



Evaluation of Nano Zinc Oxide Treatment for Conservation of White Poplar Wood (*Populus alba* L.) Against Photochemical Weathering

Mohsen Mohammadi Achachluei¹, Hossein Ahmadi^{2*}, Kambiz Pourtahmasbi³

1. Assistant Professor, Department of Archaeometry and Conservation of Cultural and Historic Properties, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
2. Associate Professor, Dean of the Faculty, Department for Conservation of Historic-Cultural Objects, Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, Iran
3. Professor, Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Tehran, Iran

Vol. 3, No. 1, Spring 2020

Received: 2020/04/28

Accepted: 2020/06/30

DOI:

Corresponding Author:
Hossein Ahmadi, Associate
Professor, Dean of the Faculty,
Department for Conservation of
Historic-Cultural Objects, Faculty of
Conservation, Art University of
Isfahan, Isfahan, Iran, Email:
h.ahmadi@au.ac.ir



Abstract

Wood is an organic material which has been used for manufacturing of different historic relics. There are many historic wooden relics in open air spaces under effect of environmental factors. Weathering and its photochemical decay is one of the most important degradation factors of these relics in dry and semi dry climates. Therefore, it is necessary to study different procedures for conservation of these relics. Nano Zinc Oxide characteristics were studied as a conservation treatment for wood against photochemical weathering. Samples were prepared from White Poplar (*Populus alba* L.) as a widely used wood in historic relics of Iran. Specimens were treated with Nano Zinc Oxide suspension in isopropanol by surface treatment. Specimens were artificially weathered regarding to ASTM 2565-99 in 300, 800 and 2000 hours as three time levels. Samples were analyzed by evaluation of mass loss, pH measurement, Colorimeter, and ATR-FTIR spectroscopy. Results showed that the treatment does not prevent aesthetic change of wood appearance in weathering process although the alteration was not severe. The treatment reduces weathering effects but does not prevent its structural degradation. During the time and under effect of weathering, Zinc Oxide nanoparticles will lose their function as ultraviolet absorbent due to chemical reactions with wood structures and first degradation products. Therefore, its efficiency won't be enough in long term period.

Keywords: Wood, Historic relics, White Poplar (*Populus alba* L.), Nano Zinc Oxide, Weathering, Photochemical degradation



ارزیابی تیمار نانو اکسید روی برای حفاظت از چوب صنوبر (*Populus alba. L*) در برابر هوازدگی فتوشیمیایی

محسن محمدی آچالویی^۱، حسین احمدی^{۲*}، کامبیز پورطهماسبی^۳

۱. استادیار، گروه باستان‌سنجی و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۲. دانشیار، گروه باستان‌سنجی و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
۳. استاد، گروه چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

چوب، ماده‌ای آلی است که در ساخت آثار تاریخی مختلف به کار رفته است. بسیاری از آثار چوبی در فضای باز و تحت تأثیر عوامل محیطی قرار دارند. یکی از مهم‌ترین عوامل تخریب این آثار در اقلیم‌های خشک و نیمه‌خشک، هوازدگی و تخریب فتوشیمیایی است. لازم است راهکارهای مختلف برای حفاظت از این‌گونه آثار مطالعه شود. با توجه به ویژگی‌های نانوذرات اکسید روی، این ماده به‌عنوان تیمار حفاظتی چوب در برابر تخریب فتوشیمیایی ناشی از هوازدگی مطالعه شد. نمونه‌سازی با استفاده از چوب صنوبر (*Populus alba. L*) به‌عنوان گونه‌ی پرکاربرد در آثار تاریخی ایران انجام گرفت و نمونه‌ها با سوسپانسیون نانو اکسید روی در ایزوپروپانول به روش آغشتگی تیمار شدند. آزمون هوازدگی براساس دستورالعمل ASTM ۲۵۶۵-۹۹ در سه مرحله زمانی ۳۰۰، ۸۰۰ و ۲۰۰۰ ساعت انجام شد. نمونه‌ها با استفاده از سنجش کاهش جرم، pH متری، رنگ‌سنجی و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه - انعکاس کل تضعیف‌شده (ATR-FTIR) ارزیابی شدند. نتایج نشان می‌دهد که این تیمار از تغییرات بصری چوب در برابر هوازدگی جلوگیری نمی‌کند؛ هرچند تغییرات چندانی شدید نبوده است. این تیمار تأثیر هوازدگی را در چوب کند می‌کند، اما از تخریب ساختاری جلوگیری نمی‌کند. در طول زمان و در صورت ادامه روند هوازدگی، کارکرد اصلی نانوذرات اکسید روی، یعنی جذب نور فرابنفش به تدریج و در اثر واکنش‌های شیمیایی با اجزای شیمیایی چوب و محصولات تخریب اولیه، از دست می‌رود. به همین دلیل در طولانی‌مدت کارایی لازم را نخواهد داشت.

