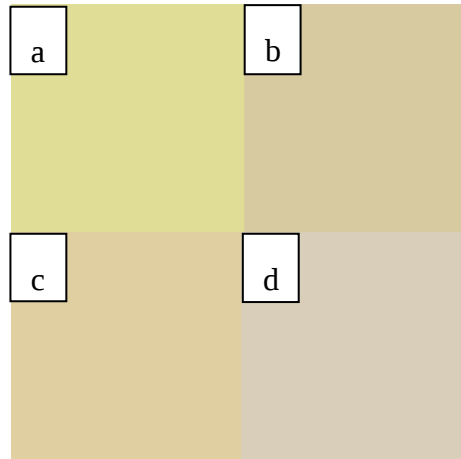
Şekil 7. 65 Soğan kabuğu boyalı kağıdın K/S grafiği

Soğan kabuğu ile boyananan kağıda asit giderme ve antioksidant uygulamaları yapıldıktan sonra toplam 12,41’lik renk değişimi yaşanmıştır. Bu kağıtlarda 12 gün hızlandırılmış yaşlandırma sonucunda gözlenen toplam renk değişimi (ΔE) 13,48 olarak

hesaplanmıştır. Yaşlanma ile L^* bileşeninde meydana gelen hafif düşüş açıklığın azaldığı anlamına gelmektedir. a^* değeri artarak yeşillikten kırmızılığa, b^* değeri ise azalarak sarılıktan maviliğe kaymıştır. Soğan kabuğu ile boyanmış kağıtta meydana gelen ΔE değeri, işlem yapılmış kağıtta meydana gelenden 1,49 daha fazladır. Çizelge 7.13’de soğan kabuğu ile boyanmış kağıdın toplam renk değişimleri verilmiştir. Şekil 7.66’da soğan kabuğu boyalı ve işlemli kağıdın K/S grafiği, Şekil 7.67’de ise soğan kabuğu ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış numunelerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir.



Şekil 7. 66 Soğan kabuğu boyalı işlem yapılmış kağıdın K/S grafiği



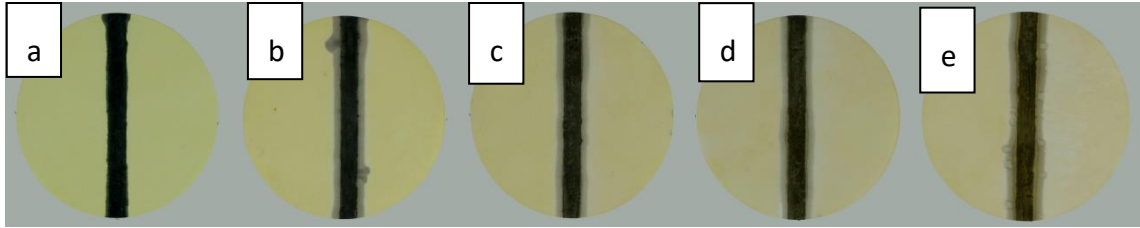
Şekil 7. 67 Temsili renk gösterimi a)S-0, b)S-12, c)SAD-0, d)SAD-12

Çizelge 7. 13 Soğan kabuğu boyalı kağıtlarda ΔE değerleri

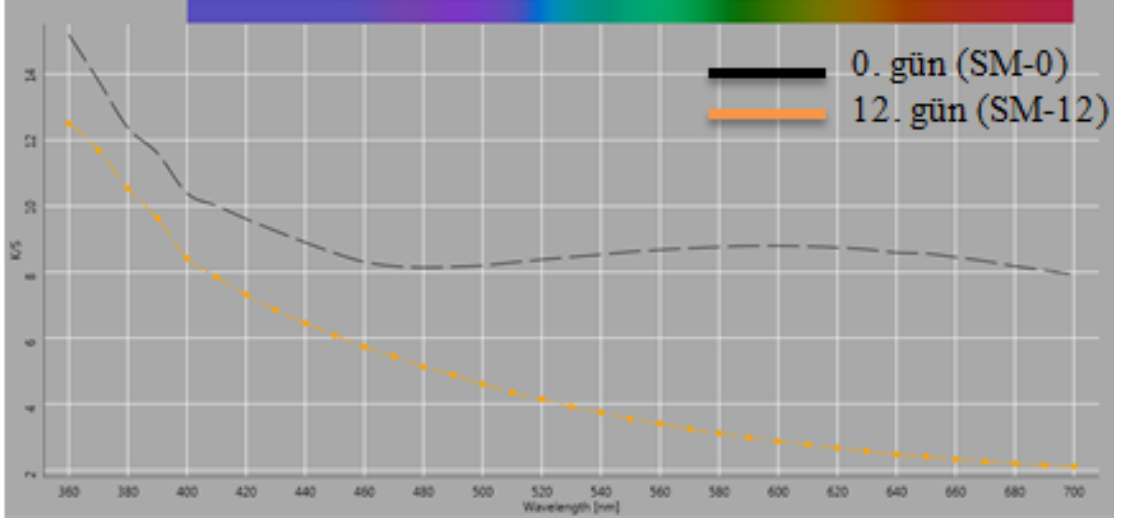
Numuneler	ΔE
(S-12) - (S-0)	14,97
(SAD-0) - (S-0)	12,41
(SAD-12) – (SAD-0)	13,48
(SAD-12) – (S-0)	24,26

7.3.6.2 Soğan Kabuğu Boyalı Numunelerin Mürekkebi

Soğan kabuğu ile boyanmış kağıtlar üzerine yapılan mürekkep uygulamasında hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen renk değişimi Şekil 7.68’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 12. gününde meydana gelen toplam renk değişimi (ΔE) 18,38 olarak hesaplanmıştır. Yaşlanma ile açıklık arttığı için L^* bileşeni artmış, a^* değeri yeşillikten kırmızılığa doğru, b^* değeri ise mavilikten sarılığa doğru kayma göstermiştir. Şekil 7.69’da soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği verilmiştir.



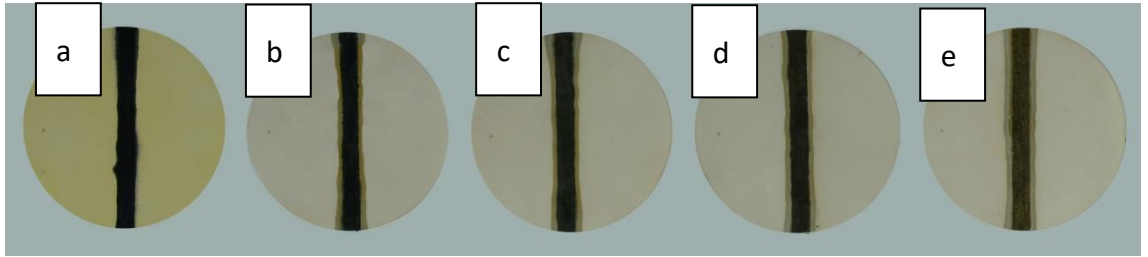
Şekil 7. 68 Soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkep görüntüleri a)0. gün (SM-0), b)2. gün (SM-2), c)5. gün (SM-5), d)8. gün (SM-8), e)12. gün (SM-12)



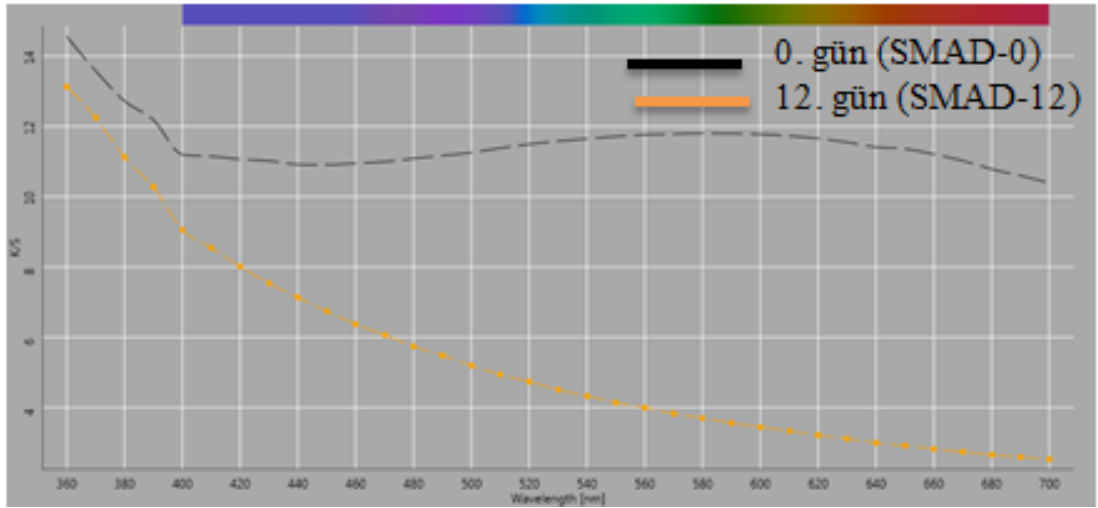
Şekil 7. 69 Soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkebinin K/S grafiği

İşlem gördükten sonra siyah mürekkepte meydana gelen toplam renk değişimi 4,18'dir. Yaşlanma ile işlem görmüş mürekkep 19,01'lik, işlem görmemiş mürekkep ise 18,38'lik renk değişimi geçirmiştir. Bu süre zarfında meydana gelen renk değişimi Şekil 7.70'de, K/S grafiği ise Şekil 7.71'de verilmiştir.

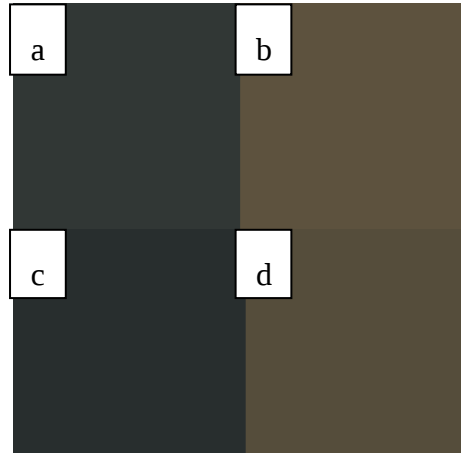
Şekil 7.72'de soğan kabuğu ile boyanmış kağıtların işlem yapılmış ve yapılmamış mürekkeplerinin hızlandırılmış yaşlandırmanın 0. ve 12. günündeki temsili renk gösterimleri verilmiştir. Boyanmış kağıdın mürekkebi (SM-0) ile işlem görüp yaşlandırılmış kağıdın mürekkebi (SMAD-12) arasındaki fark 16,88'dir. Çizelge 7.14'de soğan kabuğu ile boyanmış kağıt üzerindeki mürekkeplerde yaşlanma ile meydana gelen toplam renk değişimi değerleri verilmiştir. Mürekkep üzerindeki asit giderme ve antioksidant uygulamaları, işlem görmemiş kıyasla az bir farkla daha fazla renk değişimine sebep olmuştur.



Şekil 7. 70 Soğan kabuğu boyalı kağıdın işlemlili mürekkep görüntüleri a)0. gün (SMAD-0), b)2. gün (SMAD-2) , c)5. gün (SMAD-5), d)8. gün (SMAD-8), e)12. gün (SMAD-12)



Şekil 7. 71 Soğan kabuğu boyalı kağıdın işlemlı mürekkebinin K/S grafiğı



Şekil 7. 72 Temsili renk gösterimi a)SM-0, b)SM-12, c)SMAD-0, d)SMAD-12

Çizelge 7. 14 Soğan kabuğu boyalı kağıtların mürekkebinde ΔE değeri

Numuneler	ΔE
(SM-12) - (SM-0)	18,38
(SMAD-0) - (SM-0)	4,18
(SMAD-12) – (SMAD-0)	19,01
(SMAD-12) – (SM-0)	15,67

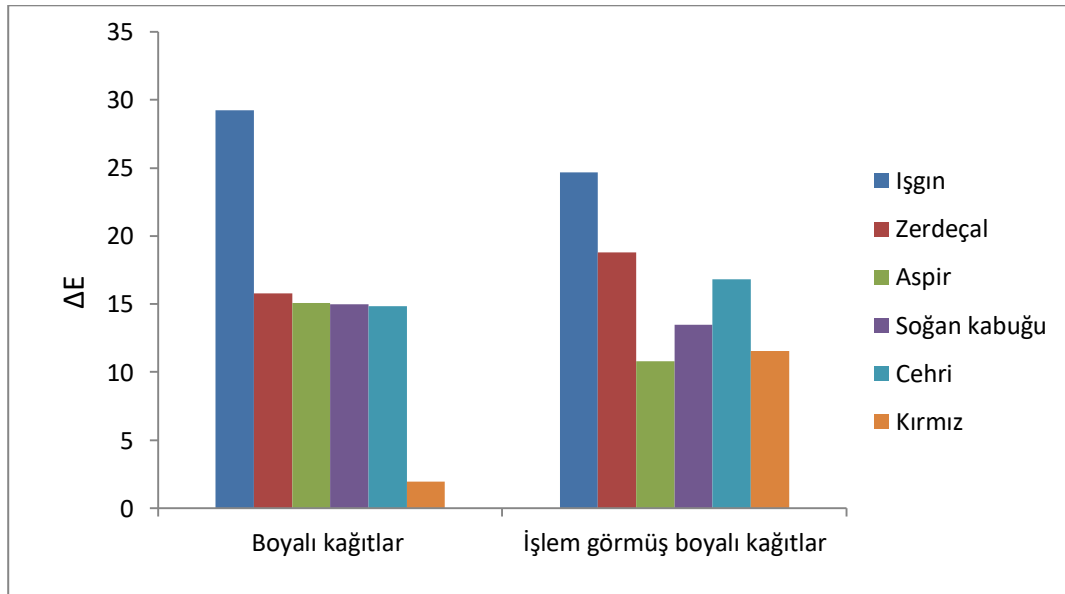
Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde boyama sonrası hızlandırılmış yaşlandırmaya tabi tutulan numunelerden en az renk değişimi 1,96 ile kırmızı boyalı numunede gözlenmiştir. En büyük renk değişimi ise 29,21 ile ışgın boyalı kağıtta gerçekleşmiştir.

Boyama sonrası asit giderme ve antioksidant uygulaması ile en küçük renk değişimi 1,15 ile kırmızı ile boyanmış kağıtta gerçekleşirken, en büyük renk değişimi 16,77 ile cehri ile boyanmış kağıtta gerçekleşmiştir.

Asit giderme ve antioksidant uygulaması yapılmış boyalı numuneler 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakıldığında en az renk değişimi 10,78 ile aspir boyalı kağıtta, en büyük renk değişimi ise 24,66 ile ışgın boyalı kağıtta gerçekleşmiştir.

Yaşlandırma ile tüm boyalı kağıtlardaki L^* değeri azalmış, yani açıklık düşmüştür. Boyalı kağıtlarda yaşlandırma sonrası açıklığın en fazla azaldığı numune ışgın boyalı kağıt ($\Delta L^*=21,51$), açıklığın en az azaldığı numune ise kırmızı boyalı kağıt ($\Delta L^*=1,24$) olmuştur.

Antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış kağıtlarda ise kırmızı boyalı kağıtta yaşlanma ile açıklık artmış, L^* değeri 81,80'den 86,54'e yükselmiştir. İşlem görmüş numuneler arasında yaşlanma ile açıklığın en fazla azaldığı numune ışgın boyalı kağıt ($\Delta L^*=16,32$), açıklığın en az azaldığı numune ise soğan kabuğu boyalı kağıt ($\Delta L^*=0,47$) olmuştur. Boyanmış kağıtlarda meydana gelen renk değişimleri Şekil 7.73'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 73 Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası kağıtlarda renk değişimi grafiği

Boyalı numuneler üzerindeki mürekkepler incelendiğinde; 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonrası en az renk değişimi 8,25 ile ışıgın boyalı kağıdın mürekkebinde, en fazla renk değişimi ise 18,38 ile soğan kabuğu ile boyanmış kağıdın mürekkebinde gerçekleşmiştir.

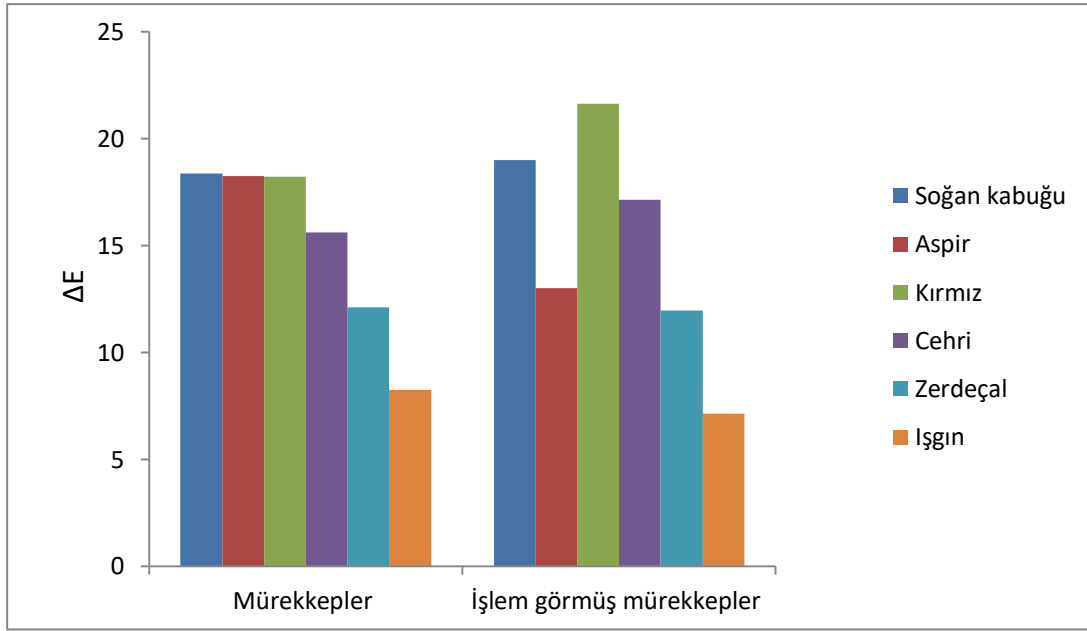
Asit giderme ve antioksidant uygulaması ile en küçük renk değişimi 1,28 ile zerdeçal boyalı kağıdın mürekkebinde, en büyük renk değişimi ise 8,84 ile aspir boyalı kağıdın mürekkebinde gerçekleşmiştir.

Asit giderme ve antioksidant uygulaması yapılmış boyalı numuneler 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakıldığında en az renk değişimi 7,12 ile ışıgın boyalı kağıdın mürekkebinde, en büyük renk değişimi ise 21,63 ile kırmızı boyalı kağıdın mürekkebinde gerçekleşmiştir.

Yaşlandırma ile yalnızca ışıgın boyalı kağıdın üzerinde bulunan mürekkebin L^* değeri azalmış ($\Delta L^*=1,24$), yani açıklık düşmüştür. Diğer numunelerde ise yaşlanma ile mürekkeplerin L^* değeri yükselmiş yani açıklıkları artmıştır. Yaşlandırma sonrası açıklığın en fazla arttığı numune soğan kabuğu boyalı kağıdın mürekkebinde ($\Delta L^*=12,38$), açıklığın en az arttığı numune ise zerdeçal boyalı kağıdın mürekkebi ($\Delta L^*=6,89$) olmuştur.

Antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış kağıtların mürekkepleri incelendiğinde tümünde yaşlanma ile açıklığın arttığı görülmüştür.

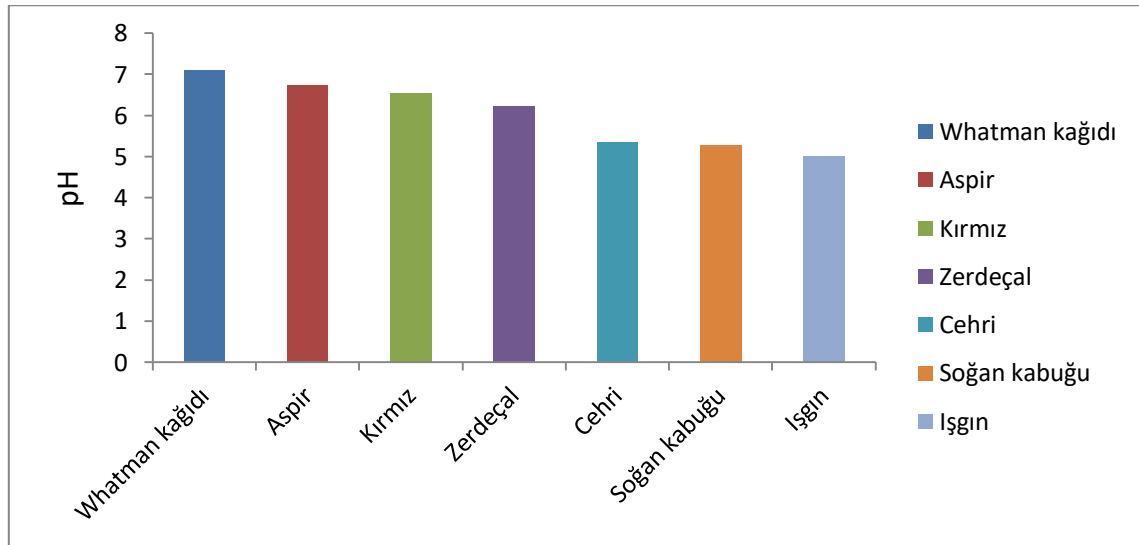
İşlem görmüş numuneler arasında yaşlanma ile açıklığın en fazla arttığı numune kırmızı boyalı kağıdın mürekkebi ($\Delta L^*=15,14$), açıklığın en az arttığı numune ise ışıgın boyalı kağıdın mürekkebi ($\Delta L^*=0,33$) olmuştur. Mürekkeplerde meydana gelen renk değişimleri Şekil 7.74’de gösterilmiştir.



Şekil 7. 74 Hızlandırılmış yaşlandırma sonrası mürekkeplerde renk değişimi grafiği

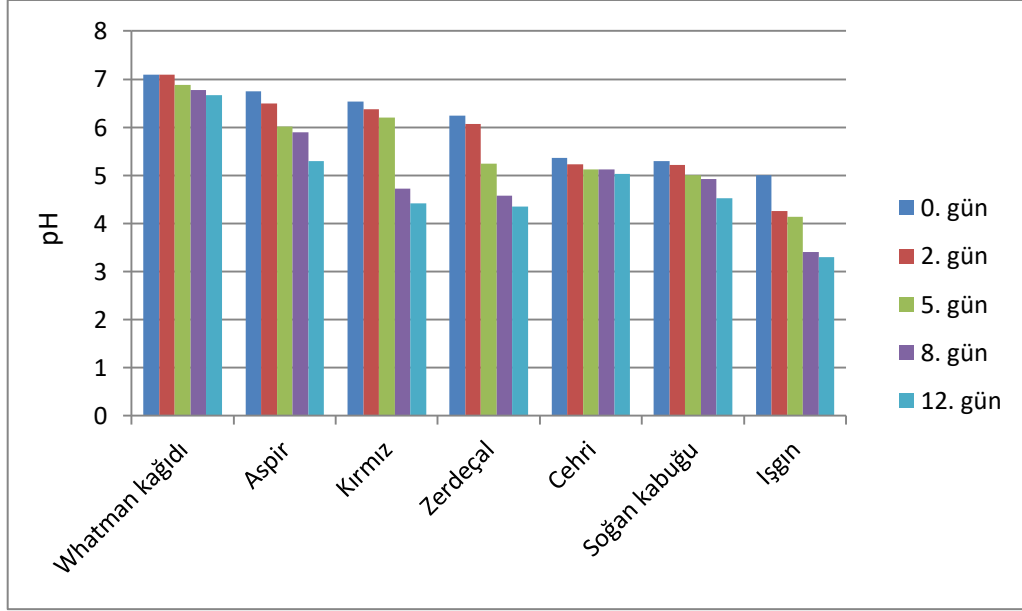
7.4 pH Ölçüm Sonuçları

Boyanmış, mürekkep uygulanmış ve antioksidant-asit giderme uygulaması yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası hem kağıt hem de mürekkep kısımlarından alınan pH ölçümleri kıyaslanmıştır. İlk pH değeri 7,10 olan Whatman kağıdının (W) pH değerinde en az değişim aspir ile boyamada (A-0) 6,75'e, en fazla değişim ise ışgın ile boyamada (I-0) 5,00'a düşerek meydana gelmiştir. Şekil 7.75'de boyama ile pH değişimleri verilmiştir.