سال سوم، شماره یک، بهار ۱۳۹۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۱۰

DOI:

نویسنده مسئول: محسن محمدی
آچالویی، استادیار، گروه باستان‌سنجی و مرمت اشیای فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران
پست الکترونیک:

Mohsen.mohammadi@aui.

ac.ir



واژه‌های کلیدی: چوب، تیمار، صنوبر (*Populus alba. L*)، نانو اکسید روی، هوازدگی، تخریب فتوشیمیایی

مقدمه

چوب ماده‌ای آلی، طبیعی، جامد، متخلخل و لیفی شکل است و ساختمان یاخته‌ای سازمان‌یافته‌ای دارد. همچنین ناهمسان‌گرد و ناهمگن است و از دو جزء اصلی سلولز (شامل آلفا سلولز و بتا سلولز) و لیگنین تشکیل شده و از درختان و درختچه‌ها به دست می‌آید (پارسا پزوه، ۱۳۷۳، ص ص. ۴-۶). زمانی که انسان این ماده را به کار می‌برد و تحت تأثیر محیط بیرونی قرار می‌گیرد، از مجموعه عواملی مانند نور، رطوبت و عوامل مکانیکی تأثیر می‌پذیرد که نتیجه آن به‌عنوان هوازدگی شناخته می‌شود. همچنین عامل اصلی تخریب ناشی از محیط به شمار می‌آید و لایه‌های سطحی چوب را تحت تأثیر قرار می‌دهد (Owen, Owen and Feist, 1993; De la Caba et al. 2007). تحت تأثیر هوازدگی سطح چوب و بافت آن به تدریج تغییر کرده و لیگنین به‌طور انتخابی دچار تخریب شدید می‌شود و به دلیل فروشست آن، چوب در طول زمان خاکستری‌رنگ می‌شود (Temiz et al. 2007). مقاومت سطح چوب نیز به‌طور جدی افت می‌کند و به‌سرعت دچار فرسایش می‌شود که نتیجه آن به‌صورت تغییر بافت سطحی مشهود می‌شود. در این میان نور فرابنفش مهم‌ترین عامل تأثیرگذار در فرایند هوازدگی محسوب می‌شود (Yamauchi et al, 2004). تحت تأثیر نور فرابنفش با طول موج ۳۵۰ نانومتر و پایین‌تر از آن، به دلیل تخریب لیگنین، چوب تیره می‌شود و میزان تخریب با زمان و شدت نور متناسب است (Chang, 1985). به همین دلیل حفاظت از چوب در برابر تأثیرات نور فرابنفش و هوازدگی ناشی از آن اهمیت بسیاری دارد. چوب صنوبر (*Populus sp*) به‌طور گسترده‌ای در ساختارهای تاریخی به کار رفته است (قجر، ۱۳۹۲، ص ص. ۵۱-۵۵؛ رسالت، ۱۳۹۱، ص ص. ۶۰؛ دلدار، ۱۳۹۲، ص ص. ۳۸-۴۱؛ رشوند، ۱۳۹۱، ص ص. ۲۶-۲۷؛ صفدری، ۱۳۸۶). این چوب نسبت به دیگر چوب‌های به‌کاررفته در آثار تاریخی مانند چنار، مقاومت کمتری در برابر هوازدگی دارد؛ زیرا چگالی آن از چنار کمتر است. میزان فرسایش ناشی از هوازدگی با چگالی چوب رابطه خطی دارد و با افزایش چگالی کاهش می‌یابد (Sell and Feist, 1986). به همین دلیل در مطالعه راهکارهای حفاظتی

می‌توان به‌خوبی از این چوب استفاده کرد. اکسید روی و نانوذرات آن از جمله موادی است که امروزه در صنایع مختلف استفاده می‌شود، اما برای استفاده در فرایندهای حفاظتی نیازمند مطالعه دقیق است. اکسید روی مانند اکسید تیتانیوم، خصوصیتی پایدار در برابر تخریب فتوشیمیایی دارد (Cruz- Vazques et al. 2005). نانوذرات اکسید روی کارایی چشمگیری در کاهش تخریب نوری پوشش‌ها دارند (Clausen et al. 2011). از آنجا که بعضی از راهکارهای حفاظتی مانند پوشش‌دهی به دلیل تغییرات بصری جالب توجه، کاربرد آنها را در آثار تاریخی با مشکلات جدی مواجه می‌کند، تیمار چوب راهکار مناسب‌تری برای حفاظت است. در این راستا، تیمار سطح چوب با نانوذرات اکسید روی بررسی شد و کارایی حفاظتی آن در برابر تخریب ناشی از هوازدگی فتوشیمیایی تحت مطالعه قرار گرفت.

پیشینه پژوهش

تاکنون مطالعات گوناگونی در زمینه روش‌های حفاظتی آثار چوبی در برابر هوازدگی انجام شده است. بررسی‌ها نشان‌دهنده تأثیر تخریبی شدید ناشی از هوازدگی در اجزای ساختاری چوب صنوبر به‌عنوان چوب پرکاربرد در آثار تاریخی بوده است (محمدی آچاچلویی و دیگران، ۱۳۹۴). هرچند تیمار سنتی چوب با روغن بزرک به‌منظور حفاظت آن انجام می‌گیرد، مطالعات نشان می‌دهد که این تیمار عملکرد حفاظتی مناسبی ندارد (محمدی آچاچلویی و دیگران، ۱۳۹۳). تیمار چوب با آمین‌ها می‌تواند تخریب ناشی از هوازدگی را تا حد زیادی کاهش دهد، اما از آن جلوگیری نمی‌کند (محمدی آچاچلویی و دیگران، ۱۳۹۳). به نظر می‌رسد مواد در ابعاد نانو می‌توانند قابلیت‌های بسیار بهتری در این زمینه داشته باشند. افزایش سطح ماده در مقیاس نانو سبب بیشتر شدن واکنش‌پذیری ماده می‌شود که این مسئله موجب کاربردهای متعدد و مختلف نانومواد شده است (Yeo and Jeong, 2003). نانوذرات به موادی اطلاق می‌شود که حداقل در یکی از ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشند. نانوفناوری نیز به دانش تولید ذراتی با ابعاد ۹-۱۰ متر با توزیع مشخص گفته می‌شود (Whitesides et al. 2005). نانوذرات به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فتوشیمیایی خاص کاربردهای مختلفی دارند (Peto et al. 2002). این ذرات در صنایع





چوب با توجه به ویژگی‌های منحصربه‌فرد و نتایج مناسب، روزبه‌روز کاربردهای بیشتری پیدا می‌کنند (Matsunaga, Kiguchi and Evans, 2009). مطالعات زیادی در زمینه استفاده از نانوذرات برای حفاظت چوب انجام شده است (Evans, Matsunaga and Kiguchi, 2008). بررسی‌ها نیز نشان‌دهنده افزایش مقاومت اجزای چوب در برابر نور فرابنفش در اثر نانوذرات مختلف بوده است (Taghiyari, 2011). اکسید روی ماده‌ای سفیدرنگ و بی‌بو است که بیشترین جذب فرابنفش را بین تمام رنگ‌دانه‌های صنعتی دارد و به‌عنوان رنگ‌دانه و عامل جلوگیری‌کننده از کپک در رنگ‌ها استفاده می‌شود (Lewis, 2002, 1195). با توجه به ویژگی‌های مادی، اکسید روی از مهم‌ترین نانوذراتی که به شمار می‌رود که در مقیاس صنعتی تولید می‌شود (Ostrowski et al. 2009). کاربرد این نانوذرات در پارچه خواص ضد میکروبی مناسبی دارد که از این نظر با نانوذرات نقره قابل‌مقایسه است (ویسی ملکشاهی و دیگران، ۱۳۹۱). از روش‌های تولید نانو اکسید روی می‌توان به روش مایسل معکوس اشاره کرد که در ایران نیز به‌منظور سنتز آن به کار رفته است. این نانوذره، با گاف انرژی مستقیم در حدود ۳/۲ الکترون‌ولت، ویژگی‌های منحصربه‌فردی دارد (مژدی و حسین‌خانی، ۱۳۹۰). نانو اکسید روی توانایی فراوانی در جذب UVA و UVB دارد (Hegedus et al. 2008). استفاده از نانو اکسید روی به‌صورت پوشش‌دهنده، با جلوگیری از نفوذ اشعه فرابنفش موجب افزایش ثبات رنگی در برابر عوامل مؤثر در تخریب فتوشیمیایی می‌شود (Clausen et al. 2011). بررسی‌ها نشان می‌دهد که اشباع کردن چوب با نانوذرات اکسید روی، میزان جذب رطوبت آن را کاهش می‌دهد (Clausen et al. 2010). همچنین مطالعه خواص فیزیکی و مکانیکی چوب پالونیا نشان می‌دهد اشباع کردن این چوب با نانو اکسید روی موجب کاهش تغییرات ابعادی و جذب آب آن می‌شود (قربانی کوکنده، اختر و تقی‌پاری، ۱۳۹۲). مطالعه هرنندی و

دیگران (۱۳۹۴) نیز نشان‌دهنده قابلیت تیمار نانوذرات روی برای حفاظت ویژگی‌های بصری چوب در برابر نور فرابنفش بود؛ البته این مطالعه تنها تأثیر نور فرابنفش را مدنظر قرار داده و به تأثیر هوازگی تسریعی نپرداخته است.