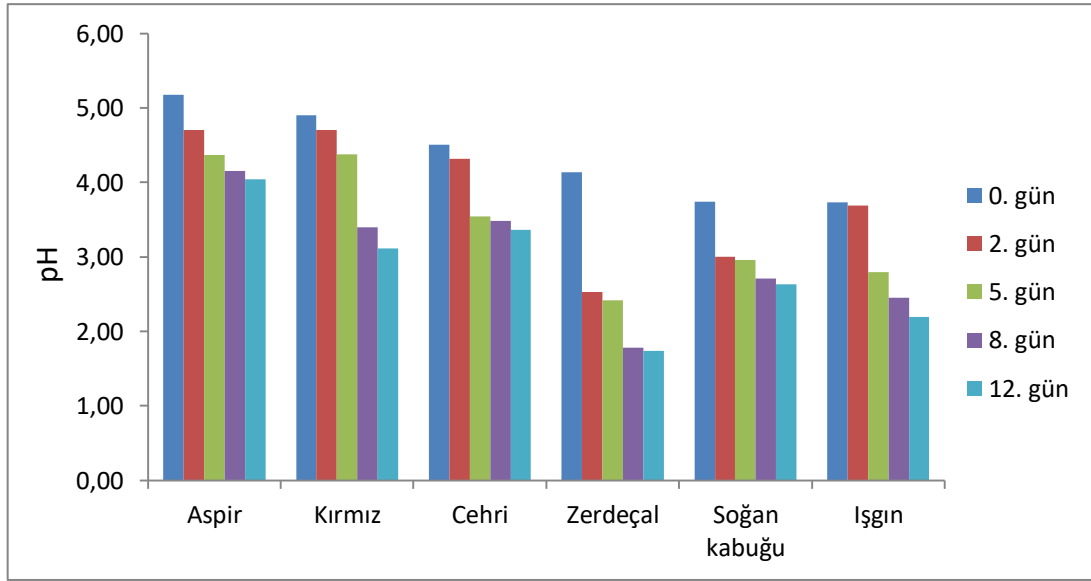
Şekil 7. 75 Boyama ile pH değişimi

12 günlük yaşlandırma sonrası boyanmamış Whatman kağıdının (W-12) pH değeri 6,67'ye, aspir ile boyanmış kağıdındaki (A-12) 5,29'a, ışgın ile boyanmış kağıdındaki (I-12) ise 3,30 değerine düşmüştür. Boyalı ve boyanmamış Whatman kağıdının yaşlandırılması ile meydana gelen pH değişimi Şekil 7.76'da gösterilmiştir.



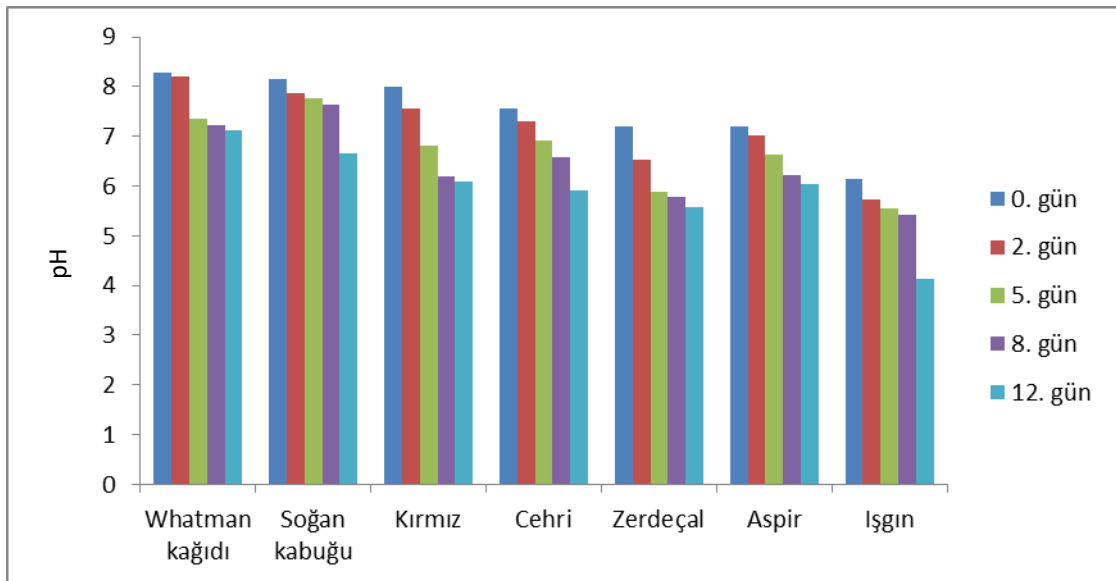
Şekil 7. 76 Boyalı kağıtlarda yaşlanma ile pH değişimi

Boyalı kağıtların mürekkep kısmında yapılan pH ölçümlerinde aspir ile boyanmış kağıdın mürekkep kısmının (AM-0) pH'ı 5,18 ile en yüksek, ışgın ile boyanmış kağıttaki mürekkebindeki (IM-0) ise 3,7 ile en düşük değerler olmuştur. 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma ile en yüksek mürekkep pH'ı 4,04 değeri ile aspir ile boyanmış kağıtta (AM-12), en düşük pH ise 1,74 değeri ile zerdeçal ile boyanmış kağıtta (ZM-12) gözlenmiştir. Boyalı kağıtların üzerinde bulunan mürekkeplerin yaşlanma ile pH değişimleri Şekil 7.77'de verilmiştir.



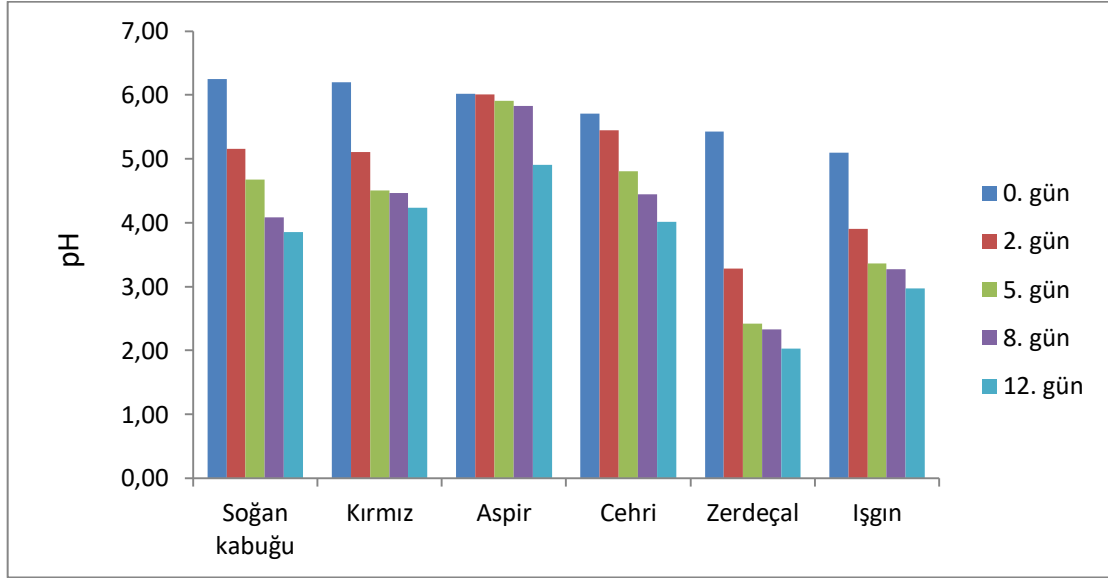
Şekil 7. 77 Boyalı kağıtların mürekkeplerinde yaşlanma ile pH değişimi

Whatman kağıdının (WAD-0) pH'ı antioksidant ve asit giderme uygulaması sonrası 8,29'a yükselmiş, hızlandırılmış yaşlandırma sonrası (WAD-12) ise bu değer 7,12 olarak ölçülmüştür. Boyandıktan sonra antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış kağıtlarda ise en yüksek pH değeri soğan kabuğu ile boyanmış kağıt (SAD-12) üzerinden ölçülmüştür, yaşlandırma sonrası 6,67'e düşerek grubunda en yüksek pH değerinde kalmıştır. Yaşlandırma öncesi 6,14 ile en düşük pH değerine sahip ışgın boyalı kağıt (IAD-0) yaşlandırıldıktan sonra (IAD-12) yine en düşük pH değerinde (4,13) kalmıştır (Şekil-7.78)



Şekil 7. 78 Antioksidant-asit giderme uygulaması yapılmış boyalı kağıtların yaşlandırma ile pH değişimleri

Antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış boyalı kağıtların mürekkep kısmından alınan ölçümlerde yaşlandırma öncesi en yüksek pH 6,25 olarak soğan kabuğu ile boyalı kağıdın mürekkebinde (SMAD-0) ölçülürken, en düşük pH ışgın ile boyanan kağıt mürekkebinde (IMAD-0) 5,10 olarak ölçülmüştür. Yaşlandırma sonrası en yüksek değere sahip mürekkep pH'ı aspir ile boyanan kağıtta (AMAD-12) 4,91 olarak, en düşüğü ise zerdeçal ile boyanan kağıtta (ZMAD-12) 2,03 olarak ölçülmüştür (Şekil 7.79).



Şekil 7. 79 Antioksidant-asit giderme uygulaması yapılmış boyalı kağıtlardaki mürekkeplerin yaşlandırma ile pH değişimleri

İncelenen tüm numunelerde pH değerinin hızlandırılmış yaşlandırma ile düştüğü, asit giderme ve antioksidant uygulamalarının ise hem kağıt hem de mürekkep kısımlarında pH değerini iyileştirdiği görülmüştür. Whatman kağıdının boyanması ve yaşlandırılması ile en düşük pH değerini 3,30 ile ışgın bitkisi, en yüksek değeri ise 5,29 ile aspir bitkisi vermiştir. Antioksidant ve asit giderme uygulamaları ile ise yaşlandırma sonrası en yüksek pH değeri soğan kabuğu ile boyanmış kağıtta 6,67, en küçük pH ise ışgın ile boyanmış kağıtta 4,13 olarak ölçülmüştür.

Boyanmış kağıtların mürekkepleri üzerinde yapılan pH ölçümlerinde yaşlandırma sonrası en yüksek değer 4,04 ile aspirle hazırlanan, en düşük değer ise 1,74 ile zerdeçal ile hazırlanan kağıtlarda gözlenmiştir. Antioksidant ve asit giderme uygulanmış numunelerin mürekkeplerinin yaşlandırılmasıyla en yüksek pH aspir ile boyananda 4,91 olarak, en küçük pH ise zerdeçal ile boyananda 2,03 olarak ölçülmüştür.

7.5 Viskozite Ölçümleri Sonuçları

Hızlandırılmış yaşlandırma ile numunelerin polimerizasyon derecelerinde meydana gelen değişimler intrinsik viskoziteleri $[\eta]$ aracılığıyla hesaplanmıştır. Işgın boyalı kağıt için 0. güne (I-0) ait örnek hesaplama aşağıdaki gibidir.

Çözelti derişimi (C) kuru madde tayini sonrası Eşitlik 5.13 ile hesaplanır.

$$C = \frac{0,1162 \text{ g} \times 0,9146}{50\text{mL}} = 0,002325 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

Akış sürelerinin oranlandığı spesifik viskozite değeri (η_s) 3,125 olarak hesaplanmıştır. Bu değere karşılık gelen $[\eta].C$ tablodan okunur [226].

$\eta_s = 3,125 \Rightarrow [\eta].C = 1,4$ olarak okunmuştur.

İntrinsik viskozite değeri $[\eta]$ Eşitlik 5.16'dan hesaplanır.

$$[\eta] = \frac{1,4}{0,002325} = 602,173$$

İntrinsik viskozite değerinden polimerizasyon derecesine ulaşmak için Eşitlik 5.17 kullanılır.

$$\overline{DP}_v^{0.85} = 1.1 \times 602,173 \Rightarrow \overline{DP}_v = 2084,287$$

Işgın boyalı kağıtta 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma ile meydana gelen selülozik zincir başına makaslanma sayısı Eşitlik 5.18 ile;

$$s_v = \frac{2084,28}{150,50} - 1 = 12,84 \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Kırılan bağ sayısı oranı ise Eşitlik 5.19'dan;

$$\delta = \frac{12,84}{2084,28} = 6,16 \times 10^{-3} \text{ olarak hesaplanmıştır.}$$

Işgın boyalı kağıdın 12 gün yaşlandırma sonrası (I-12) bağ kırılma yüzdesi Eşitlik 5.20 ile % 0,616 olarak hesaplanmıştır.

Tüm numuneler için viskozite ortalama polimerizasyon derecesi ($\overline{DP}_v$) hesaplama adımları ve s_v (selülozik zincir başına makaslanma sayısı) Çizelge 7.15'de verilmiştir.

Çizelge 7. 15 İntinsik viskoziteden $\overline{DP}_v$ hesaplanmasında kullanılan değerler

Numune adı	C (derişim) (g/ml)	η_r (bağıl viskozite)	$[\eta].C$ (tablo)	$[\eta]$ (intrinsik viskozite)	$\overline{DP}_v$ (viskozite ortalama polimerizasyon derecesi)	S_v (zincir başına makaslanma sayısı)
W-0	0,0060	1,8363	4,296	665,00	2664,66	-
K-0	0,0031	4,9006	2,107	675,37	2385,47	-
K-2	0,0035	5,5855	2,297	639,30	2236,29	0,0664
K-5	0,0036	4,5648	1,971	544,70	1852,28	0,2878
K-8	0,0035	3,7935	1,658	467,47	1547,33	0,5416
K-12	0,0035	3,2672	1,464	411,95	1333,49	0,7889
Z-0	0,0035	6,4042	2,529	705,30	2510,32	-
Z-2	0,0036	5,9727	2,411	654,04	2297,08	0,0928
Z-5	0,0033	5,3222	2,218	652,94	2292,55	0,0949
Z-8	0,0035	5,1241	2,158	610,06	2116,44	0,1861
Z-12	0,0033	4,4329	1,928	572,72	1964,89	0,2775
S-0	0,0033	5,3081	2,215	652,41	2290,33	-
S-2	0,0031	2,3402	0,994	317,17	980,38	1,3361
S-5	0,0032	1,8397	0,683	207,08	593,70	2,8577
S-8	0,0030	1,5895	0,507	167,21	461,66	3,9610
S-12	0,0035	1,4190	0,375	106,97	272,95	7,3910
C-0	0,0033	4,5939	1,982	599,72	2074,32	-

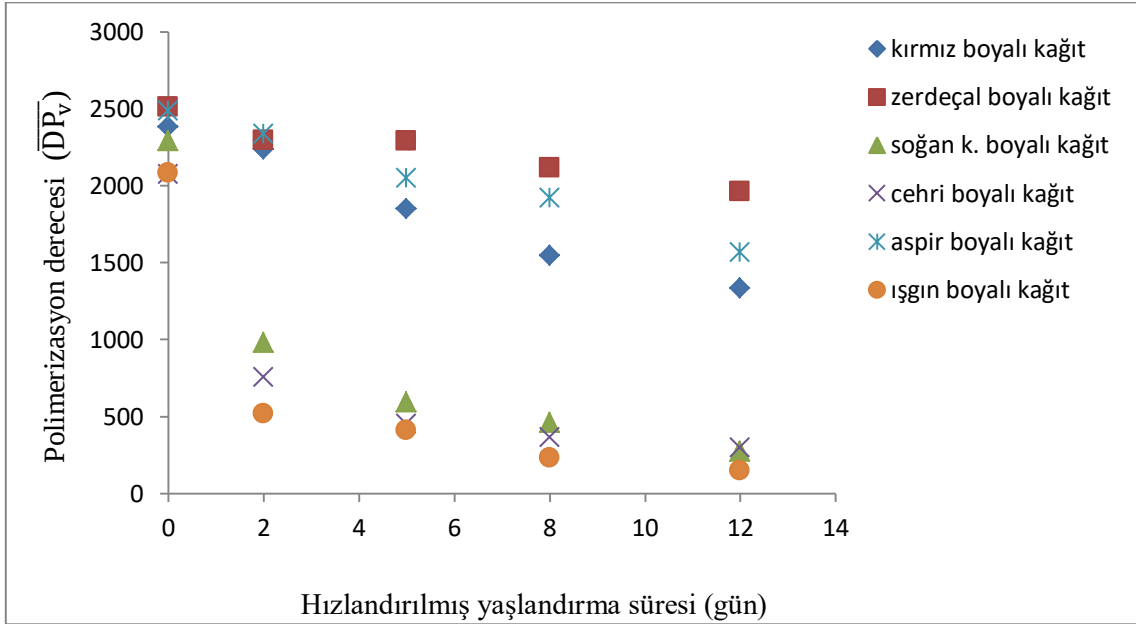
Çizelge 7. 15 İntinsik viskoziteden $\overline{DP}_V$ hesaplanmasında kullanılan değerler (devamı)

C-2	0,0031	2,0168	0,802	254,37	756,25	1,7429
C-5	0,0031	1,6133	0,522	164,12	451,64	3,5928
C-8	0,0031	1,5028	0,437	136,90	364,87	4,6850
C-12	0,0033	1,4209	0,383	115,84	299,76	5,9199
A-0	0,0029	4,8699	2,077	699,84	2487,48	-
A-2	0,0031	1,2208	2,122	663,71	2337,07	0,0643
A-5	0,0031	1,4603	1,885	594,33	2052,41	0,2119
A-8	0,0033	1,0589	1,893	561,80	1920,89	0,2166
A-12	0,0036	3,9514	1,746	473,04	1569,05	0,5853
I-0	0,0023	3,1250	1,400	602,17	2084,28	-
IM-0	0,0027	1,7064	0,595	219,03	634,21	-
IMAD-0	0,0027	1,9523	0,756	273,04	821,95	-
I-2	0,0027	1,5835	0,499	184,36	517,84	3,0249
IM-2	0,0028	1,4768	0,422	145,63	392,38	0,6163
IMAD-2	0,0026	1,9114	0,73	270,75	813,85	$9,95 \times 10^{-3}$
I-5	0,0028	1,5025	0,437	151,64	411,52	4,0648
IM-5	0,0029	1,2068	0,189	64,89	151,60	3,1834
IMAD-5	0,0047	1,8469	0,683	144,11	387,57	1,1207
I-8	0,0046	1,8342	0,43	93,45	232,84	7,9515
IM-8	0,0024	1,1255	0,125	50,34	112,46	4,6394

Çizelge 7. 15 İntinsik viskoziteden $\overline{DP}_V$ hesaplanmasında kullanılan değerler (devamı)

IMAD-8	0,0044	0,9196	0,437	97,23	243,95	2,3693
I-12	0,0046	1,3207	0,302	64,49	150,50	12,8490
IM-12	0,0029	1,0651	0,098	32,74	67,80	8,3541
IMAD-12	0,0027	1,2698	0,242	87,48	215,43	2,8153

Whatman kağıdının (W-0) 2664,66 olan $\overline{DP}_V$ değerindeki en az düşüş zerdeçal ile boyamada (2510,32), en fazla düşüş ise cehri ile boyamada (2074,32) gerçekleşmiştir. Whatman kağıdının $\overline{DP}_V$ değeri aspirle boyanmasıyla 2484,48'e, kırmızıla boyanmasıyla 2385,47'ye, soğan kabuğuyla boyanmasıyla 2290,33'e ve ışıgınlı boyanmasıyla 2084,28'e düşmüştür. (5.17) yardımıyla hesaplanan, numunelerin viskozite ortalama polimerizasyon derecesi değerlerinin yaşlandırma süresine karşı grafiği Şekil 7.80'de verilmiştir.



Şekil 7. 80 Polimerizasyon derecesinin yaşlandırma süresine karşı çizimi (boyalı kağıtlar)

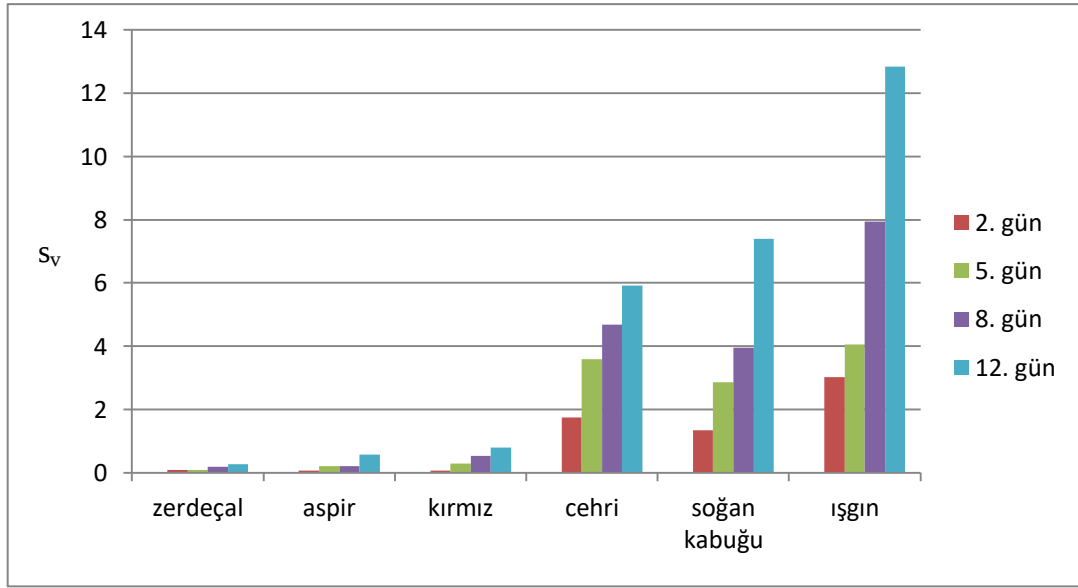
12 günlük hızlandırılmış yaşlandırma sonunda en yüksek $\overline{DP}_V$ değeri 1333,49 ile zerdeçal boyalı numuneden elde edilirken, en düşük ile $\overline{DP}_V$ değeri 150,50 ile ışıgınlı boyanmış numuneden elde edilmiştir.

Hızlandırılmış yaşlandırma ile 2. günün sonunda polimerizasyon derecesi düşüşü en yavaş aspir boyalı kağıtta (A-2), en hızlı ise ışgın boyalı kağıtta (I-2) gözlenmiştir. 12 gün tamamlandığında ise en az düşüş % 21,72 ile zerdeçal boyalı kağıtta (Z-12), en fazla düşüş % 92,78 ile ışgın boyalı kağıtta (I-12) gerçekleşmiştir. Yaşlanmanın 2. ve 12. gününde meydana gelen $\overline{DP}_v$ düşüşü Çizelge 7.16’da gösterilmiştir.

Çizelge 7.16 Yaşlanma ile polimerizasyon derecelerindeki düşüş yüzdeleri (boyalı kağıtlar)

Numune	$\overline{DP}_v$ düşüşü	
Zerdeçal boyalı kağıtlar	Z-2	Z-12
	%8,49	%21,72
Aspir boyalı kağıtlar	A-2	A-12
	%6,05	%36,92
Kırmızı boyalı kağıtlar	K-2	K-12
	%6,25	%44,09
Cehri boyalı kağıtlar	C-2	C-12
	%63,55	%85,55
Soğan kabuğu boyalı kağıtlar	S-2	S-12
	%57,19	%88,08
Işgın boyalı kağıtlar	I-2	I-12
	%75,15	%92,78

Elde edilen $\overline{DP}_v$ değerleri ile (5.18)’den hesaplanan zincir başına makaslanma sayısının (s_v) yaşlanma süresi ile değişimi Şekil 7.81’de gösterilmiştir.



Şekil 7. 81 Yaşlanma ile zincir başına makaslanma sayısı (Sv) (boyalı kağıtlar)

(5.20) yardımıyla hızlandırılmış yaşlandırma ile numunelerde gerçekleşen glikozidik bağ kırılmasının % cinsinden ifadesi Çizelge 7.17’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 2. gününde en küçük bağ kırılma yüzdesi A-2, en büyük bağ kırılma yüzdesi ise I-2 numuneleri için hesaplanmıştır. Sv değerinde olduğu gibi 12 gün sonunda en büyük %δ I-12, en küçük %δ ise Z-12 numunesinde meydana gelmiştir.