با توجه به واکنش‌های تخریبی چوب در اثر نور فرابنفش در طول هوازگی، به نظر می‌رسد نانو اکسید روی می‌تواند از این فرایندها جلوگیری کند. بیشتر مطالعات قبلی، کارایی این ماده را در بهبود ویژگی‌های پوشش‌ها تأیید کرده‌اند، اما بررسی ویژگی‌های چوب پس از تیمار سطحی آن نیز محل ابهام است. به همین دلیل و با توجه به ویژگی‌های ذکر شده برای نانو اکسید روی، تأثیر این ماده در ویژگی‌های چوب و همچنین نتایج کاربردی آن در برابر تخریب ناشی از هوازگی ارزیابی شد. از آنجا که پوشش‌دهی چوب یا اشباع آن در خلأ مدنظر نبود، تیمار سطحی چوب و مقاومت آن در برابر هوازگی مطالعه شد.

روش پژوهش

نمونه‌سازی و تیمار

برای آزمون، نمونه‌ها در ابعاد $۱۵۰ \times ۷۵ \times ۵$ میلی‌متر از چوب صنوبر (*Populus alba*. L) در حالت تعادل محیطی و بدون عیب برش داده شدند. به‌منظور کلیماتیزه کردن، یک هفته در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۶۵ درصد رطوبت نسبی قرار داده شدند. سپس به روش آغشتگی با سوسپانسیون ۱ درصد نانو اکسید روی (محصول US-nano آمریکا) در حامل ایزو پروپانول (AppliChem) تیمار شدند. ویژگی‌های نانوذرات استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ خلاصه شده است. پس از تیمار، نمونه‌ها توزین شده و به مدت یک هفته در آون در دمای ۲ ± ۱۰۳ درجه سلسیوس قرار داده شدند تا به ثبات وزنی برسند. نمونه‌ها پس از سنجش وزن خشک اولیه، یک هفته در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۶۵ درصد رطوبت نسبی قرار داده شدند تا به تعادل برسند.

جدول ۱. ویژگی‌های نانوذرات استفاده شده برای تیمار نمونه‌های چوب

نانوذرات	رنگ	ریخت‌شناسی	اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه ($^2 \text{g.m}^{-2}$)	چگالی واقعی ($^3 \text{g.cm}^{-3}$)	درصد خلوص
اکسید روی	سفید شیری‌رنگ	تقریباً کروی	۱۰ - ۳۰	۲۰ - ۶۰	۵/۶۱	+ ۹۹ درصد

آزمون هوازدگی

آزمون هوازدگی با توجه به دستورالعمل ASTM ۹۹-۲۵۶۵ انجام شد. این استاندارد برای بازسازی شرایط محیطی فضای باز به صورت تشدید شده به کار گرفته شد. هوازدگی نمونه‌ها شامل ۱۰۲ دقیقه تابش نور با استفاده از لامپ Xenon(OSRAM Powerstar HQI-BT 400w/d pro Uva و لامپ (Vilber-Lourmat T-15L) بین طول موج ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر و ۱۸ دقیقه پاشش آب هم‌زمان با تأثیر نور بود. فرایند هوازدگی تسریعی با توجه به پیشینه مطالعاتی در این زمینه (Stark and Matuana, 2003)، در سه سطح زمانی ۳۰۰، ۸۰۰ و ۲۰۰۰ ساعت اعمال شد. پس از هوازدگی، نمونه‌ها در آون (OSK EEZ-14S) خشک شد و توزین (با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم Sartorius LA230 S) شدند. درصد کاهش جرم نمونه‌ها با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

رابطه ۱

$$\% \text{ کاهش جرم} = \frac{\text{وزن خشک قبل از هوازدگی} - \text{وزن خشک پس از هوازدگی}}{\text{وزن خشک قبل از هوازدگی}} \times 100$$

pH متری

ماده مورد استفاده برای تیمار چوب سنجیده شد. به علاوه، نمونه‌ها پس از تیمار و هوازدگی نیز pH متری شدند. pH متر دیجیتال Metrohm744 با الکتروود شیشه‌ای در این آزمایش به کار رفت. ابزار با استفاده از محلول‌های بافر استاندارد با pH های برابر ۴ و ۷ کالیبره و استفاده شدند. ترکیب مورد استفاده برای تیمار چوب به شکلی مستقیم آنالیز شد. بدین صورت که نمونه‌برداری و pH همان ترکیب به کاررفته برای تیمار چوب اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج مطالعات انجام شده درباره pH متری چوب و دستورالعمل‌های ارائه شده (Sithole, 2005)، سه نمونه بدون تیمار و سه نمونه تیمار شده، قبل و پس از هر مرحله هوازدگی نیز pH متری شدند. به این ترتیب که ابتدا به میزان یک گرم از سطح چوب نمونه‌برداری شده و در یک لوله آزمایش دردار، میزان ۲۰ سی‌سی آب دیونیزه به آن اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در شرایط استاندارد