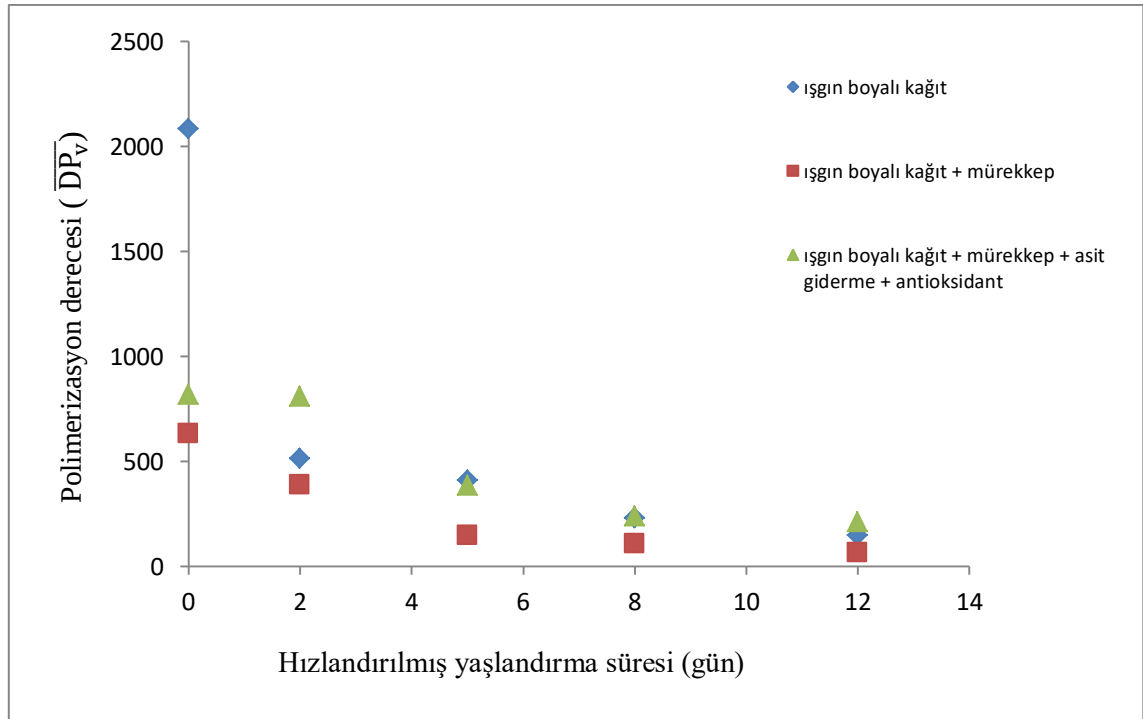
Çizelge 7. 17 Yaşlanma ile bağ kırılma yüzdeleri (%δ) (boyalı kağıtlar)

	Kırmızı	Zerdeçal	Soğan kabuğu	Cehri	Aspir	ışıgın
2. gün	2,783x10 ⁻³	3,696x10 ⁻³	0,058	0,084	2,585x10 ⁻³	0,145
5. gün	0,012	3,780x10 ⁻³	0,124	0,173	8,518x10 ⁻³	0,195
8. gün	0,022	7,413x10 ⁻³	0,172	0,225	8,707x10 ⁻³	0,381
12. gün	0,032	0,01105	0,322	0,285	0,023	0,616

Kromatografik analizlerde tespit edilen emodin ve chrysophanol moleküllerinden yola çıkarak Feyzullah Efendi koleksiyonu 1695 numaralı eserin korozyona uğramış koyu tondaki kağıdının ışıgın (*Rheum ribes* L.) ile renklendirilmiş olabileceği düşünülmüş, yazma eserlerde kullanıldığı bildirilmemesine rağmen bitki ile model numuneler

hazırlanmıştır. Numuneler üzerine uygulanan demir mazı mürekkebinin ve antioksidant ile asit giderme uygulamalarının etkinliğinin belirlenmesi önemli olduğu için bu numunelerden elde edilen sonuçlar ayrıca değerlendirilmiştir.

Işgın ile boyanmış kağıt boyanmış numuneler içerisinde yaşlanma ile en düşük $\overline{DP}_v$ değerine ulaşan numune olmuştur. Işgın boyalı ((I-2), (I-5), (I-8) ve (I-12)), ışgınla boyanmış ve demir mazı mürekkebi içeren ((IM-2), (IM-5), (IM-8) ve (IM-12) ve bunların antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış numunelerinin ((IMAD-2), (IMAD-5), (IMAD-8) ve (IMAD-12)) tümünde yaşlanma ile depolimerizasyon meydana gelmiştir. Hızlandırılmış yaşlandırma süresince değişen $\overline{DP}_v$ değerlerinin grafiği Şekil 7.82’de verilmiştir.



Şekil 7. 82 Polimerizasyon derecesinin yaşlandırma süresine karşı çizimi (ışgın boyalı kağıtlar)

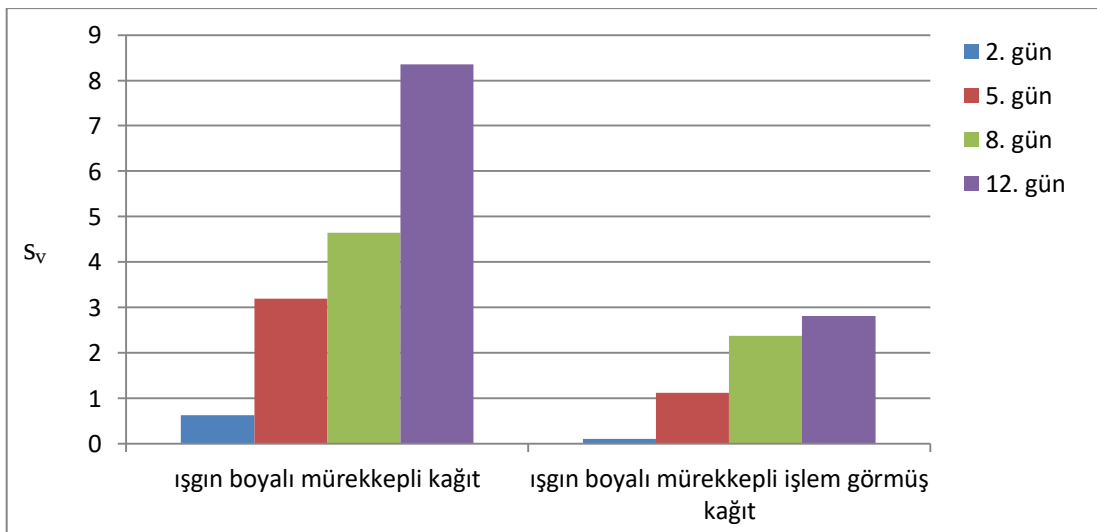
Whatman kağıdının (W-0) 2664,66 olan $\overline{DP}_v$ değeri ışgın ile boyamada (I-0) 2084,28’e düşmüştür. Demir mazı mürekkebi uygulanmasıyla birlikte ışgın boyalı kağıdın (IM-0) polimerizasyon derecesi 634,21’e düşmüş, antioksidant ve asit giderme uygulaması yapılmış numunelerde ise bu değer 821,95’e yükselmiştir. Yapılan uygulama IMAD-0 numunesinin polimerizasyon derecesini IM-0 numunesine kıyasla %29,6 oranında yükseltmeyi başarmıştır.

Yaşlanmanın 2. gününde IM-2 numunesinde ilk $\overline{DP}_v$ değerine kıyasla %38,13 oranında bir düşüş gerçekleşirken IMAD-2 numunesinde bu oran %6,25 olmuştur (Çizelge 7.18). 12 gün yaşlandırma sonunda IM-12 numunesinin polimerizasyon derecesi 67,80'e düşerken, IMAD-12 numunesinde nihai polimerizasyon derecesi 215,43 olmuştur (Çizelge 7.15). Antioksidant ve asit giderme işlemi yapılmış mürekkepli numunenin (IMAD-12) polimerizasyon derecesi 12 günlük hızlandırılmış yaşlandırmanın ardından işlem yapılmamış mürekkepli numunenin (IM-12) 2,17 katı olmuştur.

Çizelge 7. 18 Yaşlanma ile polimerizasyon derecelerindeki düşüş yüzdeleri (ışgın boyalı kağıtlar)

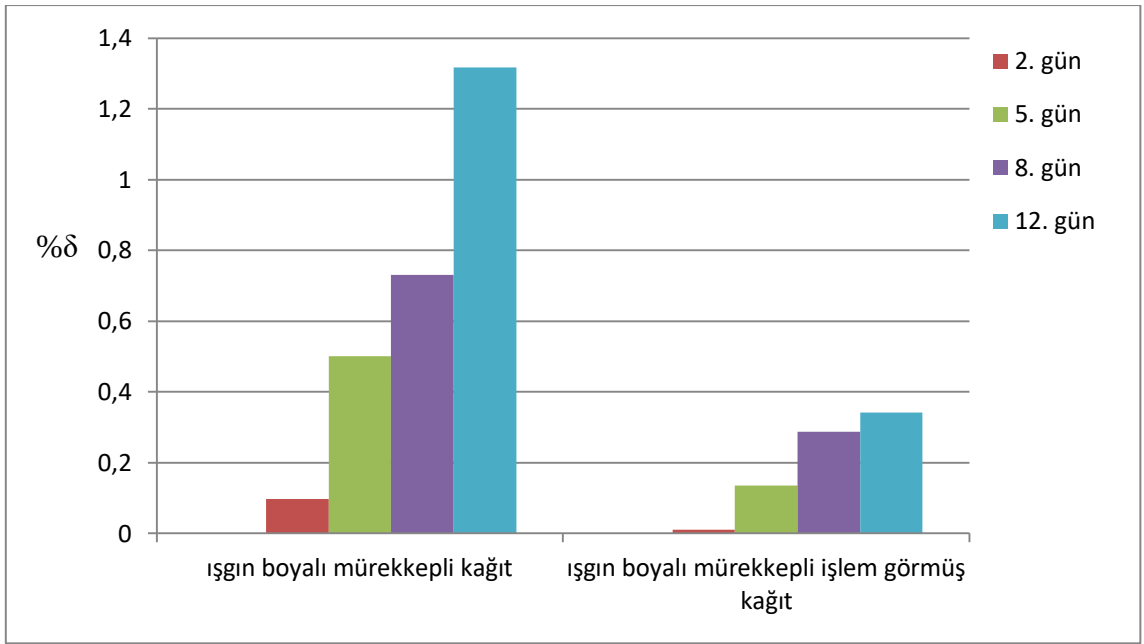
Numune	% $\overline{DP}_v$ düşüşü	
Işgın boyalı kağıtlar	I-2	I-12
	%75,15	%92,78
Işgın boyalı mürekkepli kağıtlar	IM-2	IM-12
	%38,13	%89,31
Işgın boyalı mürekkepli + antioksidant + asit giderme uygulaması yapılmış kağıtlar	IMAD-2	IMAD-12
	%6,25	%73,79

Işgın boyalı ve demir mazı mürekkebi içeren numuneler için elde edilen $\overline{DP}_v$ değerleri ile (5.18)'den hesaplanan zincir başına makaslanma sayısının (s_v) yaşlanma süresi ile değişimi Şekil 7.83'de gösterilmiştir.



Şekil 7. 83 Yaşlanma ile zincir başına makaslanma sayısı (s_v) (ışgın boyalı mürekkepli kağıtlar)

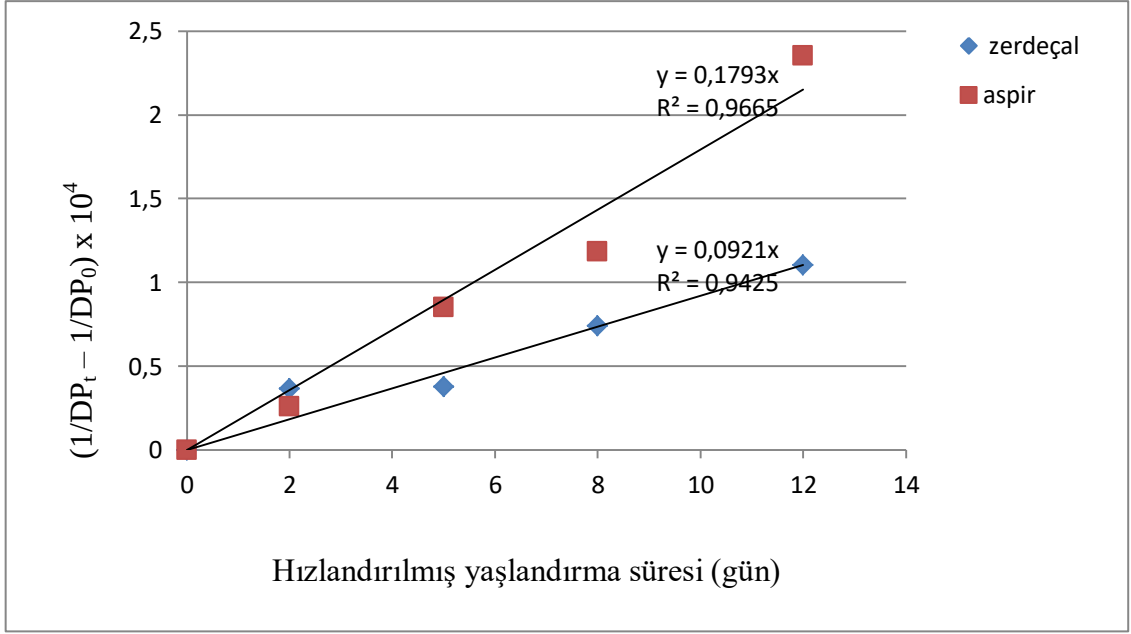
(5.20) yardımıyla hızlandırılmış yaşlandırma ile ışgın boyalı mürekkepli numunelerde gerçekleşen glikozidik bağ kırılmasının % cinsinden ifadesi Şekil 7.84’de gösterilmiştir. Yaşlanmanın 2. gününde IM-2 numunesinde glikozidik bağ kırılma yüzdesi (%δ) %0,097 iken IMAD-2 numunesinde bu oran %0,011 olarak hesaplanmıştır. 12 günlük yaşlandırma süresi tamamlandığında ise IM-12 numunesinde %1,3172 oranında bağ kırılması, IMAD-12 numunesinde ise %0,342 oranında bağ kırılması gerçekleşmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda antioksidant ve asit giderme uygulamalarının, ışgın boyalı demir mazi mürekkebi içeren numunelerde bağ kırılmasını azalttığı görülmüştür. Yaşlanma süresiyle %δ değişimleri Şekil 7.84’de verilmiştir.



Şekil 7. 84 Yaşlanma ile bağ kırılma yüzdeleri (%δ) (ışgın boyalı mürekkepli kağıtlar)

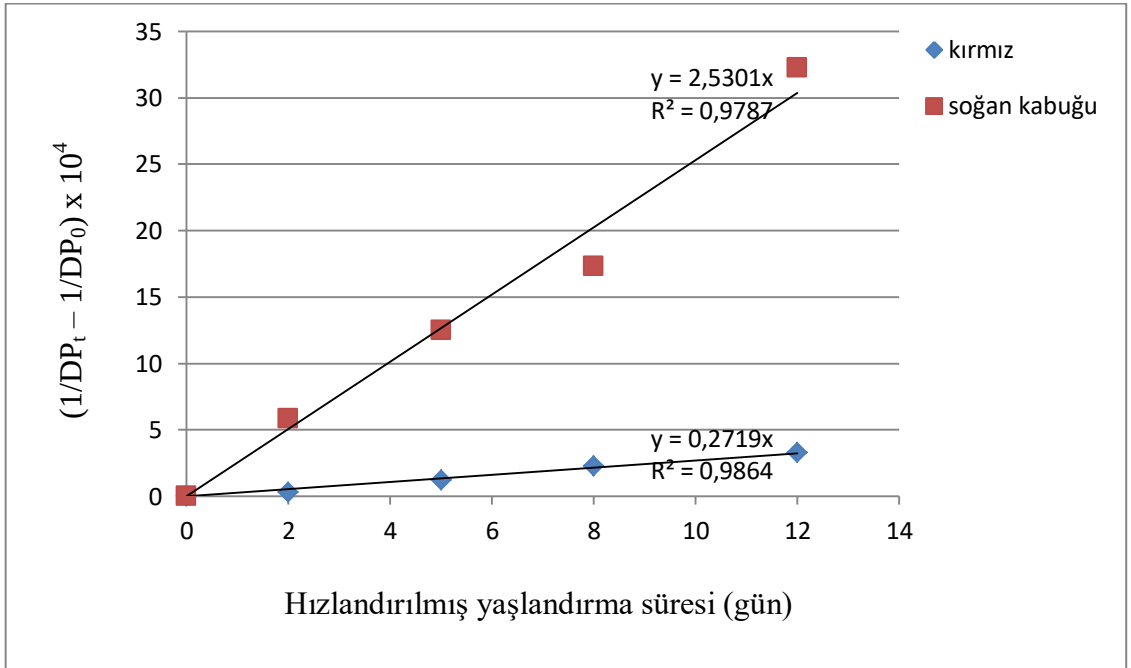
Kültürel miras objelerinin teorik yaşam sürelerinin belirlenmesinde bozunma hız sabiti olan k 'nın belirlenmesi oldukça önemlidir. Numunelerin bağ kırılması hız sabiti lineerlik varsayımıyla zamana karşı çizilen $(1/DP_t - 1/DP_0)$ grafikleriyle elde edilmiştir. Grafikler yardımıyla hesaplanan hız sabitleri ile hangi boyarmaddenin selüloz depolimerizasyonunda ne büyüklükte etki ettiği ve antioksidant ile asit giderme uygulamalarının bozunma hızını ne kadar değiştirdiği kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

Lineerlik varsayımıyla çizilen grafikten (Şekil 7.85) zerdeçal boyalı kağıdın (Z-12) glikozidik bağ kırılma hızı $9,2 \times 10^{-6} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Aspir ile boyanmış kağıt (A-12) için ise bu değer $1,8 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zerdeçal ile boyanmış kağıt aspir ile boyanmış kağıda kıyasla 1,95 kat hızlı bozunmaya uğramıştır.



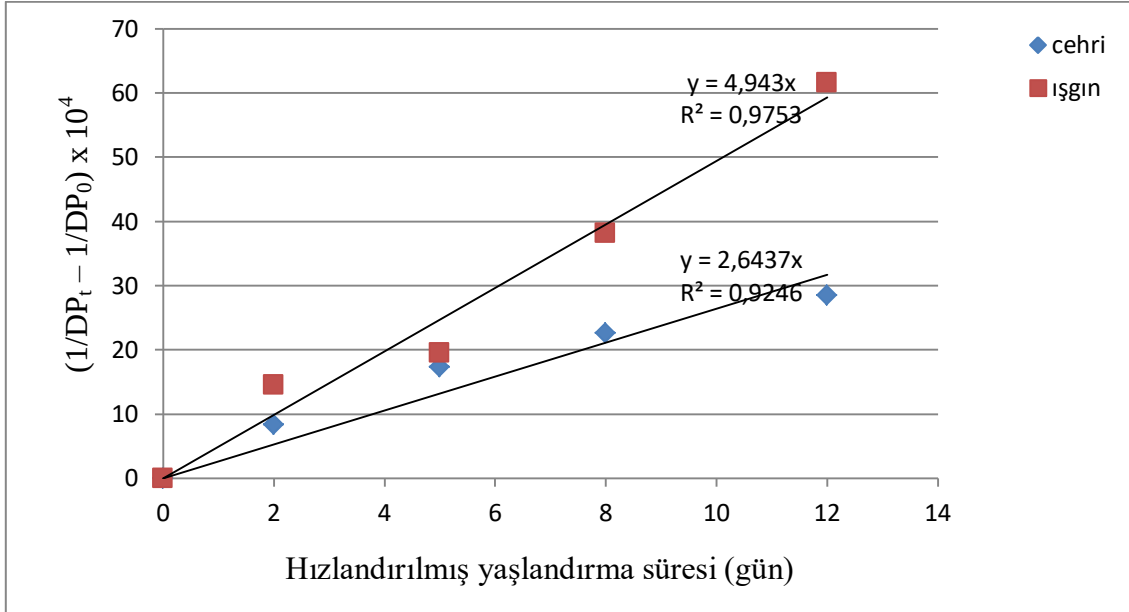
Şekil 7. 85 Zamanın fonksiyonu olarak $(1/DP_t - 1/DP_0)$ değerlerinin grafiği (zerdeçal ve aspir boyalı kağıtlar)

Kırmızı böceği ile boyanan kağıtta (K-12) bozunma hız sabiti $2,7 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanırken soğan kabuğu ile boyanmış kağıtta (S-12) bu değer $2,5 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Hız sabitleri oranlandığında soğan kabuğu ile boyanmış kağıdın kırmızı ile boyanmış kağıda kıyasla 9,26 kat daha hızlı bozunmaya uğradığı görülmüştür (Şekil-7.86).



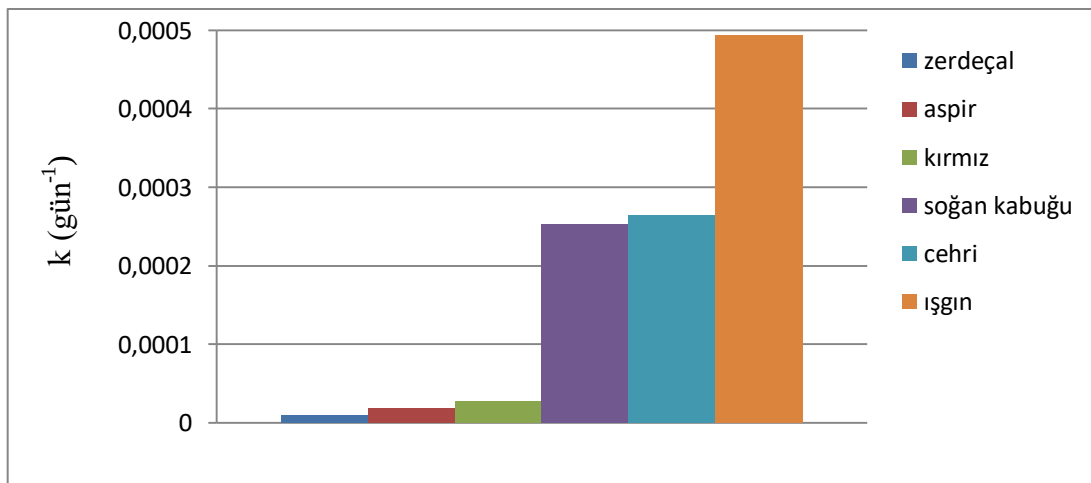
Şekil 7. 86 Zamanın fonksiyonu olarak $(1/DP_t - 1/DP_0)$ değerlerinin grafiği (kırmızı ve soğan kabuğu boyalı kağıtlar)

Cehri ile boyanmış kağıtta (C-12) glikozik bağ kırılma hızı $2,6 \times 10^{-4}$ gün⁻¹, ışgın ile boyanmış kağıtta (I-12) $4,9 \times 10^{-4}$ gün⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Işgın ile boyanmış kağıt, cehri ile boyanmış kağıdın 1,88 katı hızla bozunmaya uğramıştır (Şekil 7.87).



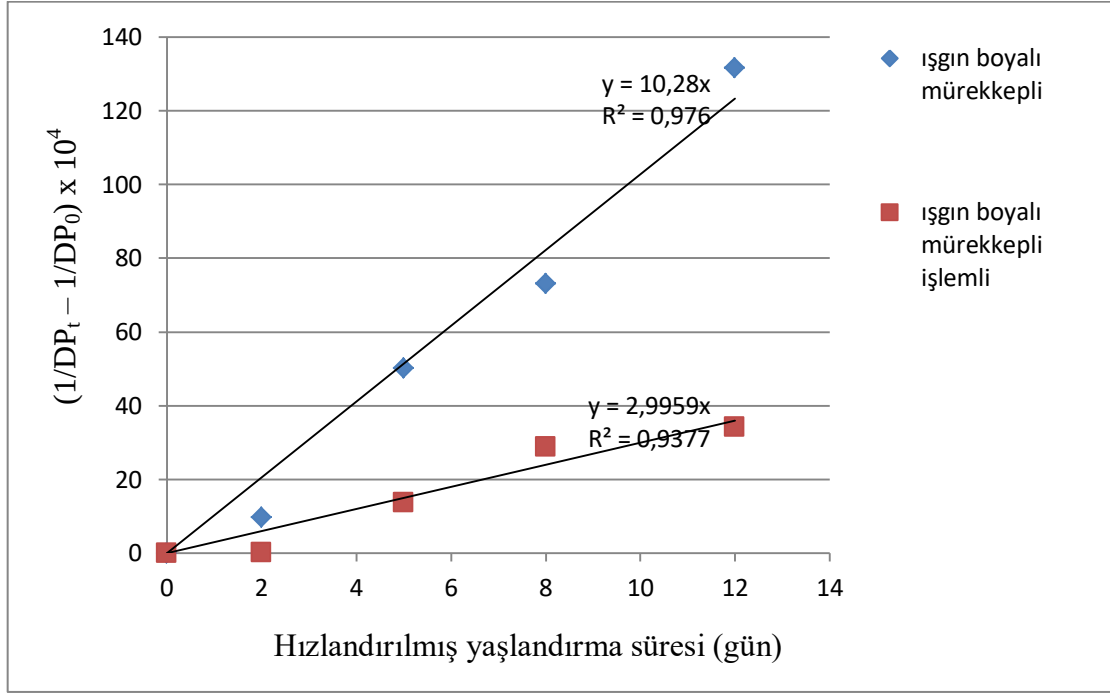
Şekil 7. 87 Zamanın fonksiyonu olarak $(1/DP_t - 1/DP_0)$ değerlerinin grafiği (cehri ve ışgın boyalı kağıtlar)

Bitkisel ve hayvansal doğal boyarmaddeler kullanılarak renklendirilmiş kağıtların hızlandırılmış yaşlandırma sonrası elde edilen glikozidik bağ kırılma hız sabitleri gün⁻¹ cinsinden toplu olarak Şekil 7.88'de verilmiştir. Bozunma hızları küçükten büyüğe sırasıyla zerdeçal, aspir, kırmızı, soğan kabuğu, cehri ve ışgın ile boyalı kağıt olarak sıralanmıştır. En yüksek hız sabitine sahip ışgın boyalı kağıt, en küçük hız sabitine sahip zerdeçal boyalı kağıdın 53 katı hızda glikozidik bağ kırılmasına uğramıştır.



Şekil 7. 88 Boyalı kağıtların bozunma hız sabitleri (k)

Demir mazı mürekkebinin yaşlanma ile ışgın boyalı kağıtların kimyasal stabilitesine olan etkisini incelemek amacıyla yapılan viskozite ölçümleri polimerizasyon derecesi değerlerine dönüştürülmüştür. Ekenstam eşitliği kullanılarak çizilen grafiklerden (Şekil 7.89) ışgın boyalı ve mürekkepli kağıdın (IM-12) antioksidant ve asit giderme işlemi görmüş kağıda (IMAD-12) kıyasla 3,43 kat daha hızlı bozunmaya uğradığı görülmüştür. Diğer bir deyişle kimyasal stabilizasyon işlemleri demir mazı mürekkebi içeren ışgın boyalı kağıtlarda bozunma hızını %70,85 oranında yavaşlatmıştır.



Şekil 7. 89 Zamanın fonksiyonu olarak (1/DP_t - 1/DP₀) değerlerinin grafiği (ışgın boyalı mürekkepli ve ışgın boyalı mürekkepli işlem görmüş kağıtlar)

Yaşlanma sonrası zerdeçal boyalı kağıt ışıktan sonra en düşük pH değerine sahipken, beklenmedik şekilde en yüksek $\overline{DP}_v$ değerine de sahip numune olmuştur. Selüloz zincir kırılmasında etkili olan asit katalizli hidrolize yoğunlaşmıştır ancak oksidatif bozunma da göz ardı edilemeyecek bir diğer faktördür. Zerdeçal rizomlarından ekstrakte edilen curcumin molekülünün doğal antioksidant olduğu bilinmektedir [285]. Curcumin molekülünün polimerler üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar kısıtlı olsa da, molekülün fenolik OH gruplarından veya iki metoksimetil halkası arasındaki lineer bağdan H atomu verdiği böylece polimer üzerinde stabilizatör etkisi yarattığı bildirilmiştir [286, 287]. Benzer etkinin selüloz yaşlanmasında da meydana gelip gelmediğinin belirlenebilmesi için daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

BÖLÜM 8

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kültürel mirasın önemli değerlerinden olan yazma eserlerde boyarmadde ve demir mazi mürekkebi varlığında meydana gelen bozunmaların yaşlanma süresince davranışlarının model numuneler oluşturularak incelenmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca Millet Yazma Eser Kütüphanesi Feyzullah Efendi koleksiyonuna kayıtlı 62 ciltten oluşan Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân adlı yazma eserin kahverengimsi sayfalarında meydana gelen yoğun mürekkep korozyonunun sebebinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Yapılan analizler sonucu temsili numuneler hazırlanarak korozyonun yavaşlatılması için stabilizasyon çözeltilerinin uygulanması, etkinlikleri ve malzemeye olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bozunma kinetiği çalışmalarında glikozidik bağ kırılma sabitlerinin belirlenmesi de tezin amaçları arasındadır. Bu hedefler doğrultusunda yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

- Keşfü'l-Beyân an Sıfâtî'l-Hayevân Analizleri:

Elementel ve moleküler yapının tayini için eser üzerinde μ XRF, FTIR ve Raman spektroskopileri ile tahribatsız analizler yapılmıştır. Ayrıca doğal boyarmaddelerin kullanılması ihtimaline karşın, eserden dökülen parçalar toplanarak HPLC analizleri yapılmıştır. Eserin kağıt ve mürekkep kısımlarındaki renk bileşenleri de spektrofotometre ile belirlenmiş ve elementel içerik ile ilişkilendirilmiştir.

Yapılan μ XRF analizleri ve renk ölçümleri neticesinde genel olarak mürekkepten alınan Fe sinyali şiddeti ve kağıttan alınan Fe sinyali şiddetiyle olan farkı arttıkça mürekkep korozyonunun belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu durumun sebebi olarak mürekkepteki demir içeriğinin kağıt boyunca migrasyonu ve/veya kağıdın demir bazlı bir pigment ile renklendirilmiş olabileceği düşünülmüş ve tamamlayıcı teknikler olan Raman ve FTIR spektroskopisi ile moleküler yapının belirlenmesi amaçlı çalışmalar yapılmış ancak kağıdın demir bazlı bir pigment ile renklendirildiğine dair herhangi bir sonuç alınamamıştır.

Yapılan HPLC analizlerinde eserden alınan korozyonlu numunelerin mürekkep kısmında gallik asit ve elajik asit türevi tespit edilmiş olup, elde edilen elementel sonuçlar da göz önüne alındığında siyah mürekkebin demir mazı mürekkebi olduğu görülmüştür. Kromatografik analizlerde kağıtta emodin ve chrysophanol tespit edilmiştir. Bu moleküllerin kaynağı *Rheum* türleridir ve ülkemizde yetişen tek *Rheum* türü olan ılgının (*Rheum ribes* L.) yazma eser kağıtlarının renklendirilmesinde kullanılmış olma ihtimalinin yüksek olduğu görülmüştür.

- **Model Numuneler**

Yazma eser kağıtlarının renklendirilmesinde kullanıldığı bildirilen zerdeçal (*Curcuma longa* L.), cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss), aspir (*Carthamus tinctorius* L.) ve soğan (*Allium cepa* L.) kabuğu bitkileri ile kırmızı böceğinden (*Dactylopius coccus* Costa) ve ılgın (*Rheum ribes* L.) bitkisinden boyarmadde elde edilip saf selülozdan oluşan kağıtlar renklendirilmiş, üzerlerine demir mazı mürekkebi uygulanmıştır.

Numuneler mürekkep korozyonuna karşı en etkili antioksidantlar olan bromür tuzlarından 1-etil-3-metilimidazolyum bromürle (EMIMBr), asit giderme ajanı olarak da Bookkeeper® ile muamele edilmiştir. Uzun vadeli performanslarının incelenebilmesi için numuneler hızlandırılmış yaşlandırmaya maruz bırakılmıştır.

- **Sonuç ve Değerlendirmeler**

Doğal boyarmaddeler ile antioksidant ve asit giderme işlemlerinin sadece kağıda değil aynı zamanda mürekkebe olan etkisinin incelenmesi için pH ve renk ölçümleri yapılmıştır.

Yaşlanma ile tüm numunelerin ΔE değerlerinde değişim meydana gelmiştir. Yaşlanma sonrası aspir, ılgın ve soğan kabuğu ile boyanmış kağıtlarda; aspir, ılgın ve zerdeçal ile

boyanmış kağıtların mürekkebinde meydana gelen ΔE değişimi bunların stabilizasyon işlemi görmüşlerine kıyasla daha büyüktür.

Cehri ile boyanmış kağıt ve mürekkebi, zerdeçal ile boyanmış kağıt, kırmızı ile boyanmış kağıt ve mürekkebi ve soğan kabuğu ile boyanmış kağıdın mürekkebinde meydana gelen ΔE , bunların işlem görmüş numunelerine kıyasla daha küçüktür.

Gerçek kütüphane materyalleri kağıdı koruyucu özellikteki yüzey işlem maddelerini (ör: ahar) içerebileceğinden gerçek yaşlanmaları esnasında da deney sistemindekinden farklı ΔE değerleri elde edilecektir. İşlem görmüş ve görmemiş numuneler arasındaki ΔE farkı görece küçüktür ancak kırmızı ile boyanmış kağıtlarda yaşlanma ile ΔE 1,96 iken stabilizasyon işlemi görmüşünde ΔE 11,53'tür.

Eserlere yapılacak işlemlerin yan etkilerinin minimumda olması gerektiği görüşü göz önüne alınarak kırmızı böceği kullanılarak renklendirilmiş ancak yüzey işlemi yapılmamış gerçek kağıtlara 1-etil-3-metilimidazolyum bromür (EMIMBr) ve Bookkeeper® kombinasyonunun uygun olmadığı görülmüştür.

Hazırlanan tüm numunelerin pH değerleri yaşlanma sonrası hem kağıt hem de kağıt kısmında düşüş göstermiştir. Antioksidant sonrası asit giderme uygulamalarının ise tüm numunelerin kağıt ve mürekkep kısımlarında pH değerini iyileştirdiği tespit edilmiştir.

Yaşlandırma boyunca meydana gelen depolimerizasyon liflerin dayanımını dolayısıyla da kağıt mukavemetini tehdit etmektedir. Kağıdın yaşlanma süresince stabilitesi polimerizasyon derecesini belirlemeye olanak sağlayan viskozimetre ile belirlenmiş ve viskozite ortalama polimerizasyon derecesi ($\overline{DP}_v$) değerlerine ulaşılmıştır.

$\overline{DP}_v$ değeri 2664,66 olan Whatman kağıdına zerdeçaldan ekstarke edilen boyarmaddenin tanıtılması ile bu değer 2510,32'ye düşmüştür. Viskozite ortalama polimerizasyon derecesi aspir ile boyamayla 2484,48'e, kırmızıla boyamayla 2385,47'ye, soğan kabuğuyla boyamayla 2290,33'e, ışınlı boyamayla 2084,28'e ve cehri ile boyamayla 2074,32'ye düşmüştür.

Boyalı kağıtlar incelendiğinde yaşlandırma ile $\overline{DP}_v$ değerinde en az düşüş %21,72 ile zerdeçal boyalı kağıtta, en fazla düşüş ise %92,78 ile ışınlı boyalı kağıtta gözlenmiştir.

Zincir başına makaslanma sayısı (s_v) ve bağ kırılma yüzdesi (% δ) korelasyon göstermiş olup en küçük değerler zerdeçal ile boyanmış kağıtlardan, en büyük değerler ise ışınlı ile boyanmış kağıtlardan elde edilmiştir.

Işığın ile boyanmış kağıda demir mazı mürekkebinin sürülmesi $\overline{DP}_V$ değerinde 634,21'e kadar gerilemesine sebep olurken antioksidant ve asit giderme uygulamaları bu değeri 821,95'e yükselterek %29,6 oranında iyileştirmeyi başarmıştır.

12 günlük yaşlandırma sonunda stabilizasyon işlemi yapılmamış ışgın boyalı kağıdın mürekkebinin $\overline{DP}_V$ değeri 67,80'e kadar düşmüş, stabilizasyon işlemi yapılmış numunede ise 215,43'de kalmıştır. Buradan hareketle stabilizasyon işleminin $\overline{DP}_V$ değerini 3,17 katında tutmayı başardığı görülmüştür.

Ekenstam yaklaşımı ile çizilen grafiklerde yaşlandırma süresi (t) ile $(1/DP_t - 1/DP_0)$ arasında lineer bir ilişki olduğu varsayılarak glikozidik bağ kırılma hız sabitleri hesaplanmıştır.

Glikozidik bağ kırılma hız sabitleri zerdeçal boyalı kağıtta $9,2 \times 10^{-6} \text{ gün}^{-1}$, aspir boyalı kağıtta $1,8 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$, kırmızı boyalı kağıtta $2,7 \times 10^{-5} \text{ gün}^{-1}$, soğan kabuğu boyalı kağıtta $2,51 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$, cehri boyalı kağıtta $2,6 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$, ışgın boyalı kağıtta ise $4,9 \times 10^{-4} \text{ gün}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. En yüksek hız sabitine sahip ışgın ile boyanmış kağıt, en küçük hız sabitine sahip zerdeçal boyalı kağıdın 53 katı hızında glikozidik bağ kırılmasına uğramıştır.

Demir mazı mürekkebi içeren ışgın boyalı kağıtlarda ise 1-etil-3-metilimidazolyum bromür ve Bookkeeper® uygulamalarının glikozidik bağ kırılma hızını %70,85 oranında yavaşlattığı görülmüştür.

Yaşlandırma koşullarında hidrolize uğarayan selülozik zincirde kısalma meydana gelir ve reaktif türlerin olduğu oksidatif bozunma da depolimerizasyon prosesine katılır. Bozunma kinetiği çalışmalarından elde edilen veriler ve pH sonuçları birlikte değerlendirildiğinde zerdeçal ile boyanmış kağıtlarda ışıktan sonra en düşük pH değerleri elde edilirken en yüksek kimyasal stabilite performansı da zerdeçal boyalı kağıtlarda tespit edilmiştir. Zerdeçal bitkisinin rizomlarından ekstrakte edilen curcumin doğal antioksidanttır ve yaşlanma prosesinde molekülün fenolik OH gruplarından veya iki metoksimetil halkası arasındaki lineer bağdan H atomu vererek selüloz polimeri üzerinde stabilizatör etkisi yaratmış olma ihtimali vardır ancak daha fazla çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Lignin, hemiselüloz ve katkı maddelerinin selüloz bozunmasına katılımı yaşlanma sonrası kimyasal analizleri zorlaştırmaktadır. Bu yüzden model numuneler yüksek

oranda selülozdan oluşan Whatman kağıtları kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar saf selülozdan imal edilmiş kağıtlar için geçerli olup gerçek kütüphane ve arşiv malzemeleri farklı yaşlanma davranışları sergileyebileğinden bozunma büyüklükleri bazı farklılıklar gösterebilir. Ancak temel davranış aynı şekilde olacaktır ve referans olarak kullanılan Whatman kağıdı her grupta sabit tutulduğundan kullanılan boyarmaddeler ve mürekkep üzerindeki uygulamaların etkisi kıyaslama yapabilmek için önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Ayrıca hesaplanan $\overline{DP}_v$ değerleri kullanılan sabitlere göre değişkenlik gösterebilir. Bu çalışmada test edilen tüm numunelerde aynı sabitler kullanıldığı için numuneler arasında kıyaslama yapmak mümkün olmuştur.

Sonuç olarak; tespit edilen emodin ve chysaphanol molekülüne dayanarak Keşfü'l-Beyân an Sıfâti'l-Hayevân adlı yazma eserin *Rheum* türlerinden ılgın (*Rheum ribes L.*) ile renklendirilmiş, ayrıca tespit edilen elajik asit ve gallik asit molekülleri ve demir elementinden yola çıkarak demir mazı mürekkebi kullanılmış olma düşüncesiyle hazırlanan model numuneler üzerinde gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma çalışmaları 1-etil-3-metilimidazolyum bromürün antioksidant, Bookkeeper®'ın ise asit giderme çözeltisi olarak başarılı olduğunu kanıtlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] 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.
- [2] Barański, A., Łagan, J.M., Łojewski, T., ve Sawoszczuk, T., (2004). “Experimental Verification of Zou, Ueska 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.
- [3] Calvini, P., (2012). “The Role of the Ekenstam Equation on the Kinetics of Cellulose Hydrolytic Degradation”, *Cellulose*, 19:313-318.
- [4] Conte, V., Ceres, G., Mirruzzo, V., Kolar, J. ve Strlič, M., (2008). “Imidazolium-based Ionic Liquids for the Efficient Treatment of Iron Gall Inked Papers”, *ChemSusChem*, 1:921-926.
- [5] Kolar, J., Možir, A., Balažic, A., Strlič, M., Ceres, G., Conte, V., Mirruzzo, V., Steemers, T. ve de Bruin, G., (2008). “New Antioxidant Treatments for Transition Metal Containing Inks and Pigments”, 29:184-198.
- [6] Strlič, M., Cséfalvayová, L., Kolar, J., Menart, E., Kosek, J., Barry, C, Higgitt, C. ve Cessar, M., (2010). “Non-destructive Characterisation of Iron Gall Ink Drawings: Not Such a Galling Problem”, *Talanta*, 81(1-2):412-417.
- [7] Zaccaron, S., (2014),. The Influence of Sizing and Iron-gall Inks on the Kinetics and Degradation Mechanism of Cellulose in Sealed Vessel, Doktora Tezi, Ca’Foscari University of Venice, Scienze Chimiche, Venedik.
- [8] Couvrat Desvergnés, A. ve Berghe, I.V., (2017). “Dyestuff Identification and Significance of Interleaves from Moroccan Manuscripts of Dalā’il al-Khayrāt”, *Studies in Conservation*, 63(4):236-250.
- [9] 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.
- [10] Kontturi, E.J, (2005). Surface Chemistry of Cellulose: From Natural Fibres to Model Surfaces, Eindhoven University of Technology, Eindhoven.

- [11] 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.
- [12] Painter, P.C. ve Coleman, M.M., (2008). Essentials of Polymer Science and Engineering, DEStech Publications, Pennsylvania.
- [13] 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.
- [14] Wu, C., (2004). Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques, Second Edition, Marcel Dekker Inc., New York.
- [15] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. ve Wagenknecht, W., (1998). Comprehensive Cellulose Chemistry Vol 1: Fundamentals and Analytical Methods, Wiley VCH, Weinheim.
- [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] Walker, A., (2013), Basic Preservation for Library and Archive Collections, https://www.bl.uk/aboutus/stratpolprog/collectioncare/publications/booklets/basic_preservation.pdf, 10 Eylül 2018.
- [18] Hughes, S., (2002). “Managing the Preservation of Library and Archive Collections in Historic Buildings”, NPO Preservation Guidance Occasional Papers, National Preservation Office, London.
- [19] 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.
- [20] McIntyre, J., Kirtley, T., Barrett, A. ve Jones, I., (2000). “Guidance for Exhibiting Archive and Library Materials”, National Preservation Office, London.
- [21] Atalla, R., Bond, J., Hunt, C. ve Agarwal, U., (2000). “Report on: Quantification and Prediction of Ageing of Printing and Writing Materials Exposed to Light: ASTM Research Program into the Effect of Ageing on Printing and Writing Papers”, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Wisconsin.
- [22] Havermans, J. ve Dufour, J., (1997). “Photo Oxidation of Paper Documents. A Literature Review”, Restaurator, 18(3):103-114.
- [23] Adcock, E.P., Varmaloff, M.T. ve Kremp, V., IFLA Principles for the Care and Handling of Library Material, <https://www.ifla.org/files/assets/pac/ipi/ipi1-en.pdf>, 15 Aralık 2018.
- [24] American Institution for Conservation, Mold/Fungi, http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/pcc/12_mold-fungi.pdf, 8 Mayıs 2018.
- [25] Pinniger, D., (2012), Managing Pests in Paper-based Collections, https://www.bl.uk/aboutus/stratpolprog/collectioncare/publications/booklets/managing_pests_in_paper-based_collections.pdf, 27 Haziran 2018.

- [26] Nefeszade, İ., (1938). *Gülzar-ı Savab*, Güzel Sanatlar Akademisi, İstanbul.
- [27] Levey, M., (1962). *Medieval Arabic Bookmaking and its Relation to Early Chemistry and Pharmacology*, Transactions of the American Philosophical Society, 52(4):1-79.
- [28] Deroche, F., (2005). *Islamic Codicology: An Introduction to the Study of Manuscripts in Arabic Script*, Al-Furqan Islamic Heritage Foundation, London.
- [29] Crespo, C. ve Vinas, V., (1984). *The Preservation and Restoration of Paper Records and Books: a RAMP Study with Guidelines*, United Nations Educational Scientific and Cultural Organization, Paris.
- [30] Reháková, M. Čeppan, M., Vizárová, K., Peller, A., Stojkovičová, D. ve Hricková, M., (2015). "Study of Stability of Brown-gray Inks on Paper Support", *Heritage Science*, 3:8.
- [31] Kolar, J., Malešič, J., Kočar, D., Strlič, M., De Bruin, G. ve Koleča, D., (2012). "Characterisation of Paper Containing Iron Gall ink Using Size Exclusion Chromatography", *Polymer Degradation and Stability*, 97:2212-2216.
- [32] 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.
- [33] McCrady, E., (1996). "Effects of Metals on Paper: A Literature Review", *Alkaline Paper Advocate*, 9(1).
- [34] 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.
- [35] Chiavari, G., Montalbani, S., Prati, S., Keheyan, Y. ve Baroni, S., (2007). "Application of Analytical Pyrolysis for the Characterisation of Old Inks", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80: 400-405.
- [36] Senvaitiene, J., Beganskiene, A. ve Kareiva, A., (2005). "Spectroscopic Evaluation of Characterization of Different Historical Writing Inks", *Vibrational Spectroscopy*, 37: 61-67.
- [37] Lee, A.S., Mahon, P.J. ve Creagh D.C., (2006). "Raman Analysis of Iron Gall Inks on Parchment", *Vibrational Spectroscopy*, 41: 170-175.
- [38] Joksimovic, G. ve Markovic, Z., (2007). "Investigation of the Mechanism of Acidic Hydrolysis of Cellulose", *Acta Agriculturae Serbica*, 24:51-57.
- [39] Zervos, S., (2010). "Natural and Accelerated Ageing of Cellulose and Paper: A Literature Review"; Derleyen: Lejeune, A. ve Deprez, T., (2010). *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Chapter 5, Nova Publishing, New York.
- [40] Rouchon, V., Belhadj, O., Duranton, M., Gimat, A. ve Massiani, P., (2016). "Application of Arrhenius Law to DP and Zero-span Tensile Strength Measurements Taken on Iron Gall Ink Impregnated Papers: Relevance of Artificial Ageing Protocols", *Applied Physics A*, 122(8):773-783.
- [41] Rouchon, V., Duranton, M., Burgaud, C., Pellizzi, E. ve Lavédrine, B., (2011). "Room Temperature Study of Iron Gall Ink Impregnated Paper Degradation

- Under Various Oxygen and Humidity Conditions: Time-Dependent Monitoring by Viscosity and X-Ray Absorption Near-Edge Spectrometry Measurements”, *Analytical Chemistry*, 83(7):2589-2597.
- [42] 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.
 - [43] Neevel, J.G., (2009). “Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions”, *Restaurator*, 30(1-2):3-15.
 - [44] Guild, S., Tse, S. ve Trojan-Bedynski, M., (2012). “Technical Note on Treatment Options for Iron Gall Ink on Paper with a Focus on Calcium Phytate”, *Journal of the Canadian Association for Conservation*, 37:17-21.
 - [45] 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.
 - [46] Barański, A., Łagan, J.M. ve Łojewski, T., (2005). “Acid-catalysed Degradation”, 93-109; Derleyen: Strlič, M. ve Kolar, J., (2005). *Ageing and Stabilisation of Paper*, National and University Library, Ljubljana.
 - [47] Ahn, K., Banik, G. ve Potthast, A., (2012). “Sustainability of Mass-deacidification. Part II: Evaluation of Alkaline Reserve”, *Restaurator*, 33:48-75.
 - [48] Baty, J.W., Maitland, C.L., Minter, W. ve Hubbe, M.A., (2010). “Deacidification for the Conservation and Preservation of Paper-based Works: A Review”, *BioResources*, 5:1955-2023.
 - [49] Cheradame, H., Ipert, S. ve Rousset, E., (2003). “Mass Deacidification of Paper and Books. I: Study of the Limitations of the Gas Phase Processes”, *Restaurator*, 24:227-239.
 - [50] Rousset, E., Ipert, S. ve Cheradame, H., (2004). “Mass Deacidification of Paper and Books. II: Deacidification in the Liquid Phase Using Aminosilanes”, *Restaurator*, 25:104-118.
 - [51] Kolar, J., Strlič, M. ve Pihlar, B., (2001). “New Colourimetric Method for Determination of Hydroxyl Radicals During Ageing of Cellulose”, *Analytica Chimica Acta*, 431(2):313-319.
 - [52] Blüher, A. ve Vogelsanger, B., (2001). “Mass Deacidification of Paper”, *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 55(11):981-989.
 - [53] Bukovský, V., (2005). “The Analysis of Alkaline Reserve in Paper After Deacidification”, *Restaurator*, 26:265-275.
 - [54] Lienardy, A. ve Van Damme, P., (1990). “Practical Deacidification”, *Restaurator*, 11:1-21.
 - [55] Reissland, B., (1999). “Ink Corrosion Aqueous and Non-aqueous Treatment of Paper Objects- State of Art”, *Restaurator*, 20:167-180.
 - [56] Shahani, J.C. ve Hengemilhe, F.H., (1995). “Effect of Some Deacidification Agents on Copper-catalyzed Degradation of Paper”, *Library of Congress, Preservation Directorate*, Washington D.C.

- [57] Kolar, J. ve Novak, G., (1996). "Effect of Various Deacidification Solutions on the Stability of Cellulose Pulps", *Restaurator*, 17:25-31.
- [58] Zervos, S. ve Alexopoulou, I., (2015). "Paper Conservation Methods: A Literature Review", *Cellulose*, 22(5):2859-2897.
- [59] Shahani, C.J. ve Hengemihle, F.H., (1986). "The Influence of Copper and Iron on the Permanence of Paper", 387-410; Derleyen: Needles, H.L. ve Zeronian, S.H. (1986). *Historic Textile and Paper Materials. Conservation and Characterization*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington D.C.
- [60] Calvini, P., Grosso, V., Hey, M., Rossi, L. ve Santucci, L., (1988). "Deacidification of Paper- A More Fundamental Approach", *Journal of the Institute of Paper Conservation*, 12(1):35-39.
- [61] Kelly, G.B., (1972). "Practical Aspects of Deacidification", *International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*, 13(1):16-28.
- [62] Seki, M., Sonoda, N., Morita, T. ve Okayama, T., (2005). "A New technique for Strengthening Book Papers Using Cellulose Derivatives", *Restaurator*, 26:239-249.
- [63] Porck, H.J., (1996). "Mass Deacidification. An Update on Possibilities and Limitations", *European Commission on Preservation and Access*, Washington D.C.
- [64] Smith, R.D., (1988). "Non-aqueous Deacidification: Its Philosophies, Origin, Development and Status", *Journal of the Institute of Paper Conservation*, 12(1):31-34.
- [65] Vinther, H.B., (2005). "Improving Ageing Properties of Paper with Iron-gall Ink by Interleaving with Papers Impregnated with Alkaline Buffer and Antioxidant", *Restaurator*, 26:190-202.
- [66] Middleton, S., Scallan, A.M., Zou, X. ve Page, D.H., (1996). "Method for the Deacidification of Papers and Books", *Tappi Journal*, 79(11):187-195.
- [67] Hubbe, M.A., (2004). "Acidic and Alkaline Sizings for Printing, Writing and Drawing Papers", *The Book and Paper Group Annual*, 23:139-151.
- [68] Wagner, B., Bulska, E. ve Sobucki, W., (2008). "Magnesium Distribution in Paper Subjected to Deacidification Investigated by means of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy", *Journal of Cultural Heritage*, 9:60-65.
- [69] Henniges, U., Banik, G. ve Potthast, A., (2004). "A CSC Book Saver Spraying System in Single Item Conservation", *ICOM-CC Graphic Documents Meeting*, 11-12 March 2004, Ljubljana.
- [70] Ramin, M., Andres, H., Blüher, A., Reist, M. ve Wälchli, M., (2009). "Paper Deacidification", *Journal of Paper Conservation*, 19(3):17-25.
- [71] Anders, M., (2013). "Book and Paper Preservation", 1087-1108; Derleyen: Holik, H., (2013), *Handbook of Paper and Board*, Vol 2, Wiley, Weinheim.