محیطی قرار گرفت. سپس نسبت به اندازه‌گیری اسیدیته با سه بار تکرار اقدام و میانگین هر سری داده محاسبه شد.

رنگ‌سنجی

برای سنجش تغییرات رنگی در نمونه‌های مورد مطالعه، از دستگاه رنگ‌سنج ساخت شرکت Salutron کشور آلمان، مدل Colortector Alpha و سامانه رنگی CIEL*a*b استفاده شد. در هر نمونه پنج نقطه سنجیده و میانگین آنها محاسبه شد. تغییرات رنگی ایجاد شده در نمونه‌های مختلف نیز با استفاده از رابطه‌های زیر (36-Johnston-Feller, 2001, 34) محاسبه شدند.

$$\Delta L = L_2 - L_1 \quad \text{رابطه ۲}$$

$$\Delta b = b_2 - b_1 \quad \text{رابطه ۳}$$

$$\Delta a = a_2 - a_1 \quad \text{رابطه ۴}$$

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta b^2 + \Delta a^2)^{1/2} \quad \text{رابطه ۵}$$

تحلیل داده‌های رنگ‌سنجی براساس تفاضل مقادیر مربوط به مؤلفه‌های اندازه‌گیری شده انجام شد. مؤلفه *L روشنی/ تیرگی را نشان می‌دهد که از صفر تا صد درجه‌بندی می‌شود. مقادیر مثبت ΔL گویای افزایش روشنی و مقادیر منفی نشان‌دهنده کاهش آن یا افزایش تیرگی است. مؤلفه *b به میزان زردی/ آبی است و مقادیر مثبت Δb افزایش زردی و مقادیر منفی کاهش آن یا افزایش آبی را نشان می‌دهد. مؤلفه *a ناشی از میزان قرمز/ سبز است و مقادیر مثبت Δa نشان‌دهنده افزایش قرمزی، و مقادیر منفی گویای کاهش آن یا افزایش سبز است. ΔE نیز تفاوت رنگی کلی را نشان می‌دهد.

طیف‌سنجی

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)) برای مطالعه ساختاری، با استفاده از دستگاه Spectrometer مدل Nicolet Nexus ۴۷۰ ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC، مجهز به PIKE MIRacle attenuated (total reflectance (ATR) با سطح آنالیزور کریستال ZnSe و به روش انعکاس کل تضعیف شده، انجام شد. نمونه‌ها در محدوده 650 cm^{-1} الی 4000 cm^{-1} آنالیز





شدند. طیف‌ها حاصل ۳۲ پیمایش با تفکیک‌پذیری 4 cm^{-1} بودند. پس از هر آنالیز، دستگاه با طیف هوا به‌عنوان زمینه کالیبره می‌شد. شدت نوارهای جذبی از طریق محاسبه مساحت پیک با استفاده از نرم‌افزار OMNIC 6.1a انجام شد. شاخص‌های مربوط به ساختارهای چوب به‌کمک محاسبه نسبت‌های I_{1507}/I_{1896} به‌عنوان شاخص تغییرات لیگنین (Ncube and Meincken, 2010)، I_{1744}/I_{1158} به‌عنوان شاخص کربونیل، I_{1420}/I_{896} به‌منزله شاخص بلورینگی سلولز و I_{1263}/I_{1339} به‌مثابه نسبت گویاسیل به سرینجیل در لیگنین (Chang et al, 2002) ارزیابی شدند.