- [72] Calvini, P. ve Gorassini, A., (2002). "The Degrading Action of Iron and Copper on Paper. A FTIR-deconvolution Analysis", *Restaurator*, 23:205-221.
- [73] Neevel, J.G., (2002). "(Im)possibilities of the Phytate Treatment of Ink Corrosion", 74-86; Derleyen: Mosk, J.A. ve Tennent, N.H., (2002). *Contributions to Conservation*, James & James, London.
- [74] Kolar, J., Strlič, M., Budnar, M., Malešič, J., Šelih, V.S. ve Simcic, J., (2003). "Stabilisation of Corrosive Iron Gall Inks", *Acta Chimica Slovenica*, 50(4):763-770.
- [75] Kolar, J. ve Strlič, M., (2006). *Iron Gall Inks: on Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*, National and University Library, Ljubljana.
- [76] Malešič, J., Kolar, J., Strlič, M. ve Polanc, S., (2005). "The Use of Halides for Stabilisation of Iron Gall Ink Containing Paper- the Pronounced Effect of Cation", *e-PS*, 13-18.
- [77] Swatloski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D. ve Rogers, R.D., (2002). "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids", *Journal of the American Chemical Society*, 124(18):4974-4975.
- [78] Zhu, S., Wu, Y., Chen, Q., Yu, Z., Wang, C., Jin, S., Ding, Y. ve Wu, G., (2006). "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids and Its Application: A Mini-review", *Green Chemistry*, 8:325-327.
- [79] Zhao, D., Liao, Y. Ve Zhang, Z., (2007). "Toxicity of Ionic Liquids", *CLEAN-Soil, Air, Water*, 35(1):42-48.
- [80] Tse, S., Trojan-Bedynski, M. ve St-Jacques, D., (2012). "Treatment Considerations for the Haggadah Prayer Book: Evaluation of Two Antioxidants for Treatment of Copper-containing Inks and Colorants", *The Book and Paper Group Annual*, 31:87-97.
- [81] Zollinger, H., (2003). *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, Ochsenfurt.
- [82] Lewicka, K., Siemion, P. ve Kurcok, P., (2015). "Chemical Modifications of Starch: Microwawe Effect", *International Journal of Polymer Science*, 1-10.
- [83] Bechold, T. ve Mussak, R., (2009). *Handbook of Natural Colorants*, John & Wiley Sons Ltd., West Sussex.
- [84] Sivakumar, V., Vijaeswarri, J. ve Anna, J.L., (2011). "Effective Natural Dye Extraction from Different Plant Materials Using Ultrasound", *Industrial Crops and Products*, 33:116-122.
- [85] World Health Organization International Agency for Research on Cancer, (2010). "Some Aromatic Amines, Organic Dyes and Related Exposures", *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*, Vol 99, <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono99.pdf>, 17 Aralık 2018.
- [86] Cristea, D. ve Vilarem, G. (2006). "Improving Light Fastness of Natural Dyes on Cotton Yarn", *Dyes and Pigments*, 70:238-245.

- [87] Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K. ve Gürses, M.S.; (2016). *Dyes and Pigments: Their Structure and Properties*, Springer International Publishing, Switzerland.
- [88] Cserháti, T., (2007). *Liquid Chromatography of natural Pigments and Synthetic Dyes*, Elsevier, Amsterdam.
- [89] Kulkarni, S., Gokhale, A.V., Bodake, U.M. ve Pathade, G.R., (2011). "Cotton Dyeing with Natural Dye Extracted from Pomegranate (*Punica granatum*) Peel", *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 1(2):135-139.
- [90] Drzewinska, E., (2008). "Influence of Chemithermomechanical Pulp on the Color of Pulps Dyed with Direct Dyes", *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 16(2/67):105-107.
- [91] Drzewinska, E., (2008). "The Influence of Pulp on the Color of Dyed Papers", *Fibers & Textiles in Eastern Europe*, 16(1/66):103-107.
- [92] Loveday, H., (2001). *Islamic Paper, A Study of the Ancient Craft*, Archetype Publications, London.
- [93] Grygar, T., Kučková, Š., Hradil, D. ve Hradilová, D., (2003). "Electrochemical Analysis of Natural Solid Organic Dyes and Pigments", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(10):706-713.
- [94] Tsatsarou-Michalaki, A., Hliopoulos, N., Priniotakis, G. ve Mpoussias, C., (2008). "Natural Dyes Unifying the Heritage of the Past for Eco-friendly Future", *SynEnergy Forum*, 28-31 May 2008, Spetses Island, Greece.
- [95] Karadağ, R., (2007). *Doğal Boyamacılık*, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Döner Sermaye İşletmesi Merkez Müdürlüğü, Ankara.
- [96] Yusuf, M., Shabbir, M. ve Mohammad, F., (2017). "Natural Colorants: Historical, Processing and Sustainable Prospects", *Natural Products and Bioprospecting*, 7(1):123-145.
- [97] Erdoğan, G., Karadağ, R. ve Dölen, E., (2004). "The Determination of Stability Constants Mixed-ligand Complexes of Quercetin and Digallis Acid", 4th AACD Congress, 29 Eylül-3 Ekim 2004, Kuşadası.
- [98] Blanc, R., Espejo, T., Montes, A., Torres, D., Crovetto, G., Novalón, A. ve Vélchez, J.L., (2006). "Sampling and Identification of Natural Dyes in Historical Maps and Drawings by Liquid Chromatography with Diode-Array Detection", *Journal of Chromatography A*, 1122:105-113.
- [99] Samanta, A. ve Agarwal, P., (2009). "Application of Natural Dyes on Textiles", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 34:384-399.
- [100] Barkeshli, M., (2008). "Historical Analysis of Materials Used in Iranian Paper Dyeing with Special Reference to the Effect of Henna Dye on Paper Based on Scientific Analysis", 15th Triennial Conference, 22-26 September 2008, New Delhi.
- [101] Septhum, C., Rattanaphi, V. ve Rattanaphi, S., (2007). "UV-Vis Spectroscopic Study of Natural Dyes with Alum as a Mordant", *Suranaree Journal of Science and Technology*, 14(1):91-97.

- [102] McNab, H., Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N. ve Quye, A., (2009). "Negative Ion ESI-MS Analysis of Natural Yellow Dye Flavonoids- An Isotropic Labelling Study", *International Journal of Spectrometry*, 284:57-65.
- [103] Kumar, S. ve Pandey, A.K., (2013). "Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview", *The Scientific World Journal*, 11-12-162750.
- [104] Andersen, O.M. ve Markham, K.R., (2005). *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*, CRC Press, Boca Raton.
- [105] U.S Department of Agriculture, (2003). "USDA Database for the Flavonoid Content of Selected Foods", *Nutrition Research*, 17(6).
- [106] de Castilho, T.S., Matias, T.M., Nicolini, K.P. ve Nicolini, J., (2018). "Study of Interaction Between Metal Ions and Quercetin", *Food Science and Human Wellness*, 7(3):215-219.
- [107] Bajaj, Y.P.S., (2010). *Biotechnology in Agriculture and Forestry 33, Medicinal and Aromatis Plants VIII*, Springer-Verlag & Heidelberg GmbH & Co., Berlin.
- [108] El-Najjar, N., Gali-Muhtasib, H., Ketola, R.A., Vuorela, P., Urtti, A. ve Vuorela, H., (2011). "The Chemical and Biological Activities of Quinones: Overview and Implications in Analytical Detection", *Phytochemistry Reviews*, 10:353-370.
- [109] Harborne, J.B., (1973). *Phytochemical Methods A Guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, Chapman and Hall, New York.
- [110] Fouillaud, M., Caro, Y., Venkatachalam, M., Grondin, I. ve Dufossé, L., (2018). "Anthraquinones", *Phenolic Compounds in Food Characterization and Analysis*, 130-170.
- [111] Caro, Y., Anamale, L., Fouillaud, M., Laurent, P., Petit, T. ve Dufosse, L., (2012). "Natural Hydroxyanthraquinoid Pigments as Potent Food Grade Colorants: an Overview", *Natural Products and Bioprospecting*, 2(5):174-193.
- [112] Hunger, K., (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Kelkheim.
- [113] Cardon, D., (2001). *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*, Archetype Publications, London.
- [114] Ferreira, E.S., Hulme, A.N., McNab, H. ve Quye, A., (2004). "The Natural Constituents of Historical Textile Dyes", *Chemistry Society Reviews*, 33(6):329-336.
- [115] Smartt, J. ve Nwokolo, E., (1996). *Food and Feed from Legumes and Oilseeds*, Chapman&Hall, London.
- [116] Estaugh, N., Walsh, V., Chaplin T ve Siddall, R., (2008). *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier Ltd., Burlington.
- [117] Saito, K., (1991). "A New Method for Reddening Dyer's Saffron Florets: Evaluation of Carthamin Productivity", *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 192:343-347.
- [118] Kırıcı, S. ve Meral, Y., (1998). "Taban ve Kıraç Koşullarının Apir Çeşitlerinde Çiçek Verimleri ve Boyarmadde Oranlarına Etkileri", 7(1):31-37.

- [119] Cho, M., Paik, Y. ve Hahn, T., (2000). "Enzymatic Conversion of Precarthamin to Carthamin by a Purified Enzyme from the Yellow Petals of Safflower", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9):3917-3921.
- [120] Machewad, G.M., Ghatge, P., Chappalwar, V., Jadhav, B. ve Chappalwar, A., (2012). "Studies on Extraction of Safflower Pigments and Its Utilization in Ice Cream", *Journal of Food Processing and Technology*, 3(8):172.
- [121] Ghorbani, E., Keleshteri, R.H., Shahbazi, M., Moradi, F. ve Sadri, M., (2015). "Optimization of Extraction Yield of Carthamine and Safflower yellow Pigments from Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Under Different Treatments and Solvent Systems", *Research Journal of Pharmacognosy*, 2(1):17-23.
- [122] Chakraborty, J.N., (2010). *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, Woodhead Publishing, New Delhi.
- [123] Clementi, C., Basconi, G., Pellegrino, R. ve Romani, A., (2014). "*Carthamus tinctorius* L.: A Photophysical Study of the Main Coloured Species for Artwork Diagnostic Purposes", *Dyes and Pigments*, 103:127-137.
- [124] Watanabe, T., Hasegawa, N., Yamamoto, A., Nagai, S. ve Terabe, S., (2015). "Separation and Determination of Yellow and Red Safflower Pigments in Food by Capillary Electrophoresis", *Bioscience, Biotechnology and Biotechnology*, 61(7):1179-1183.
- [125] Kanehira, T., Naruse, A., Fukushima, A. ve Saito, K., (1990). "Decomposition of Carthamin in Aqueous Solutions: Influence of Temperature, pH, Light, Buffer Systems, External Gas Phases, Metal Ions and Certain Chemicals", *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 190(4):299-305.
- [126] Laursen, R. ve Mouri, C., (2013). "Decomposition and Analysis of Carthamin in Safflower-dyed Textiles", *e-PS*, 10:35-37.
- [127] Blair, S.S., (2000). "Color and Gold: The Decorated Papers Used in Manuscripts in Later Islamic Times", *Muqarnas*, 17:24-36.
- [128] Karapaganagiotis, I. ve Chrysoulakis, Y., (2006). "Investigation of Red Natural Dyes Used in Historical Objects by HPLC-DAD-MS", *Annali di Chimica*, 96(1-2):75-84.
- [129] Wouters, J., Grzywacz, C.M. ve Claro, A., (2010). "Markers for Identification of Faded Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) Colorants by HPLC-PDA-MS-Ancient Fibres, Pigments, Paints and Cosmetic Derived from Antique Recipes", *Studies in Conservation*, 55(3):186-203.
- [130] Jadhav, B.A.ve Joshi, A.A., (2015). "Extraction and Quantitative Estimation of Bio Active Component (Yellow and Red Carthamin) from Dried Safflower Petals", *Indian Journal of Science and Technology*, 8(16):1-5.
- [131] Lee, Y., Lee, J., Kim, Y., Choi, S., Ham, S.W. ve Kim, K.J., (2008). "Investigation of Natural Dyes and Ancient Textiles from Korea Using TOF-SIMS", *Applied Surface Science*, 255:1033-1036.
- [132] Saito, K., (1992). "Hydrogen Peroxide, an Excellent Chromogenic Reagent for Reddening Dyer's Saffron Flowers", *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 195:443-445.

- [133] Koren, Z.C., (2001). "A Successful Talmudic-Flavored High-Performance Liquid Chromatographic Analysis of Carthamin from Red Safflower Dyeings", Dyes in Art and Archaeology, Archetype Publications, London.
- [134] Munzuroğlu, Ö., Karataş, F. ve Gür, N., (2000). "Işgın (*Rheum ribes* L.) Bitkisindeki A, E ve C Vitaminleri ile Selenyum Düzeylerinin Araştırılması", Türkiye Biyoloji Dergisi, 24:397-404.
- [135] Polat, R., Çakılcıoğlu, U., Ertuğ, F. ve Satıl, F., (2012). "An Evaluation of Ethnobotanical Studies in Eastern Anatolia", Biological Diversity and Conservation, 5(2):23-40.
- [136] Rashid, S., Kaloo, Z. A., Singh, S. ve Bashir, I., (2014). "Medicinal Importance of Genus *Rheum*- A Review", International Journal of Advanced Research, 2(7):261-267.
- [137] Tosun, F. ve Akyüz Kızılay, Ç., (2003). "Anthraquinones and Flavonoids from *Rheum Ribes*", Journal of Faculty of Pharmacy of Ankara University, 32(1):31-35.
- [138] Koyuncu, M., (2007). "Investigation of Colorimetric Properties of Woolen Yarn Dyed with *Rheum Ribes* Plant Root Extract", Asian Journal of Chemistry, 19(5):4043-4051.
- [139] Özgökçe, F. ve Yılmaz, İ., (2002). "Dye Plants of East Anatolia Region (Turkey)", 454-460; Economic Botany, The New York Botanical Garden Press, New York.
- [140] Gönen, B., (2008). Van Kilimlerinde Kullanılan İpliklerin Bitkisel Boyarmaddelerle Geleneksel Boyama İşlemi ve Renk Denemeleri, Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Geleneksel Türk El Sanatları Anabilim Dalı, Van.
- [141] Wen, Y. ve Lei, F., (2011). "Study on Dyeing Properties of Chrysophanol on Poly(trimethylene terephthalate) Fiber", Advanced Material Research, 396-398:1201-1205.
- [142] Qian, Z.J., Zhang, C., Li, Y.X., Je, J.Y., Kim, S.K. ve Jung, W.K., (2011). "Protective Effects of Emodin and Chrysophanol Isolated from Marine Fungus *Aspergillus* sp. on Ethanol-induced Toxicity in HepG2/CYP2E1 Cells", Evidence-based Complementary and Alternative Medicine, 1:452621.
- [143] Kayabaşı, N. ve Arlı, M., (2001). "Cehri (*Rhamnus petiolaris*)'den Elde Edilen Renkler", Tarım Bilimleri Dergisi, 7(3):128-134.
- [144] Tanker, N., (1971). "Rhamnus Petiolaris Boiss, Bitkisi ve Gövde Kabuklarının Morfolojik ve Anatomik Olarak İncelenmesi", Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Mecmuası, 1:36-52.
- [145] Somuncu, M., (2004). "Cehri Üretimi ve Ticaretinin 19. Yüzyılda Kayseri Ekonomisindeki Önemi", Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, 22:99-125.
- [146] "Cehri Bitkisi" <http://www.bio.brandeis.edu/fieldbio/Survival/Pages/buckthorn.html>, 5 Ocak 2019.

- [147] Karadağ, R., (2007). Doğal Boyamacılık, T.C. Kültür ve Turizm Bakanlığı Döner Sermaye İşletmesi Merkez Müdürlüğü, Ankara.
- [148] Deveoğlu, O., (2008). Cehri (*Rhamnus Petiolaris* Boiss) Bitkisinden Pigment Eldesi, Analizi ve Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı, İstanbul.
- [149] Deveoğlu, O., Torgan, E. Ve Karadağ, R., (2012). “High-performance Liquid Chromatography of Some Natural Dyes: Analysis of Plant Extracts and Dyed Textiles”, *Coloration Technology*, 128:133-138.
- [150] Şanlı, H. S. ve Kayabaşı, N., (2008). “A Research About Colours Obtained from Some Important Plants Used for Plant Dyeing and Light and Friction Fastness Values of Those Colours”, *The Social Sciences*, 3(3):223-230.
- [151] Saunders, D. Ve Kirby, J.,(1994). “Light-induced Colour Changes in Red and Yellow Lake Pigments”, *National Gallery Technical Bulletin*, 15:79-97.
- [152] Mounier, A. ve Daniel, F., (2017). “Pigments & Dyes in a Collection of Medieval Illuminations (14th-16th Century)”, *Color Research and Application*, 24(6):807-822.
- [153] Deveoğlu, O., Karadağ, R. ve Yurdun, T., (2009). “Preparation and HPLC Analysis of the Natural Pigments Obtained from Buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss) Dye Plants”, *Jordan Journal of Chemistry*, 4(4):377-385.
- [154] Deveoğlu, O., Erkan, G., Torgan, E. ve Karadağ, R., (2013). “The Evaluation of Procedures for Dyeing Silk with Buckthorn and Walloon Oak on the Basis of Colour Changes and Fastness Characteristics”, *Coloration Technology*, 129(3):223-231.
- [155] Kahraman, N., (2017). Tarihi Tekstillerdeki Boyarmadde ve Metallerin Karakterizasyonlarının Belirlenmesi İçin Yöntem Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programı, İstanbul.
- [156] Keskin, B., (2014). *Curcuma longa* L. Üzerinde Fitoterapötik Araştırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı Fitoterapi Programı, Ankara.
- [157] Esatbeyoglu, T., Huebbe, P., Ernst, I.M.A., Chin, D., Wagner, A.E. ve Rimbach, G., (2012). “Curcumin- From Molecule to Biological Function”, *Angewandte Chemie*, 51:5308-5332.
- [158] Dweck, A.C., (2002). “Natural Ingredients for Colouring and Styling”, *International Journal of Cosmetic Science*, 24:287-302.
- [159] Khan, S., Imran, M., Butt, T.T., Shah, S.W.A., Sohail, M., Malik, A., das, S., Thu, H.E., Adam, A. ve Hussain, Z., (2018). “Curcumin Based Nanomedicines as Efficient Nanoplatform for Treatment of Cancer: New Developments in Reversing Cancer Drug Resistance, Rapid Internalization and Improved Anticancer Efficacy”, *Trends in Food Science & Technology*, 80 (2018):8-22.
- [160] Ahn, C. ve Obendorf, S.K., (2006). “GC-MS Analysis of Dyes Extracted from Turmeric”, *Fibers and Polymers*, 7(2):158-163.

- [161] del Hoyo-Meléndez, J.M. ve Mecklenburg, M.F., (2011). "The Use of Micro-Fading Spectrometry to Evaluate the Light Fastness of Materials in Oxygen-Free Environments", *Spectroscopy Letters*, 44(2):113-121.
- [162] Mulec, I. ve Gorjanc, M., (2015). "The Influence of Mordanting on the Dyeability of Cotton Dyed with Turmeric Extract", *Tekstilec*, 58(3):199-208.
- [163] Crews, P.C., (1987). "The Fading Rates of Some Natural Dyes", *Studies in Conservation*, 32(2):65-72.
- [164] Gulmini, M., Idone, A., Diana, E., Gastaldi, D., Vaudan, D. ve Aceto, M., (2013). "Identification of Dyestuffs in Historical Textiles: Strong and Weak Points of a Non-invasive Approach", *Dyes and Pigments*, 98:136-145.
- [165] Lee, J., Ceglia, A., Kim, K. ve Lee, Y., (2011). "Characterization of Dyed Textiles Using TOM-SIMS and FT-IR", *Surface and Interface Analysis*, 44:653-657.
- [166] Lech, K. ve Jarosz, M., (2011). "Novel methodology for the Extraction and Identification of Natural Dyestuffs in Historical Textiles by HPLC-UV-Vis-ESI-MS. Case Study: Chasubles from the Wawel Cathedral Collection", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399:3241-3251.
- [167] Nyström, I., (2015). "Spectroscopic Analysis of Artists' Pigments and Materials Used in Southern Swedish Painted Wall Hangings from the Eighteenth and Nineteenth Centuries", *Studies in Conservation*, 60(6):353-367.
- [168] Casas-Catalán, M.J. ve Doménech-Carbó, M.T., (2005). "Identification of Natural Dyes Used in Works of Art by Pyrolysis-Gas Chromatography / Mass Spectrometry Combined with in situ Trimethylsilylation, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382:259-268.
- [169] Brosseau, C.L., Rayner, K.S., Casadio, F., Grzywacz, C. ve van Duyne, R.P., (2009). "Surface-enhanced Raman Spectroscopy: A Direct Method to Identify Colorants in Various Artist Media", *Analytical Chemistry*, 81:7443-7447.
- [170] Koperska, M., Łojewski, T. ve Łojewska, J., (2011). "Vibrational Spectroscopy to Study degradation of Natural Dyes. Assessment of Oxygen-free cassette for Safe Exposition of Artefacts", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399:3271-3283.
- [171] Lee, D. J., Bacon, L. ve Daniels, V., (1985). "Some Conservation Problems Encountered with Turmeric on Ethnographic Objects", *Studies in Conservation*, 30(4):184-188.
- [172] Karabulut, S., (2009). Koşinilden Karminik Asit Pigmenti Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- [173] Donkin, R.A., (1977). "The Insect Dyes of Western and West-central Asia", *Anthropos*, 72(5-6):847-880.
- [174] Serrano, A., Sousa, M.N., Hallett, J., Lopes, J.A. ve Olivera, M.C., (2011). "Analysis of Natural Red Dyes (Cochineal) in Textiles of Historical Importance Using HPLC and Multivariate Data Analysis", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(2):735-743.

- [175] Maynez-Rojas, M.A., Casanova-González, E. ve Ruvalcaba-Sil, J.L., (2017). "Identification of Natural Red and Purple Dyes on Textiles by Fiber-optics Reflectance Spectroscopy", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 178 (2017):239-250.
- [176] Kogou, S., Lucian, A., Bellesia, S., Burgio, L., Bailey, K., Brooks, C. ve Liang, H., (2015). "A Holistic Multimodal Approach to the Non-invasive Analysis of Watercolour Paintings", *Applied Physics A*, 121:999-1014.
- [177] Pozzi, F., van den berg, K.J., Fiedler, I. ve Casadio, F., (2014). "A Systematic Analysis of Red Lake Pigments in French Impressionist and Post-impressionist Paintings by Surface-enhanced Raman", *Journal of Raman Spectroscopy*, 45:1119-1126.
- [178] Valianau, L., Karapanagiotis, I. ve Chryssoulakis, Y., (2009). "Comparison of Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Historical Textiles by High-performance Liquid Chromatography", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395:2175-2189.
- [179] Karapanagiotis, I., Tsakalof, A. ve Chryssoulakis, Y., (2005). "Identification of Red Natural Dyes in Post-Byzantine Icons by HPLC", *Journal of Liquid Chromatography and Related Techniques*, 28:739-749.
- [180] Laursen, R.A. ve Zhang, X., (2005). "Development of Mild Extraction Methods for the Analysis of Natural Dyes in Textiles of Historical Interest Using LC-Diode Array Detector-MS", *Analytical Chemistry*, 77:2022-2025
- [181] Akı, C., (2015). *Allium Cepa L. ve Vicia Faba L. Türlerinde Bir Bitki Aktivatörünün Genotoksik Etkilerinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Çanakkale.
- [182] Tanker, N. ve Kurucu, S., (1979). "Türkiye’de Doğal Olarak Yetişen Bazı Allium (Soğan) Türleri Üzerinde Sitotaksonomik Araştırmalar", *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Mecmuası*, 9:64-80.
- [183] DeRoo, C.S. ve Armitage, R.A., (2011). "Direct Identification of Dyes in Textiles by Direct Analysis in Real Time-Time of Flight Mass Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 83:6924-6928.
- [184] Korur, N.R., (1937). *Türkiye’de Nebati Boyalar*, Yüksek Ziraat Enstitüsü, Ankara.
- [185] Önem, E., Mutlu, M.M., Günay, S. ve Azeri, H., (2012). "Soğan (Allium Cepa) Yumru Dış Kabuğundan Doğal Boyarmadde Ekstraksiyonu ve Deri Boyamada Kullanımı, *Tekstil ve Mühendis*, 19(88):1-8.
- [186] Teixeira, F.J., Castro, A.A.N. ve Sant’Ana, A.C., (2018). "Investigating the Origin of the Raw Material of Rag Paper by Raman Spectroscopy", *Vibrational Spectroscopy*, 98(2018):119-122.
- [187] 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.
- [188] Perkin Elmer Inc., "Introduction to Raman Spectroscopy", <http://photos.labwrench.com/equipmentManuals/7183-2594.pdf>, 6 Ocak 2019.

- [189] Smith, E. ve Dent, G., (2004). Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [190] Renishaw plc., “Micro-Raman Spectroscopy”, <http://www.mcpl.ust.hk/technology/Micro-Raman%20spectroscopy.html>, 6 Ocak 2019.
- [191] Princeton Instruments, “Spectroscopy Applications”, <http://www.princetoninstruments.com/spectroscopy/raman.aspx>, 6 Ocak 2019.
- [192] Descina, V., Furić, K. ve Schreiner, M., (2004). “Multianalytical Characterization of a Variety of Ultramarine Pigments”, e-Preservation Science, 1:15-20.
- [193] Salzer, R. ve Siesler, H.W., (2009). Infrared and Raman Spectroscopic Imaging, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [194] 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.
- [195] ISO 20473, (2007). Optics and Photonics- Spectral Bands, ISO, First Edition, Geneva.
- [196] Griffiths, P.R. ve de Haseth, J.A., (2007). “Fourier Transform Infrared Spectrometry”, John Wiley & Sons Inc., Second Edition, New Jersey.
- [197] Thermo Nicolet, “Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/BR50555_E_0513M_H_1.pdf, 6 Ocak 2019.
- [198] 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.
- [199] 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.
- [200] 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.
- [201] Verma, H.R., (2008). Atomic and Nuclear Analytical Methods, Springer-Verlag, Berlin.
- [202] Ocean King India, “XRF Technology”, <http://www.oceankingindia.com/xrf-technology.php>, 6 Ocak 2019.
- [203] Reeve, R., (2002). Introduction to Environmental Analysis, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex.
- [204] Kaiser, B. ve Wright, A., (2008). “Draft Bruker XRF Spectroscopy User Guide: Spectral Interpretation and Sources of Interference”, Bruker Corporation.
- [205] 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.
- [206] 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.
- [207] 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.
- [208] Peapell, P.N. ve Belk, J.A., (1985). *Basic Material Studies*, Butterworth-Heinemann, East Kilbride, Scotland.
- [209] Oberlerchner, J.T., Rosenau, T. Ve Potthast, A., (2015). "Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose", *Molecules*, 20(6):10313-10341.
- [210] Stuart, B., (2002). *Polymer Analysis*, Wiley, West Sussex, England.
- [211] 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.
- [212] Singh, A., (2017). "A Review of Methods of Molecular Weight Determination of Polymers", *Akgec International Journal of Technology*, 8(2):61-64.
- [213] Johansson, E.E., (2003). *Free Radical Mediated Cellulose Degradation*, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Nuclear Chemistry, Stockholm.
- [214] Menart, E., De Bruin, G. ve Strlič, M., (2012). "Dose-response Functions for Historic Paper", *Polymer Degradation and Stability*, 96:2029-2039.
- [215] Ciglanská, M. ve Čeppan, M., (2012). "Viscometry Determination of the Kinetic of Degradation of Iron-gall Inks", *Acta Chimica Slovaca*, 5(2):126-130.
- [216] Vizárová, K., Kirschnerová, S., Kačík, F., Briškárová, A., Šutý, S. ve Katuščák, S., (2012). "Relationship Between the Decrease of Degree of Polymerisation of Cellulose and the Loss of Groundwood Pulp Paper mechanical Properties During Accelerated Ageing", *Chemical Papers*, 66(12):1124-1129.
- [217] 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.
- [218] Nevel, T.P. ve Zeronian, S.H., (1985). *Cellulose Chemistry and Its Applications*, Ellis Horwood Limited, New York, USA.
- [219] Zervos, S. ve Moropolou, A., (2006). "Methodology and Criteria for the Evaluation of Paper Conservation Interventions, Literature Review", *Restaurator*, 27(4):219-274.
- [220] 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.

- [221] 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.
- [222] 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.
- [223] 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.
- [224] 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.
- [225] 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.
- [226] ISO 5351, 2004. Pulps-determination of Limiting Viscosity Number in Cupriethylenediamine (CED) Solution, International Organization for Standardization, Geneva.
- [227] SCAN-CM 15-62, 1962. Viscosity of Cellulose in Cupriethylenediamine Solution (CED). Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm.
- [228] Łojewski, T., Zięba, K. ve Łojewska, J., (2010). "Size Exclusion Chromatography and Viscometry in Paper Degradation Studies. New Mark-Houwink Coefficients for Cellulose in Cupri-ethylenediamine", Journal of Chromatography A, 1217:6462-6468.
- [229] Barański, 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.
- [230] Strlič, M. ve Kolar, J., (2000). "Stability of Alkaline Paper", Papier Restaurierung, 1:69-74.
- [231] Calvini, P. ve Gorassini, A., (2006). "On the Rate of Paper Degradation: Lessons From the Past", Restaurator, 27:275-290.
- [232] Malešič, J., Kočar, D. ve Fabjan, A.B., (2012). "Stabilization of Copper and Iron-containing Papers in Mildly Alkaline Environment", Polymer degradation and Stability, 97(1):118-123.
- [233] 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.

- [234] Kolar, J., Strlič, M., Pentzien, S. ve Kautek, W., (2000). "Near-UV, Visible and IR Pulsed Laser Light Interaction with Cellulose", *Applied Physics A*, 71(1):87-90.
- [235] 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.
- [236] Liu, Y., Cigić, I.K. ve Strlič, M., (2017). "Kinetics of Accelerated Degradation of Historic Iron Gall Ink-containing Paper", *Polymer Degradation and Stability*, 142:255-262.
- [237] Strlič, M. ve Kolar, J., (2003). "Size Exclusion Chromatography of Cellulose in LiCl/N,N-dimethylacetamide", *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 56(1-3):265-279.
- [238] Ding, H.Z. ve Wang, Z.D., (2008). "On the Degradation Evaluation Equations of Cellulose", *Cellulose*, 15:205-224.
- [239] Santucci, L., (1963). "Report on Paper Stability. Part 1. Survey of Literature, Discussion and Some Experimental Contribution", *Bollettino Istituto Patologia del Libro*, 67-104.
- [240] Havlíková, 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.
- [241] Feller, R.L., (1994). *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*, Edwards Brothers Inc., Michigan.
- [242] Barański, A., (2002). "Ageing Kinetics of Cellulose and Paper", *Restaurator*, 23:77-88.
- [243] Zou, X., Uesaka, T. ve Gurnagul, N., (1996). "Prediction of Paper Permanence by Accelerated Ageing I. Kinetic Analysis of the Ageing Process", *Cellulose*, 3:243-267.
- [244] 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.
- [245] Bernhard, K. ve Oppermann, W., (2004). "Molar Mass Distributions of Cellulose by Analytical Ultracentrifugation", *Lenzinger Berichte*, 83:60-63.
- [246] 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.
- [247] Bansa, H., (2002). "Accelerated Ageing of Paper: Some Ideas on Its Practical Benefit", *Restaurator*, 23:106-117.
- [248] 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.

- [249] Strofer-Hua, E., (1991). "Classical Methods of Bleaching in the Restoration Workshop: The Role of the OH Radical", *Restaurator*, 12:131-136.
- [250] ISO 5630-1, (1991). Paper and Board-Accelerated Ageing-Part 1: Dry Heat Treatment at 105°C, International Organization for Standardization, Geneva.
- [251] ISO 5630-2, (1985). Paper and Board-Accelerated Ageing-Part 2: Moist Heat Treatment at 90° and 25% Relative Humidity, International Organization for Standardization, Geneva.
- [252] ISO 5630-3, (1996). Paper and Board-Accelerated Ageing-Part 3: Moist Heat Treatment at 80° and 65% Relative Humidity, International Organization for Standardization, Geneva.
- [253] TAPPI 453, (2013). "Effect of Dry Heat on Properties of Paper and Board", Technical Association of the Pulp and Paper Industry.
- [254] Erhardt, D. ve Mecklenburg, M.F., (1995). "Material Issues in Art and Archeology IV", Cancun, May 16-21 1994, 247-270; Derleyen: Vandiver, P.B., Druzik, J.R., Madrid, J.L.G., Freestone, I.G. ve Wheeler, G.S., Materials Research Society Smyposium Proceedings 352; Materials Research Society, 1995.
- [255] Zervos, S. ve Moropoulou, A, (2005). "Cotton Cellulose Ageing in Sealed Vessels. Kinetic Model of Autocatalytic Depolymerization", *Cellulose*, 12(5):485.
- [256] Zervos, S. (2007). "Accelerated Ageing Kinetics of Pure Cellulose Paper After Washing, Alkalization and Impregnation with Methylcellulose", *Restaurator*, 28:55-69.
- [257] 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.
- [258] 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.
- [259] 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.
- [260] 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, 74-75.
- [261] Barański, 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.
- [262] Feller, R.L., Lee, S.B. ve Bogaard, J., (1986). "Historic Textile and Paper Materials. Conservation and Characterization", 329-347; Derleyen: Needles, H.L. ve Zeronian, S.H., *Advances in Chemistry Series 212*, American Chemical Society, Washington DC.
- [263] Bégin, P.L. ve Kaminska, E., (2002). "Thermal and Accelerated Ageing test Method Development", *Restaurator*, 23(2):89-105.

- [264] Malacara, D., (2011). Color Vision and Colorimetry. Theory and Applications 2nd Edition, SPIE Press, Washington.
- [265] Ohta, N. ve Robertson, A.R., (2005). Colorimetry. Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England.
- [266] “ 1976 CIELAB Color Space”, <http://www.rpdms.com/cielch/index.html>, 7 Ocak 2019.
- [267] Schanda, J., (2007). Colorimetry. Understanding the CIE System, John Wiley & Sons Inc., New Jersey.
- [268] Pollard, A.M., Ypung, S.M.M., Batt, C.M. ve Stern, B., (2006). Analytical Chemistry in Archaeology, Cambridge University Press, Cambridge.
- [269] Kireççi, A., (2015). “Feyzullah Efendi’nin Kütüphanesinden Dünya Bilim Tarihine Otantik Bir Katkı: 62 Ciltlik Bir Ansiklopedi”, Erzurumlu Şeyhulislam Seyyid Feyzullah Efendi Sempozyumu, 31 Ekim-2 Kasım 2014, Erzurum.
- [270] Baydar, N., (2018). “Conservation Treatment and Codicological Examination of an Encyclopedic Work Consisting of 62 Volumes from the 15th-century: Kashf al-Bayān an Sifāt al-Hayawān”, 17th International Seminar on Conservation of Manuscripts, 11th-13th of April 2018, Copenhagen.
- [271] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/wha1001125?lang=en®ion=TR>, 10 Ocak 2019.
- [272] Malešič, J., Šala, M., Šelih, V.S. ve Kocar, D., (2014). “Evaluation of a Method for Treatment of Iron Gall Ink Corrosion on Paper”, Cellulose, 21(4):2925-2936.
- [273] 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.
- [274] 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.
- [275] Tournie, A. ve Colomban, P., (2008), “Raman Identification of Natural Red to Yellow Pigments: Ochre and Iron-containing Ores”, Journal of Raman Spectroscopy, 39:560-568.
- [276] Bodîrlău, R. ve Teacă, C.A., (2008), “Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis of Lignocellulose Fillers Treated with Organic Anhydrides”, Romanian Journal of Physics, 54(1):93-104.
- [277] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., (2007), “Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis”, Fuel, 86(12-13):1781-1788.
- [278] Fan, M., Dai, D. Ve Huang, B., (2012), Fourier Transform Spectroscopy for Natural Fibers; Derleyen: Salih, S.M., Fourier Transform- Materials Analysis, InTech, Rijeka, Croatia.
- [279] Spiridon, I., Teacă, C.A. ve Bodîrlău, R., (2011), “Structural Changes Evidenced by FTIR Spectroscopy in Cellulosic Materials After Pre-Treatment with Ionic Liquid and Enzymatic Hydrolysis”, Bioresources, 6(1):400-413.

- [280] Nelson, M.L. ve O'Connor, R., (1964), "Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Latticed Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose", *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3):1311-1324.
- [281] Kavkler, K. ve Demšar, A., (2012), "Application of FTIR and Raman Spectroscopy to Qualitative Analysis of Structural Changes in Cellulosic Fibres", *Tekstilec*, 55(1):19-31.
- [282] Thomas, S., Shanks, R. ve Joy, J., (2015), *Micro and Nanostructured Polymer Systems From Synthesis to Applications*, Apple Academic Press, Oakville.
- [283] Nelson, M.L. ve O'Connor, R., (1964), "Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Latticed Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, II, III and of Amorphous Cellulose", *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3):1311-1324.
- [284] Singh, P., Negi, J.S., Rawat, M.S.M. ve Pant, G.J., (2012). "HPLC Separation of Anthraquinones from Rhubarbs", *International Journal of Medicinal and Aromatic Plants*, 2(3):531-535.
- [285] Li, Z., Wang, Y., Pei, Y., Xiong, W., Zhang, C., Xu, W., Liu, S., Li, B., (2015). "Curcumin Encapsulated in the Complex of Lysozyme/carboxymethylcellulose and Implications for the Antioxidant Activity of Curcumin", *Food Research International*, 75:98-105.
- [286] Tátraaljai, D., Kirschweng, B., Kovács, J., Földes, E., (2013). "Processing Stabilisation of PE with a Natural Antioxidant, Curcumin", *European Polymer Journal*, 49:1193-1203.
- [287] Kirschweng, B., Tátraaljai, D., Földes, E., Pukánszky, B., (2017). "Natural Antioxidants as Stabilizers for Polymers", *Polymer Degradation and Stability*, 145:25-40.

YAZMA ESERLERDE KULLANILAN BOYALAR

Malzeme	Diğer isimler	Latince / Formül	Renk
Aspir	Aspur, asfür, yalancı safran, papağan yemi, boyacı aspiri, kırsafranı, haspir	<i>Carthamus tinctorius</i> L.	Sarı/ kırmızı
Ayva (yaprağı)		<i>Cydonia vulgaris</i> L.	Sarı
Badem (yaprağı)		<i>Prunus dulcis</i>	
Bakkam		<i>Caesalpinia echinata</i> Lam	Kırmızı
Bakkam odunu		<i>Caesalpinia sapan</i> L.	
Cehri	Sarı boya, sarı tane	<i>Rhamnus petiolaris</i>	Koyu sarı
Çivit otu		<i>Isatis tinctoria</i> L.	Mavi
Çöven (suyu) (M)	Çöğen, çöven otu	Bazı <i>Gypsophila</i> türleri	
Efsintin (M)	Pelin otu	<i>Artemisia absinthium</i>	
Eftimun (M)	Eftimon, aftimon, bostanbozan, gelinsaçı, küçükkuşta	<i>Cuscuta epithymum</i>	
Elma (yaprağı)		<i>Malus domestica</i>	Bai renk
Gav kuyruğu (M)		<i>Verbascum</i>	
Gelincik çiçeği		<i>Papaver rhoeas</i>	Kırmızı
Göztaşı		CuSO ₄	Mavi, yeşil
Gül (suyu)		<i>Rosaceae</i>	Sarı, kırmızı
Hatmi çiçeği		<i>Alcea rosea (gülhatmi)</i>	Sarı tonu
Kafur otu (M)		<i>Camphorosma monspeliaca</i>	
Kalay		Sn	
Kermes		<i>Kermes vermilio</i>	Kırmızı
Kına (yaprağı)		<i>Lawsonia inermis</i> L.	Sarı-kırmızı tonları

Kırmızı	Kesmes, koşnil ve laka verilen isim		Kırmızı
Koşnil		<i>Dactylopius coccus</i> Costa	Kırmızı
Kök boya	Boyarçile, bostanotu, boyakökü, boyapürçü, kayaçili, kırmızı kök, çubukboya, kızılboya, kızılkök, yapışkan otu	<i>Rubia tinctorium</i> L.	Kırmızı
Kurtkulağı çiçeği		<i>Iris iberica</i>	Yeşil tonu
Lak	Lök	<i>Kerria lacca</i> Kerr	Kırmızı
Lapis lazuli		Sülfür içeren sodyum alüminyum silikat	Mavi
Limon (suyu)		<i>Citrus × limon</i>	Kırmızı tonu
Mazı (M)		<i>Quercus infectoria</i> (Ağaç)	
Menekşe (yaprağı)		<i>Viola</i> L.	Mavi tonu
Mersin ağacı (yaprağı) (M)		<i>Myrtus communis</i>	
Meşe (odunu külü)		<i>Quercus infectoria</i>	Sarı tonu
Mürver çiçeği		<i>Sambucus nigra</i> L.	
Nar (yaprağı)		<i>Punica granatum</i> L.	Sarı tonu
Nar (kabuğu) (M)		<i>Punica granatum</i> L.	
Neşleste otu			Sarı tonu
Rastık taşı (M)	Sürme taşı, antimon	Sb	
Safran		<i>Crocus sativus</i> L.	Sarı / yeşil
Sarı sabır (M)		<i>Aloe</i>	Sarı
Saruca ağacı			Sarı
Siyah dut		<i>Morus nigra</i> L.	Mavi tonu
Soğan (kabuğu)		<i>Alium cepa</i>	Kırmızı tonu
Susam çiçeği		<i>Sesamum indicum</i>	Yeşil tonu
Süsen çiçeği	Susen, cehennem zambağı, mezarlık zambağı, eşeklalesi	<i>İris germanica</i>	
Sülüğen	Sülyen, miniyum	$Pb_3O_4 + PbO$	Kırmızı
Şekerci boyası (lotur, lotus)	Şekerci otu, beze otu, boğaz otu, bademcik otu, Amerika üzümü	<i>Phytolacca amaricana</i>	Kırmızı
Üstübeç	İsfidac, sefidac, sefid	$PbCO_3$	Beyaz
Üzüm (yaprağı)	Asma	<i>Vitis vinifera</i>	
Zâç-i kıbrisi (M)		$FeSO_4$	

Zencifre (M)		HgS	Koyu kırmızı
Zerdeçal	Hint safranı, safran kökü, sarı boya, zerdeçav, zerdeçöp	<i>Curcuma longa, curcuma rotunda, curcuma domestica</i>	
Zırnık		As ₂ S ₃	Yeşil / sarı

* (M) simgesi malzemenin mürekkep yapımında kullanıldığını belirtmektedir [26].

NUMUNE ADLANDIRMA

Boyarmadde	Mürekkep	Antioksidant + asit giderme	Yaşlandırma süresi	Adlandırma
Işgın	-	-	0	I-0
Işgın	+	-	0	IM-0
Işgın	-	+	0	IAD-0
Işgın	+	+	0	IMAD-0
Işgın	-	-	2	I-2
Işgın	+	-	2	IM-2
Işgın	-	+	2	IAD-2
Işgın	+	+	2	IMAD-2
Işgın	-	-	5	I-5
Işgın	+	-	5	IM-5
Işgın	-	+	5	IAD-5
Işgın	+	+	5	IMAD-5
Işgın	-	-	8	I-8
Işgın	+	-	8	IM-8
Işgın	-	+	8	IAD-8
Işgın	+	+	8	IMAD-8

Işgın	-	-	12	I-12
Işgın	+	-	12	IM-12
Işgın	-	+	12	IAD-12
Işgın	+	+	12	IMAD-12
Cehri	-	-	0	C-0
Cehri	+	-	0	CM-0
Cehri	-	+	0	CAD-0
Cehri	+	+	0	CMAD-0
Cehri	-	-	2	C-2
Cehri	+	-	2	CM-2
Cehri	-	+	2	CAD-2
Cehri	+	+	2	CMAD-2
Cehri	-	-	5	C-5
Cehri	+	-	5	CM-5
Cehri	-	+	5	CAD-5
Cehri	+	+	5	CMAD-5
Cehri	-	-	8	C-8
Cehri	+	-	8	CM-8
Cehri	-	+	8	CAD-8
Cehri	+	+	8	CMAD-8
Cehri	-	-	12	C-12
Cehri	+	-	12	CM-12
Cehri	-	+	12	CAD-12
Cehri	+	+	12	CMAD-12
Aspir	-	-	0	A-0
Aspir	+	-	0	AM-0

Aspir	-	+	0	AAD-0
Aspir	+	+	0	AMAD-0
Aspir	-	-	2	A-2
Aspir	+	-	2	AM-2
Aspir	-	+	2	AAD-2
Aspir	+	+	2	AMAD-2
Aspir	-	-	5	A-5
Aspir	+	-	5	AM-5
Aspir	-	+	5	AAD-5
Aspir	+	+	5	AMAD-5
Aspir	-	-	8	A-8
Aspir	+	-	8	AM-8
Aspir	-	+	8	AAD-8
Aspir	+	+	8	AMAD-8
Aspir	-	-	12	A-12
Aspir	+	-	12	AM-12
Aspir	-	+	12	AAD-12
Aspir	+	+	12	AMAD-12
Zerdeçal	-	-	0	Z-0
Zerdeçal	+	-	0	ZM-0
Zerdeçal	-	+	0	ZAD-0
Zerdeçal	+	+	0	ZMAD-0
Zerdeçal	-	-	2	Z-2
Zerdeçal	+	-	2	ZM-2
Zerdeçal	-	+	2	ZAD-2
Zerdeçal	+	+	2	ZMAD-2

Zerdeçal	-	-	5	Z-5
Zerdeçal	+	-	5	ZM-5
Zerdeçal	-	+	5	ZAD-5
Zerdeçal	+	+	5	ZMAD-5
Zerdeçal	-	-	8	Z-8
Zerdeçal	+	-	8	ZM-8
Zerdeçal	-	+	8	ZAD-8
Zerdeçal	+	+	8	ZMAD-8
Zerdeçal	-	-	12	Z-12
Zerdeçal	+	-	12	ZM-12
Zerdeçal	-	+	12	ZAD-12
Zerdeçal	+	+	12	ZMAD-12
Soğan kabuğu	-	-	0	S-0
Soğan kabuğu	+	-	0	SM-0
Soğan kabuğu	-	+	0	SAD-0
Soğan kabuğu	+	+	0	SMAD-0
Soğan kabuğu	-	-	2	S-2
Soğan kabuğu	+	-	2	SM-2
Soğan kabuğu	-	+	2	SAD-2
Soğan kabuğu	+	+	2	SMAD-2
Soğan kabuğu	-	-	5	S-5
Soğan kabuğu	+	-	5	SM-5
Soğan kabuğu	-	+	5	SAD-5
Soğan kabuğu	+	+	5	SMAD-5
Soğan kabuğu	-	-	8	S-8
Soğan kabuğu	+	-	8	SM-8

Soğan kabuğu	-	+	8	SAD-8
Soğan kabuğu	+	+	8	SMAD-8
Soğan kabuğu	-	-	12	S-12
Soğan kabuğu	+	-	12	SM-12
Soğan kabuğu	-	+	12	SAD-12
Soğan kabuğu	+	+	12	SMAD-12
Kırmızı	-	-	0	K-0
Kırmızı	+	-	0	KM-0
Kırmızı	-	+	0	KAD-0
Kırmızı	+	+	0	KMAD-0
Kırmızı	-	-	2	K-2
Kırmızı	+	-	2	KM-2
Kırmızı	-	+	2	KAD-2
Kırmızı	+	+	2	KMAD-2
Kırmızı	-	-	5	K-5
Kırmızı	+	-	5	KM-5
Kırmızı	-	+	5	KAD-5
Kırmızı	+	+	5	KMAD-5
Kırmızı	-	-	8	K-8
Kırmızı	+	-	8	KM-8
Kırmızı	-	+	8	KAD-8
Kırmızı	+	+	8	KMAD-8
Kırmızı	-	-	12	K-12
Kırmızı	+	-	12	KM-12
Kırmızı	-	+	12	KAD-12
Kırmızı	+	+	12	KMAD-12