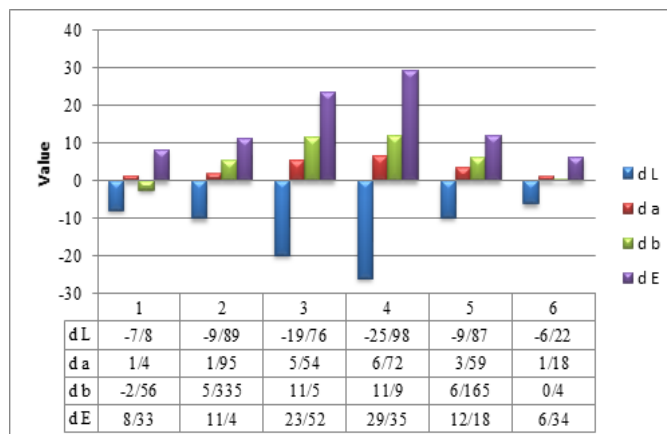
بحث و یافته‌ها

تفاوت مؤلفه‌های مؤثر در سنجش رنگ نمونه‌ها در شکل ۱ آمده است. تیمار نانو اکسید روی موجب افزایش تیرگی و قرمزی و کاهش زردی چوب شده است. هرچند تغییرات رنگی کل بسیار زیاد نیست و تغییرات بصری زیادی در اثر تیمار دیده نمی‌شود، اما در طول هوازگی نیز روند افزایش تیرگی ادامه یافته است. شدت افزایش تیرگی در مرحله اول و دوم هوازگی تقریباً برابر است، اما در مرحله سوم کاهش می‌یابد. قرمزی سطح نیز در طول هوازگی بیشتر می‌شود که در مرحله دوم به بیشترین میزان افزایش می‌یابد. تغییرات به سمت زرد و سپس قهوه‌ای شدن از تجزیه لیگنین در سطح ناشی می‌شود (Hon, 1981)؛ البته تیره شدن چوب در فضای باز در کوتاه‌مدت، پیش از این نیز گزارش شده است (Tolvaj and Faix, 1995). این تغییرات بصری نشان‌دهنده عوامل رنگ‌ساز جدیدی است که در سطح تولید شده‌اند. تأثیر UV موجب تخریب لیگنین در سطح می‌شود و محصولات تخریب به‌عنوان عوامل رنگ‌زا عمل می‌کنند که می‌توان به ترکیباتی چون اورتو و پاراکینون و کاتکول و افزایش گروه‌های کربونیل و کینوئید مشتق شده از لیگنین (Chang et al. 2010) اشاره کرد. تخریب نوری لیگنین موجب تشکیل رادیکال‌های متوکسی و در نتیجه شکست زنجیر و افزایش زردی می‌شود. یکی از رادیکال‌های متوکسی با عمر زیاد رادیکال گویایاکوکسی است که به ساختار کینوئید تبدیل می‌شود که یکی از دلایل اصلی تغییرات رنگی در سطح محسوب می‌شود (Kamoun et al. 1999). هرچند نور فرابنفش بیشتر از

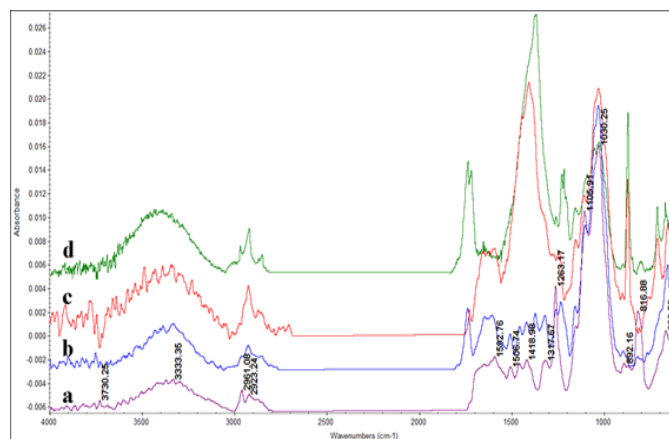
۷۵ میکرومتر در چوب نفوذ نمی‌کند، پس از جذب آن توسط اجزای آروماتیک چوب در سطح، رادیکال‌های آزاد ایجاد و طی واکنش‌های زنجیره‌ای رادیکال‌های جدیدی شکل می‌گیرند که موجب واکنش‌های تغییر رنگ (تشکیل عوامل رنگ‌ساز) می‌شوند (Hon et al. 1982). تغییر رنگ نیز به دلیل تشکیل محصولات بی‌فنیل اکسید شده (از نوع کینون) رخ می‌دهد. دی بنزودی اکسوسین عامل رنگ‌ساز مهمی در تخریب نوری مواد لیگنوسلولزی قلمداد شده است (Gardrat et al. 2004). افزایش زردی چوب نیز تقریباً مانند مؤلفه روشنی/تیرگی اتفاق افتاده با این تفاوت که در مرحله سوم میزان افزایش زردی از مراحل قبل بسیار اندک است. کاهش روند تیرگی و به عبارتی افزایش روشنی سطح در ادامه هوازگی احتمالاً به دلیل احیای ترکیبات پاراکینون به هیدروکینون‌هاست که سبب سفید شدن چوب می‌شود که در دیگر مطالعات مربوط به هوازگی چوب و فرآورده‌های آن نیز گزارش شده است (Stark, 2003). به‌طور کلی هوازگی موجب افزایش هر سه مؤلفه تیرگی، قرمزی و زردی نمونه‌های تیمار شده با نانو اکسید روی می‌شود؛ در نتیجه با افزایش زمان هوازگی، میزان تغییرات رنگی کل نیز بیشتر خواهد شد. به همین دلیل تیمار نانو اکسید روی از تغییرات بصری ناشی از هوازگی در چوب جلوگیری نمی‌کند؛ البته مطالعات قبلی نشان داده است که در چوب بدون تیمار تأثیر هوازگی موجب تغییرات بصری شدیدی می‌شود (محمدی آچاچلوبی و دیگران، ۱۳۹۴). مقایسه تغییرات در نمونه‌های مطالعه شده با نتایج پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد تیمار نانوذرات روی از شدت تغییرات بصری در طول هوازگی می‌کاهد، اما به‌طور کامل از آن جلوگیری نمی‌کند. طیف‌های مادون قرمز مربوط به نمونه‌های مورد بررسی در شکل ۲ نشان داده شده است. هوازگی نمونه‌های تیمار شده موجب تغییراتی در شاخص‌های طیفی شده که این مسئله نشان‌دهنده تأثیر تخریبی فرایند هوازگی است. شاخص کربونیل در طول هوازگی افزایش یافته است (شکل ۳). تأثیر نور فرابنفش موجب تخریب ساختاری پلی‌ساکاریدها و باز شدن حلقه لیگنین از

کربونیل را به همراه دارد و در نتیجه افزایش چشمگیر جذب کربونیل در طول تابش را به دنبال خواهد داشت (Rosu et al. 2010).

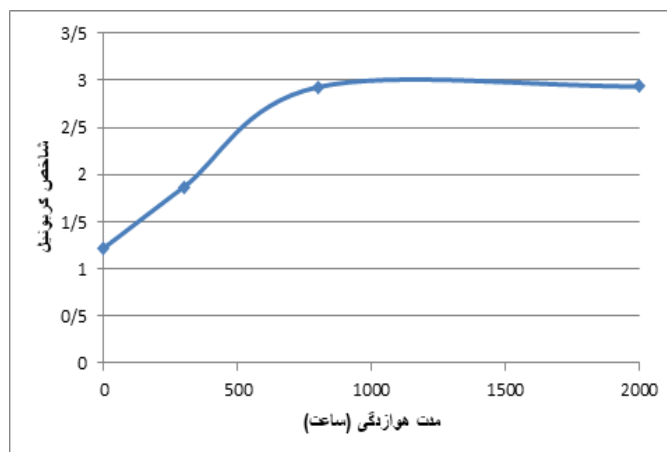
طریق مکانیسم جدایش موکونیک اسید (که از طریق کربوکسیلیک اسیدها یا لاکتون‌های آنها قبلاً شکل گرفته‌اند) می‌شود که این امر تولید گروه‌های جدید



شکل ۱. تفاوت‌های مؤلفه‌های رنگی بین نمونه‌های تیمار نانو اکسید روی: شاهد چوب - شاهد تیمار (۱)، شاهد تیمار - هوازده ۳۰۰ ساعت (۲)، شاهد تیمار - هوازده ۸۰۰ ساعت (۳)، شاهد تیمار - هوازده ۲۰۰۰ ساعت (۴)، هوازده ۳۰۰ ساعت هوازده ۸۰۰ ساعت (۵) و هوازده ۸۰۰ ساعت و هوازده ۲۰۰۰ ساعت (۶)



شکل ۲. طیف‌های مادون قرمز نمونه‌های تیمار نانوذرات اکسید روی: شاهد تیمار (a)، پس از ۳۰۰ ساعت هوازده‌گی (b)، پس از ۸۰۰ ساعت هوازده‌گی (c) و پس از ۲۰۰۰ ساعت هوازده‌گی (d)



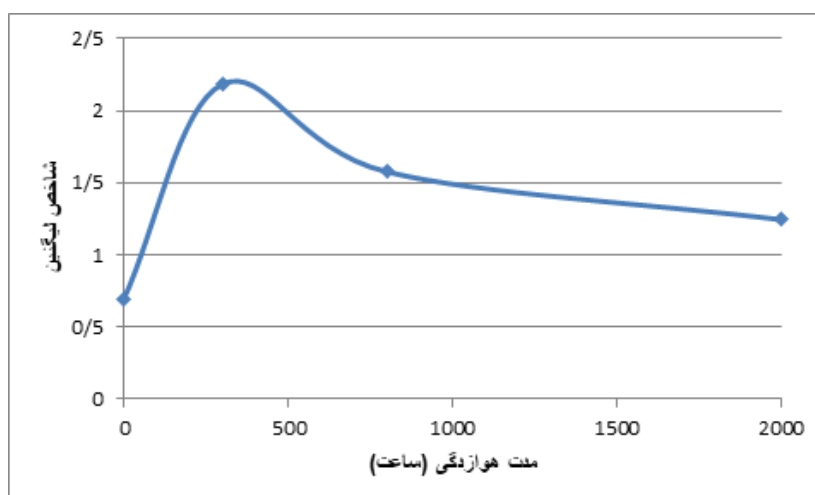
شکل ۳. تغییرات شاخص کربونیل در طول هوازده‌گی نمونه‌های تیمار نانو اکسید روی