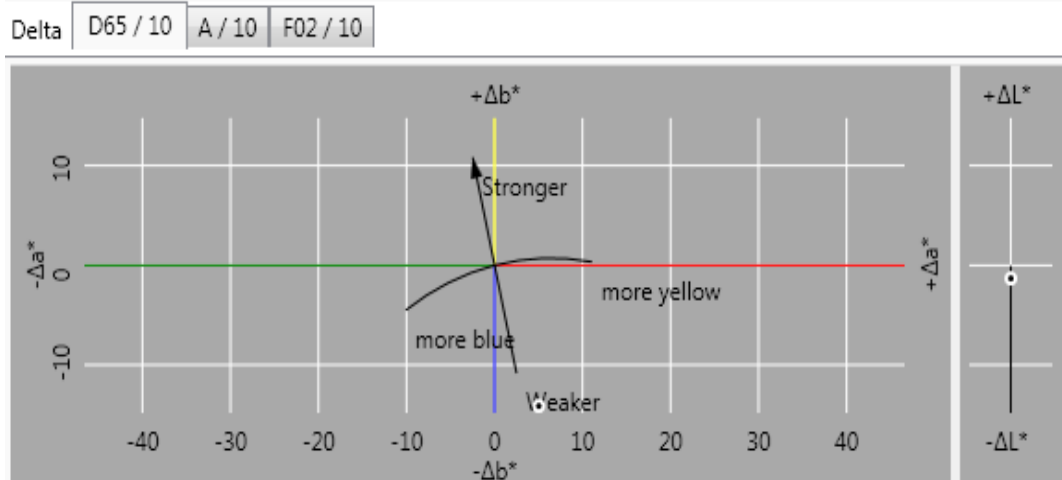
Whatman kağıdı	-	-	0	W-0
Whatman kağıdı	+	-	0	WM-0
Whatman kağıdı	-	+	0	WAD-0
Whatman kağıdı	+	+	0	WMAD-0
Whatman kağıdı	-	-	2	W-2
Whatman kağıdı	+	-	2	WM-2
Whatman kağıdı	-	+	2	WAD-2
Whatman kağıdı	+	+	2	WMAD-2
Whatman kağıdı	-	-	5	W-5
Whatman kağıdı	+	-	5	WM-5
Whatman kağıdı	-	+	5	WAD-5
Whatman kağıdı	+	+	5	WMAD-5
Whatman kağıdı	-	-	8	W-8
Whatman kağıdı	+	-	8	WM-8
Whatman kağıdı	-	+	8	WAD-8
Whatman kağıdı	+	+	8	WMAD-8
Whatman kağıdı	-	-	12	W-12
Whatman kağıdı	+	-	12	WM-12
Whatman kağıdı	-	+	12	WAD-12
Whatman kağıdı	+	+	12	WMAD-12

KOLORİMETRİK ANALİZ SONUÇLARI

C-1 Aspir Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

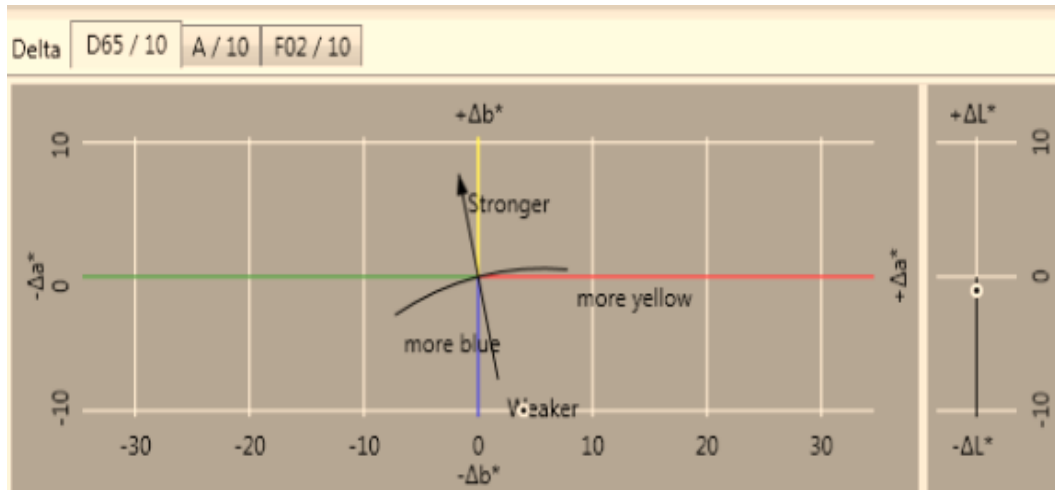
1. Aspir Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
A-0	89,88	-6,43	27,95	28,68	102,95	15,06
A-2	89,63	-3,75	20,02	20,37	100,61	
A-5	89,70	-2,44	15,23	15,42	99,11	
A-8	88,69	-1,94	15,66	15,78	97,06	
A-12	88,56	-1,41	13,81	13,89	95,82	



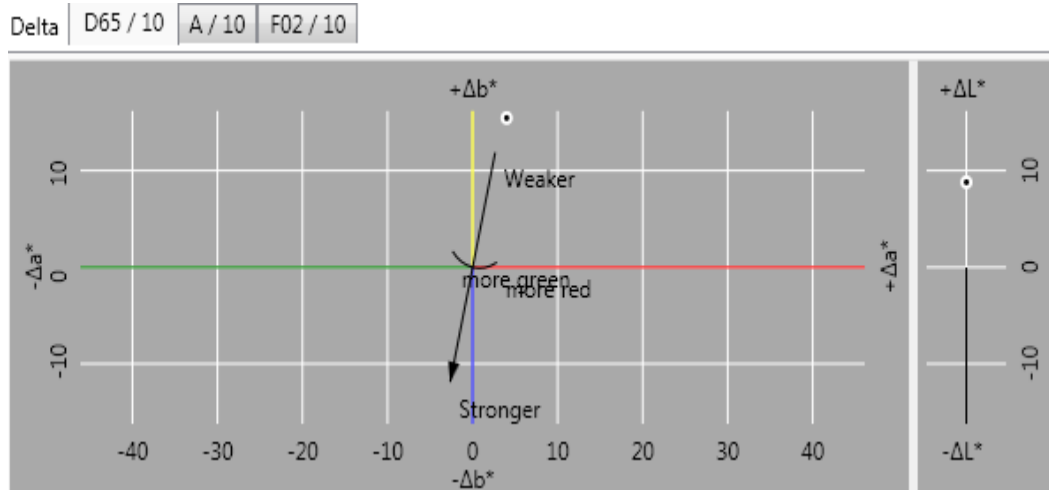
2. Aspir Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit Giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
AAD-0	89,95	-5,66	25,24	25,87	102,63	10,78
AAD-2	89,86	-3,11	15,86	16,16	101,08	
AAD-5	89,40	-2,32	15,72	15,89	98,39	
AAD-8	89,39	-2,33	15,71	15,88	98,43	
AAD-12	88,82	-1,70	15,26	15,36	96,35	



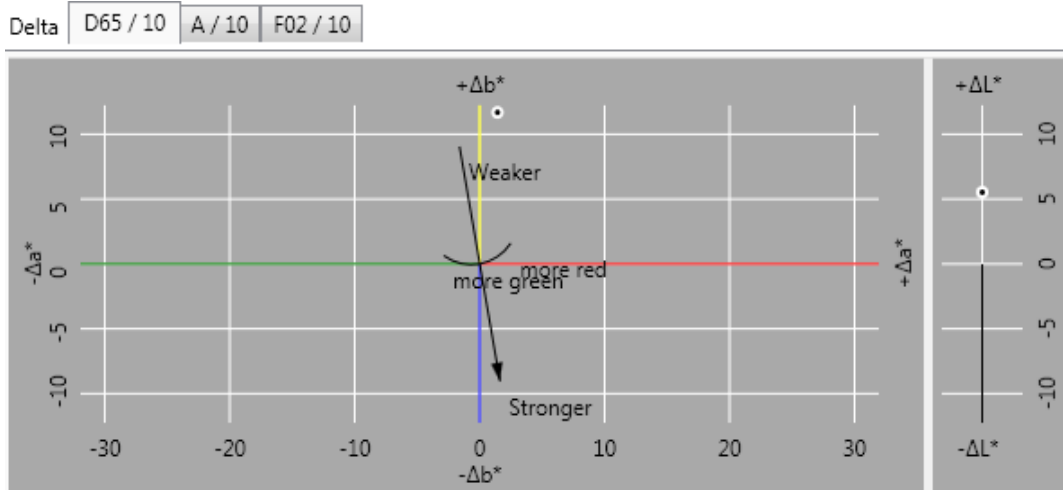
3. Aspir Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
AM-0	34,80	-0,82	-3,67	3,76	257,46	18,25
AM-2	43,18	-0,32	6,52	6,52	92,77	
AM-5	38,36	0,80	6,93	6,98	83,43	
AM-8	40,43	2,29	10,73	10,97	77,96	
AM-12	43,61	3,18	11,8	12,22	74,92	



4. Aspir Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit Giderme

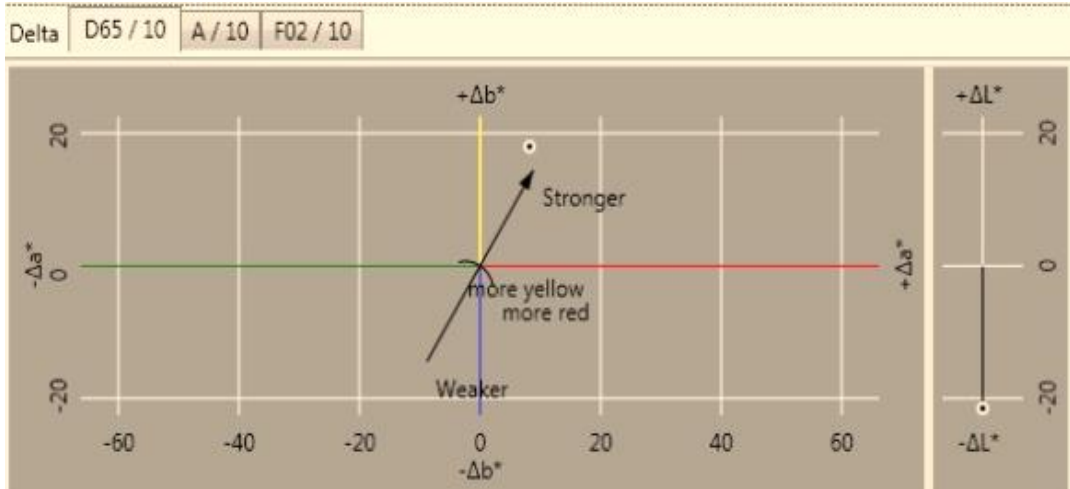
Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
AMAD-0	26,09	0,68	-3,79	3,85	280,13	13,00
AMAD-2	31,34	-0,07	0,77	0,77	94,96	
AMAD-5	35,54	-0,11	3,87	3,87	91,64	
AMAD-8	36,76	0,27	5,74	5,74	87,33	
AMAD-12	31,61	2,10	7,89	8,16	75,13	



C-2 Işığın Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

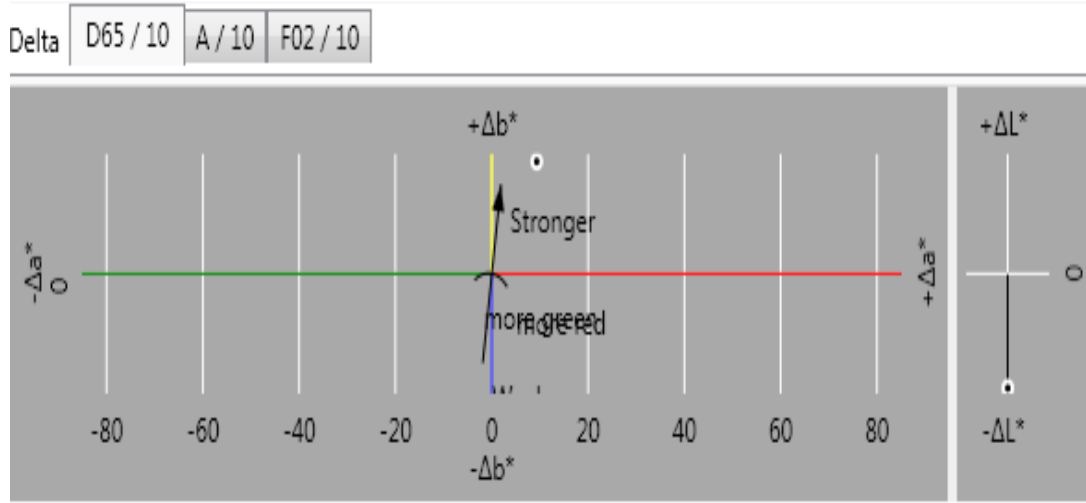
1. Işığın Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
I-0	89,28	2,48	4,05	4,75	58,53	29,21
I-2	79,03	7,59	18,32	19,83	67,49	
I-5	74,58	9,14	20,13	22,11	65,57	
I-8	70,83	9,62	20,76	22,88	65,14	
I-12	67,77	10,68	22,04	24,49	64,14	



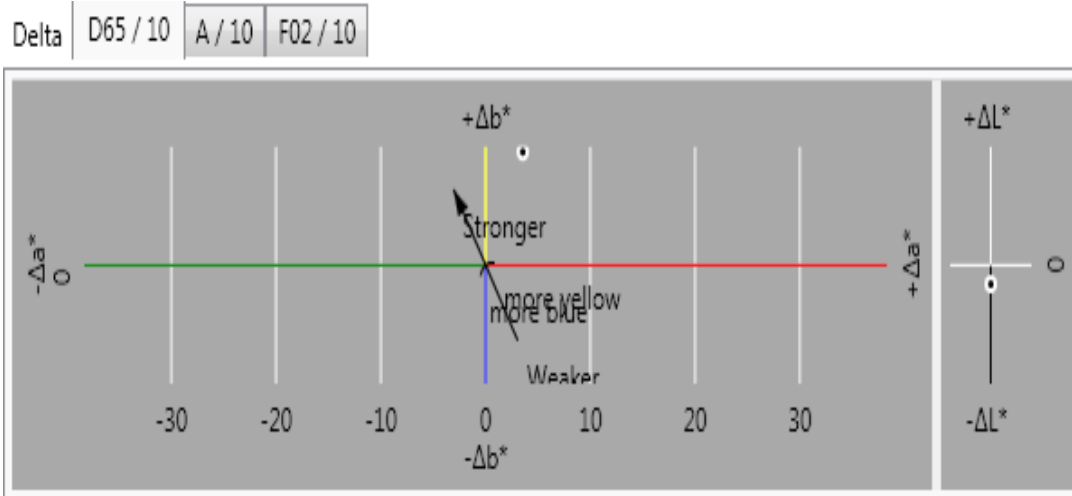
2. Işın Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
IAD-0	87,92	0,71	4,79	4,84	81,55	24,67
IAD-2	80,52	4,59	13,94	14,67	71,78	
IAD-5	76,72	6,51	16,41	17,65	68,37	
IAD-8	75,97	7,84	17,36	19,05	65,68	
IAD-12	71,60	10,03	20,77	23,06	64,23	



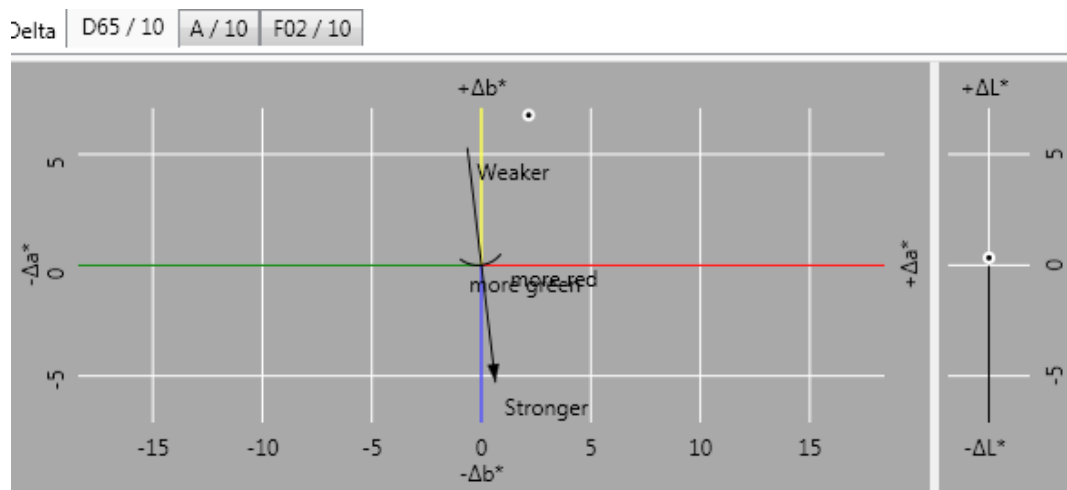
3. Işın Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
IM-0	34,30	-0,60	0,96	1,13	121,98	8,25
IM-2	31,05	0,61	3,71	3,76	80,70	
IM-5	32,81	1,89	6,92	7,17	74,72	
IM-8	36,19	3,31	10,02	10,62	70,71	
IM-12	33,06	2,94	8,30	8,81	70,48	



4. Işgın Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
IMAD-0	29,07	0,16	-1,32	1,33	276,90	7,12
IMAD-2	25,54	0,46	1,00	1,10	65,28	
IMAD-5	29,89	1,25	4,45	4,62	74,32	
IMAD-8	30,59	2,16	6,11	6,49	70,54	
IMAD-12	29,40	2,32	5,45	5,92	66,97	



C-3 Cehri Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

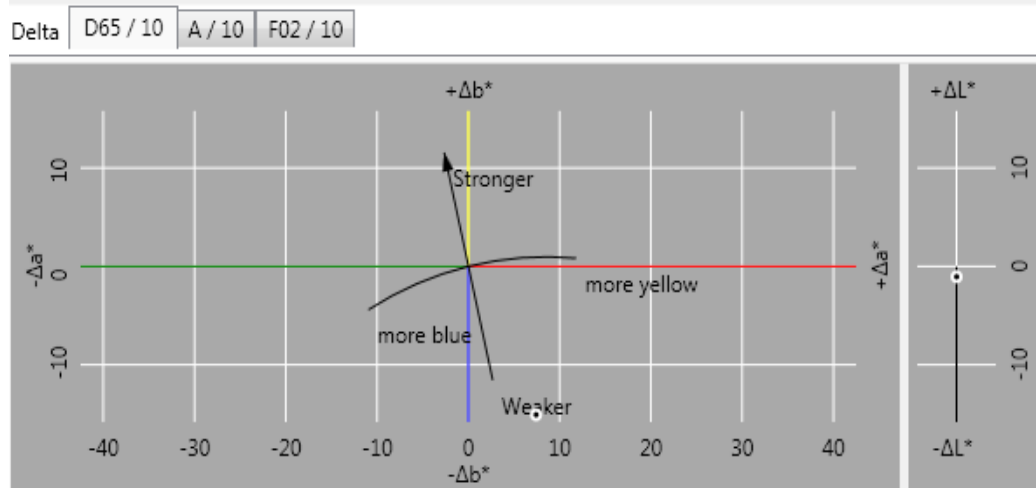
1. Cehri Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
C-0	89,57	-8,70	20,32	22,10	113,19	14,82
C-2	89,14	-9,79	28,15	29,80	109,17	
C-5	88,04	-8,59	30,73	31,91	105,62	
C-8	86,83	-7,60	32,54	33,42	103,15	
C-12	84,67	-6,31	34,10	34,67	100,48	



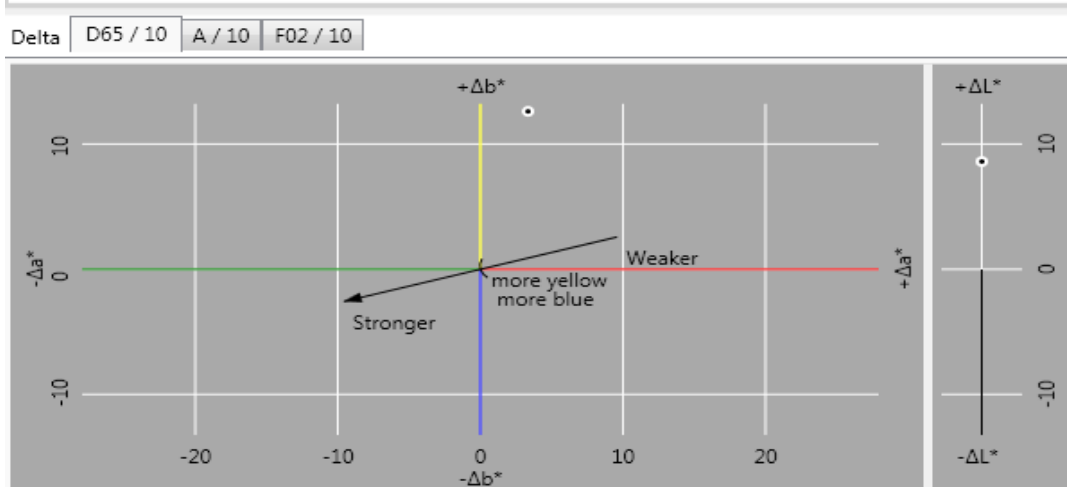
2. Cehri Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
CAD-0	87,58	-8,50	36,98	37,94	102,95	16,83
CAD-2	87,23	-4,05	27,62	27,91	98,35	
CAD-5	86,72	-1,96	22,18	22,26	95,06	
CAD-8	86,13	-1,09	23,03	23,05	92,72	
CAD-12	86,52	-1,09	21,90	21,93	92,85	



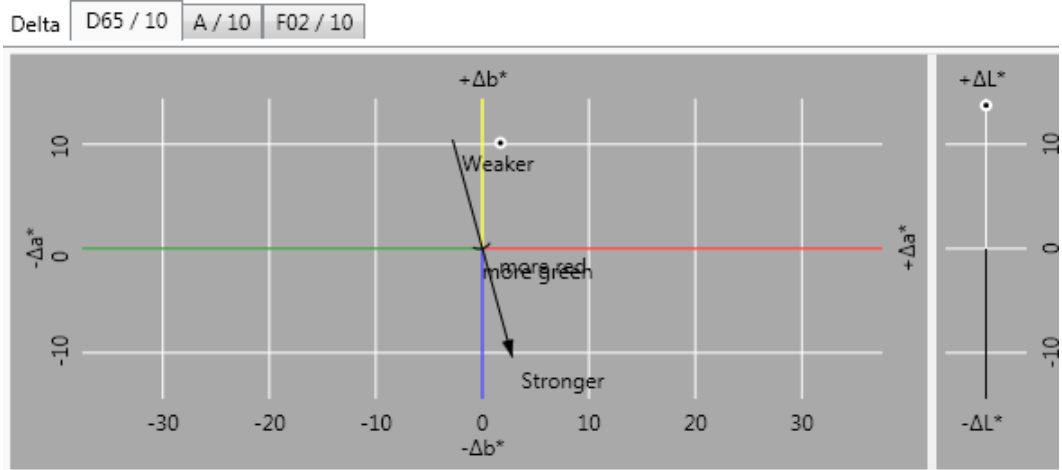
3. Cehri Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
CM-0	30,36	-1,06	-0,28	1,10	195,04	15,61
CM-2	33,11	-0,59	2,78	2,84	102,00	
CM-5	34,82	0,50	6,63	6,65	85,72	
CM-8	35,20	1,44	7,80	7,93	79,56	
CM-12	38,96	2,27	12,32	12,53	179,54	



4. Cehri Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit giderme

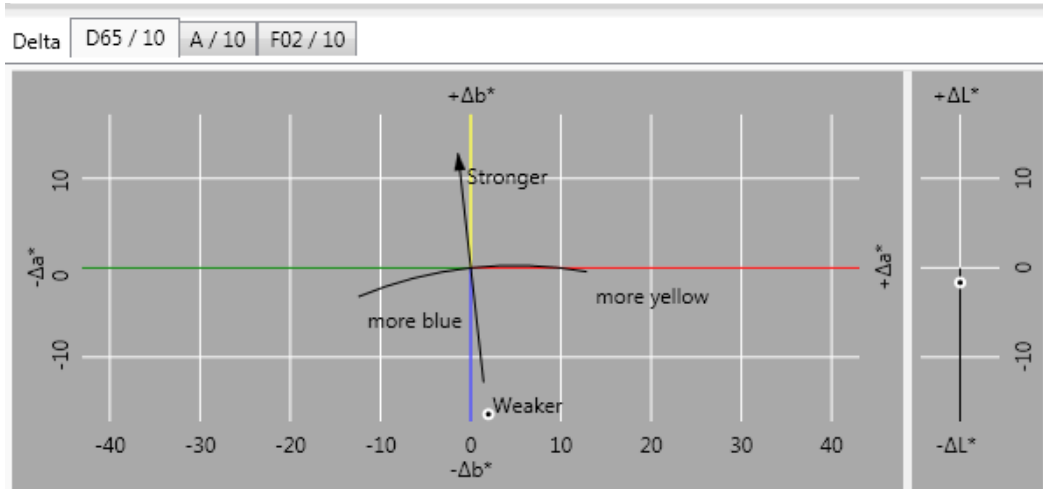
Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
CMAD-0	22,91	0,31	-1,14	1,18	285,01	17,15
CMAD-2	26,10	-0,31	-0,32	0,44	225,57	
CMAD-5	27,36	-0,19	0,93	0,95	101,75	
CMAD-8	31,49	0,66	4,78	4,82	82,13	
CMAD-12	36,64	2,00	8,99	9,21	77,46	



C-4 Zerdeçal Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

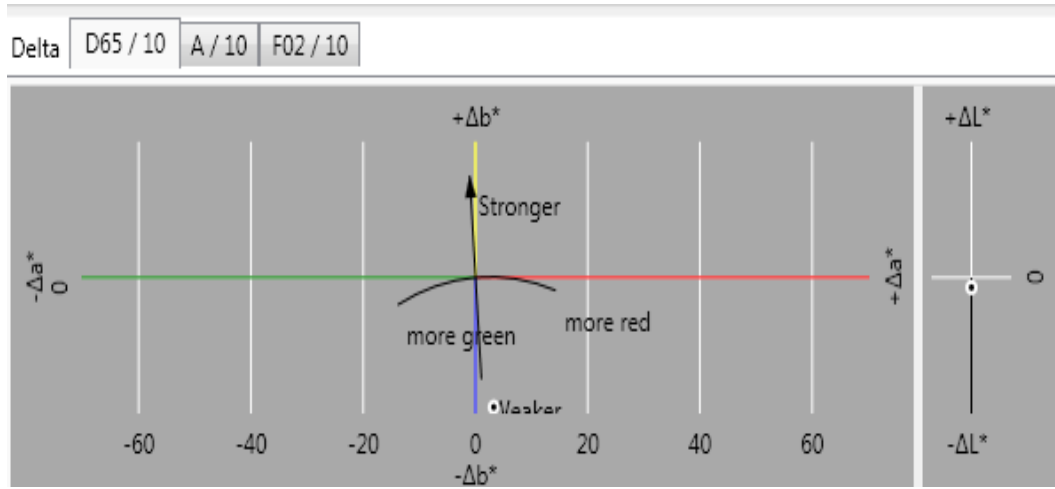
1. Zerdeçal Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
Z-0	88,99	-4,91	44,49	44,76	96,30	15,79
Z-2	87,50	-4,17	41,47	41,67	95,74	
Z-5	88,44	-4,18	29,91	30,21	97,96	
Z-8	87,76	-4,30	33,29	33,56	97,36	
Z-12	87,34	-2,96	28,09	28,25	96,01	



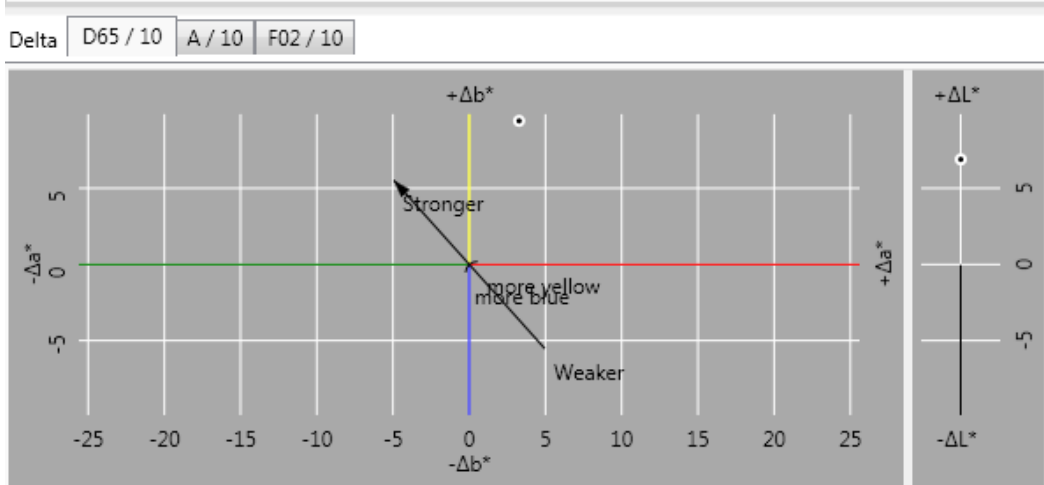
2. Zerdeçal Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
ZAD-0	87,43	-2,60	35,97	36,06	94,13	18,77
ZAD-2	85,60	1,15	21,02	21,05	86,88	
ZAD-5	86,86	0,45	17,46	17,46	88,53	
ZAD-8	86,26	0,58	17,05	17,06	88,04	
ZAD-12	86,00	0,65	17,54	17,55	87,87	



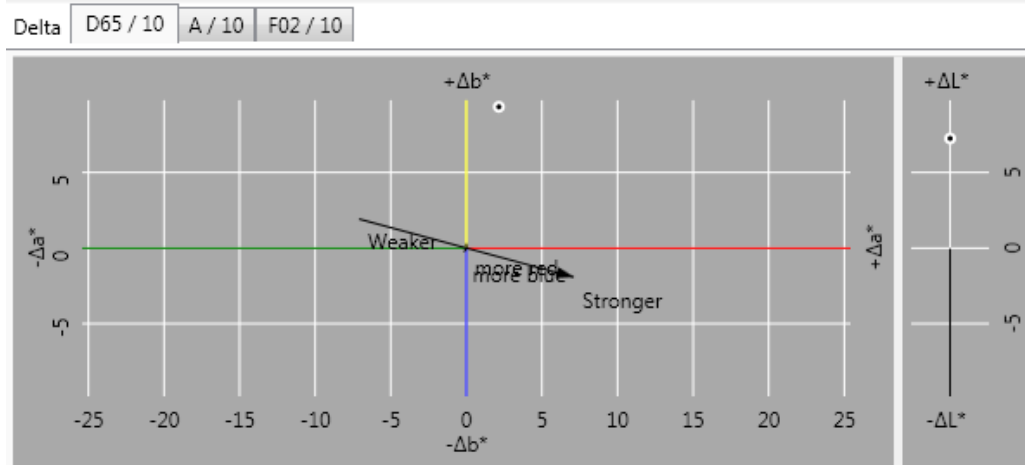
3. Zerdeçal Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
ZM-0	25,79	-0,50	0,56	0,75	131,90	12,12
ZM-2	29,17	0,31	4,13	4,14	85,76	
ZM-5	35,73	1,26	7,70	7,80	80,72	
ZM-8	36,60	1,99	9,19	9,40	77,77	
ZM-12	32,68	2,77	9,98	10,35	74,51	



4. Zerdeçal Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit giderme

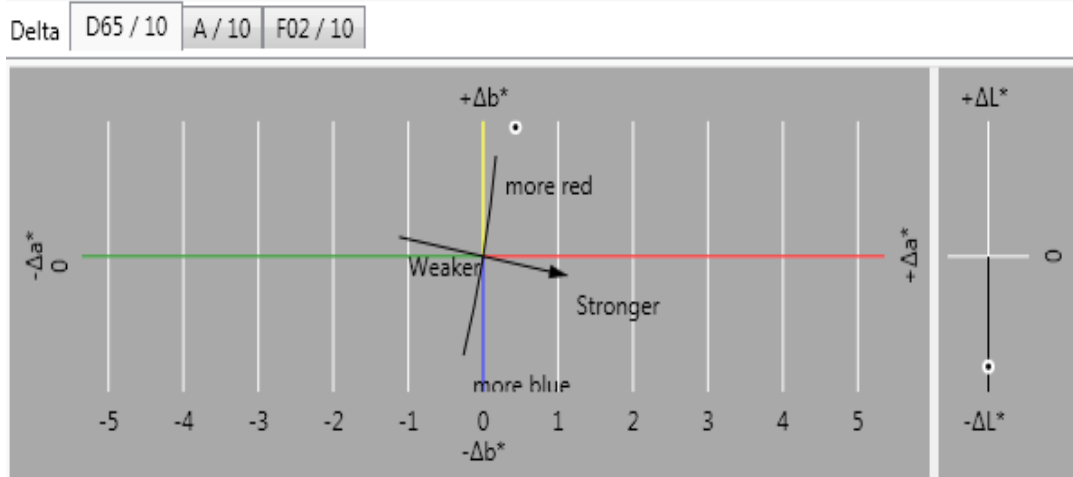
Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
ZMAD-0	25,13	0,38	-0,10	0,39	344,86	11,96
ZMAD-2	25,34	0,05	1,81	1,81	88,29	
ZMAD-5	29,84	0,51	4,86	4,88	83,99	
ZMAD-8	32,04	1,43	6,82	6,97	78,13	
ZMAD-12	32,28	2,52	9,25	9,58	74,73	



C-5 Kırmızı Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

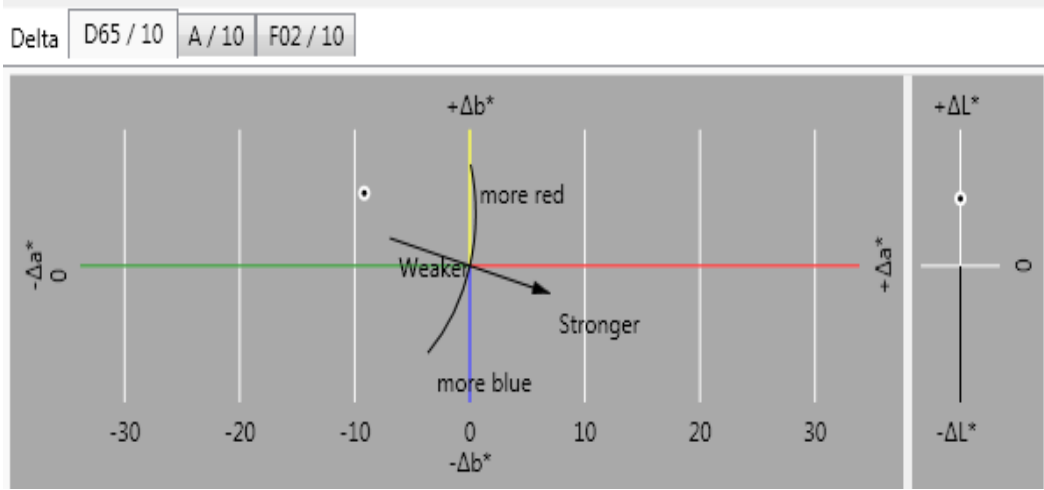
1. Kırmızı Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
K-0	82,03	13,33	-2,57	13,57	349,07	1,96
K-2	82,01	13,79	-3,07	14,12	347,46	
K-5	81,69	14,58	-2,46	14,79	350,42	
K-8	83,04	11,90	-1,46	11,99	353,01	
K-12	80,79	13,76	-1,12	13,80	355,34	



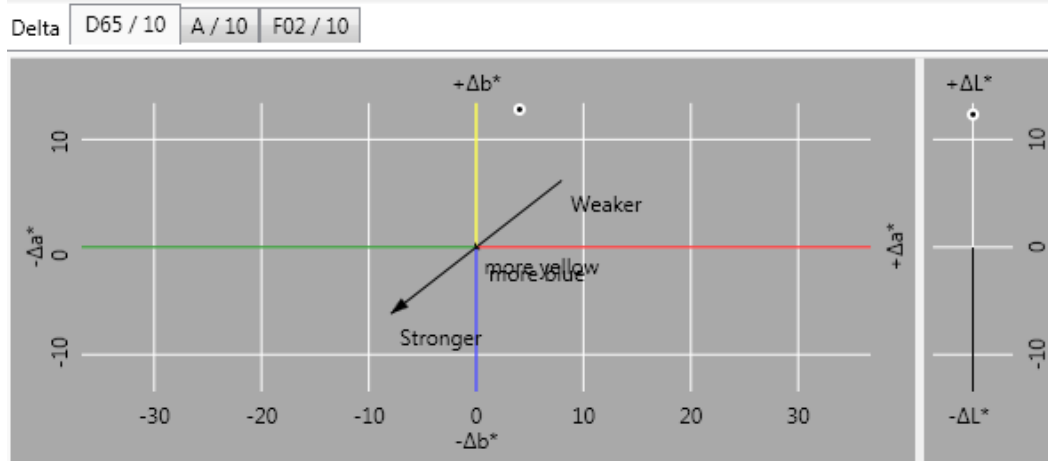
2. Kırmızı Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
KAD-0	81,80	13,19	-3,69	13,70	344,37	11,53
KAD-2	83,70	8,10	-3,05	8,66	339,39	
KAD-5	83,65	7,76	-2,15	8,05	344,53	
KAD-8	86,29	4,50	0,17	4,50	2,20	
KAD-12	86,54	4,01	1,43	4,26	19,65	



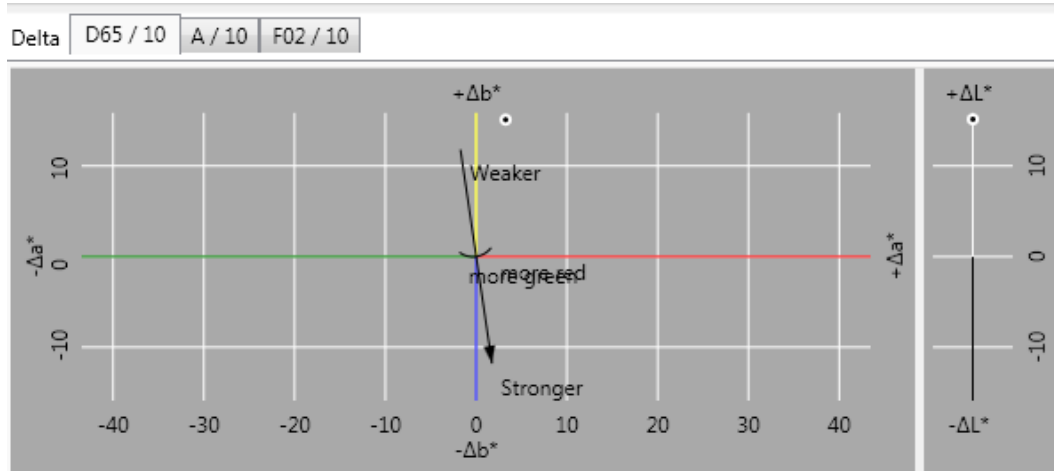
3. Kırmızı Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
KM-0	26,29	-0,40	-0,31	0,51	217,91	18,23
KM-2	29,51	0,12	3,15	3,15	87,89	
KM-5	38,22	1,16	7,66	7,75	81,41	
KM-8	34,67	2,34	9,11	9,40	75,56	
KM-12	38,63	3,63	12,49	13,01	73,79	



4. Kırmızı Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit giderme

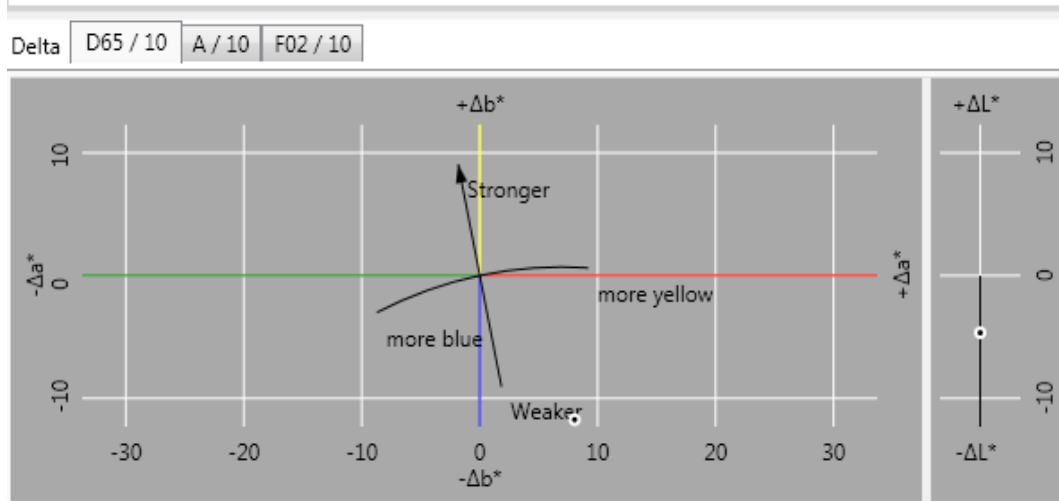
Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
KMAD-0	24,23	0,36	-2,48	2,50	278,38	21,63
KMAD-2	26,37	-0,13	0,74	0,75	99,63	
KMAD-5	28,00	0,19	2,91	2,92	86,22	
KMAD-8	30,41	0,87	5,26	5,33	80,57	
KMAD-12	39,37	3,61	12,63	13,13	74,06	



C-6 Soğan Kabuğu Boyalı Numunelerin Kolorimetrik Analiz Sonuçları

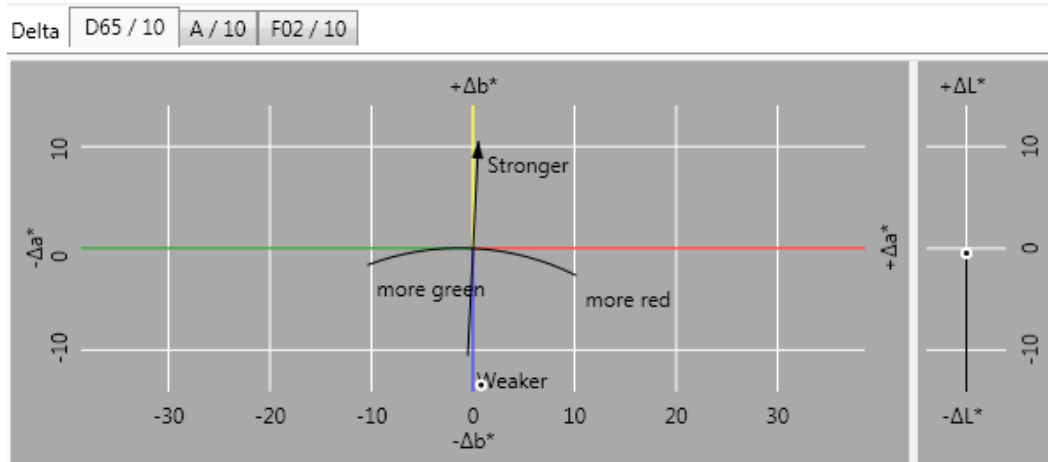
1. Soğan Kabuğu Boyalı Kağıt

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
S-0	88,21	-6,95	34,34	35,04	101,45	14,97
S-2	85,25	-3,10	33,72	33,86	95,26	
S-5	84,47	-0,79	25,90	25,91	91,74	
S-8	84,76	0,30	23,87	23,87	89,28	
S-12	83,55	1,08	22,60	22,63	87,26	



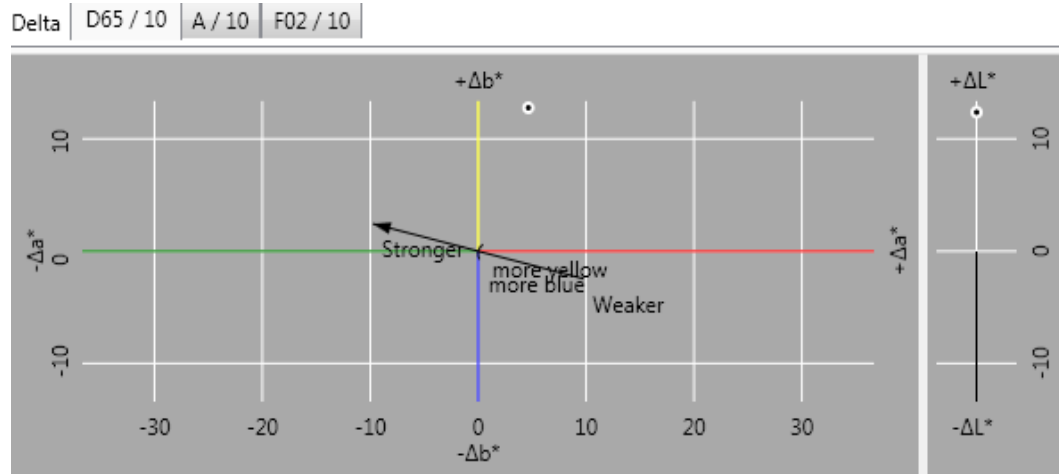
2. Soğan Kabuğu Boyalı Kağıt + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
SAD-0	85,30	1,29	25,52	25,56	87,10	13,48
SAD-2	84,72	2,22	12,83	13,02	80,19	
SAD-5	83,88	2,38	12,26	12,49	79,02	
SAD-8	85,79	1,48	10,68	10,78	82,12	
SAD-12	84,83	2,09	12,08	12,26	80,20	



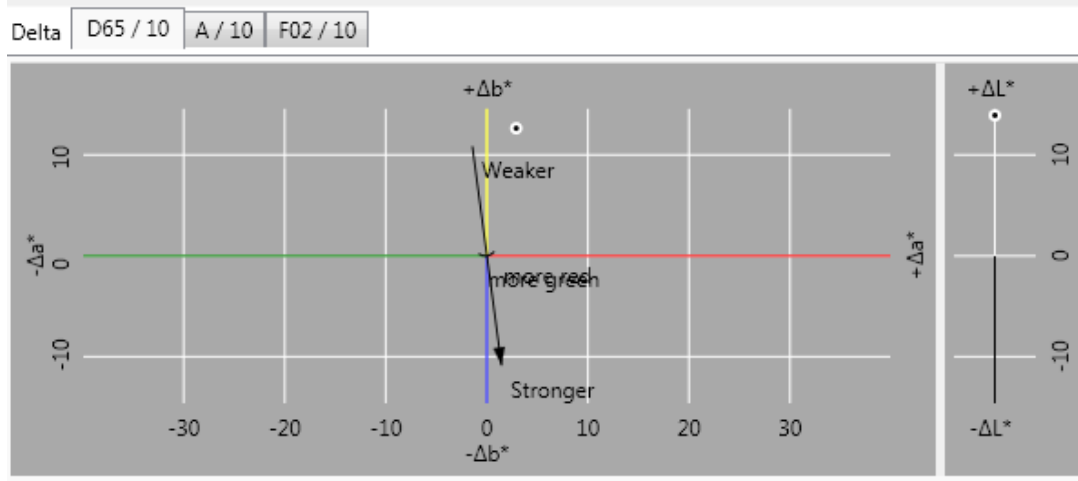
3. Soğan Kabuğu Boyalı Kağıdın Mürekkebi

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
SM-0	27,43	-0,95	0,24	0,98	165,92	18,38
SM-2	31,98	0,10	4,31	4,31	88,67	
SM-5	37,92	0,83	7,29	7,34	83,52	
SM-8	36,94	2,34	9,85	10,12	86,62	
SM-12	39,81	3,69	13,02	13,53	74,16	



4. Soğan Kabuğu Boyalı Kağıdın Mürekkebi + Antioksidant + Asit giderme

Numune	L*	a*	b*	C	h	ΔE
SMAD-0	23,61	0,14	-1,09	1,10	277,58	19,01
SMAD-2	26,43	-0,02	1,43	1,43	90,71	
SMAD-5	28,75	0,21	3,47	3,47	86,46	
SMAD-8	33,90	1,07	6,78	6,86	81,05	
SMAD-12	37,52	3,04	11,55	11,94	75,23	



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Pınar ÇAKAR
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.03.1984 – Kdz. Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : pincacakar00@yahoo.com, pcakar@yek.gov.tr

ÖĞRENİM DURUMU

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

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2013-halen	Türkiye Yazma Eserler Kurumu Başkanlığı	Yazma Eser Uzman Yardımcısı / Uzmanı
2009-2013	Süleymaniye Yazma Eser Kütüphanesi Müdürlüğü	Kültür ve Turizm Uzman Yardımcısı / Uzmanı

YAYINLARI

Bildiri

1. Çakar, P., Belet, A. ve Er, M., (2011). “Characterization of Verdigris on 16th Century Turkish Paper with micro-Raman Spectroscopy”, Book of Abstracts, 6th International Congress on the Application of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology’, 5-8 September 2011, Parma.
2. Çakar, P. ve Belet, A., (2012). “Synthesis and Spectroscopic Characterization of an Old Pigment”, Book of Abstracts, 2nd International Congress on Chemistry for Cultural Heritage, 9-12 July 2012, İstanbul, PS1-02.
3. Belet, A. ve Çakar, P., (2012). “Identification of Inks Used in 15th Century Ottoman Manuscript by Non-Destructive Techniques”, Book of Abstracts, 2nd International Congress on Chemistry for Cultural Heritage, 9-12 July 2012, İstanbul, PS1-03.
4. Çakar, P. ve Keleş, E., (2013). “Eserlerin Böcekten Arındırılmasında Düşük Sıcaklığın Uygulanması ve Ebrulu Kağıtlara Etkisi”, Uluslararası Türk Ebru Tarihi Sempozyumu, 6-7 Aralık 2013, İstanbul.
5. Çakar, P., Kocaman, A., Akcebe, N., Özen, R. ve Demiröz, E., (2014). “Yazma Eser Kütüphanelerinde Durum Tespit Çalışması”, Uluslararası Kültürel Mirasın ve Kültürel Bellek Kurumlarının Yönetimi Kongresi, 17-20 Eylül 2014, İstanbul.
6. Çakar, P., (2014). “Yazma Eserler İçin Teknoloji Uygulamaları”, International Congress on Studies in Frame of Informatics 2: Techno & History, 13-14 October 2014, İstanbul.
7. Çakar, P., (2016). “Elemental Analysis of Masnavi from 14th Century”, 2nd International Conference on Natural Sciences and Technology in Manuscript Analysis, 29 February- 2 March 2016, Hamburg.
8. Çakar, P., Kocaman, A., Demiröz, E., Akcebe, N. ve Özen, R., (2016). “Conservation Priority Surveys in 11 Manuscript Libraries in Turkey”, Care and Conservation of Manuscripts Seminar, 13-15 April 2016, Copenhagen, Denmark.
9. Akyol, E. ve Çakar, P., (2017). “Determination of Degradation Rate Constant of a Specific Paper from 16th Century”, 4th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation, June 28-30 2017, Sarajevo, Bosnia, pp.224-224.
10. Akyol, E. ve Çakar, P., (2018). “Degradation Rate of Paper Dyed with *Rheum Ribes* L.”, May 11-13 2018, St. Petersburg, Rusya.

Proje

1. 2014-07-01-DOP03 (Yazma Eserlerde Kullanılan Demir Pigmentlerinin Belirlenmesi ve Kağıdın Yaşlanma Kinetiği Üzerine Etkisinin Araştırılması)