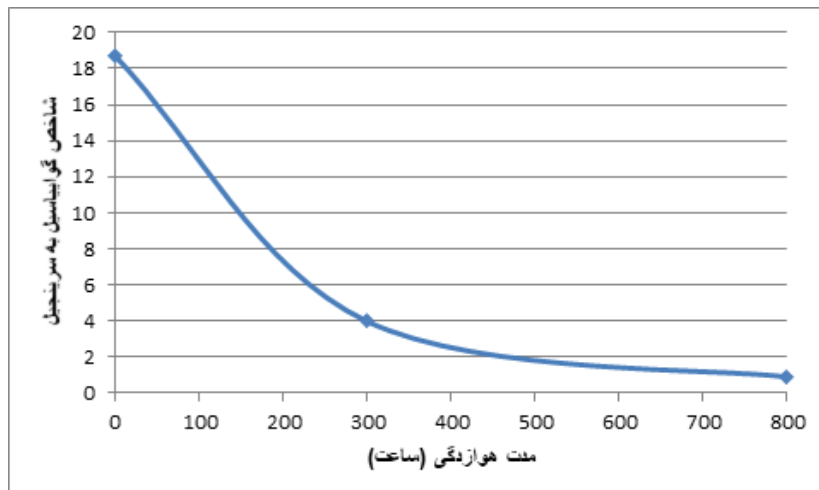
این امر در مرحله دوم به شکل شدیدتری دیده می‌شود؛ درحالی‌که تفاوت بسیاری در مراحل دوم و سوم مشاهده نمی‌شود. درواقع گروه‌های جدید کربونیل با تشکیل پیوند هیدروژنی ($C=O \cdots H$) سبب می‌شوند که جذب ارتعاش کششی $C=O$ در 1744 cm^{-1} در طول تابش به‌آرامی پهن‌تر شود و به اعداد موجی کمتر تغییر پیدا کند (Sudiyani et al. 2003). هرچند پیدایش شانه پیک در 1733 cm^{-1} در نمونه‌های هوازده مشاهده می‌شود، فرایند هوازگی و ادامه آن کاهش شاخص کربونیل را در پی داشته است؛ زیرا کاهش جذب کربونیل در طیف‌های مطالعه‌شده، نشانگر فروزش ساختاری تحت تأثیر پاشش آب است. به‌علاوه، تخریب فتوشیمیایی موجب شکست پیوند $C=C$ می‌شود و محصولات این تخریب وزن مولکولی پایینی دارند. همچنین در آب محلول هستند و به‌راحتی می‌توانند آب‌شویی شوند (Yamauchi et al. 2004). داده‌های مربوط به میزان کاهش جرم نمونه‌ها پس از هوازگی (جدول ۲)، کم‌شدن اجزای تشکیل‌دهنده چوب پس از هوازگی را تأیید می‌کند. کاهش شدت جذب در نوار 1507 cm^{-1} در طول هوازگی، نشان‌دهنده تخریب لیگنین است (Muller et al. 2003) اما شاخص لیگنین در مرحله اول هوازگی افزایش یافته است (شکل ۴). این مسئله، تخریب بیشتر سلولز در ناحیه بی‌شکل را نسبت به لیگنین نشان می‌دهد، اما در مراحل بعدی این شاخص روندی کاهشی را طی می‌کند که البته شدت زیادی ندارد، اما نشان می‌دهد که میزان تخریب لیگنین در مقایسه با سلولز در مراحل دوم و سوم هوازگی بیشتر شده است. این مسئله در روند کاهشی شاخص گواپاسیل/سرینجیل نیز دیده می‌شود؛ به‌گونه‌ای که پس از ۲۰۰۰ ساعت امکان اندازه‌گیری این شاخص وجود نداشت (شکل ۵).

جدول ۲. کاهش جرم پس از هوازگی نمونه‌های تیمار نانو اکسید روی

نمونه	کاهش جرم (درصد)
هوازگی ۳۰۰ ساعت	۱/۰۱
هوازگی ۸۰۰ ساعت	۱/۳۸
هوازگی ۲۰۰۰ ساعت	۱/۵۷



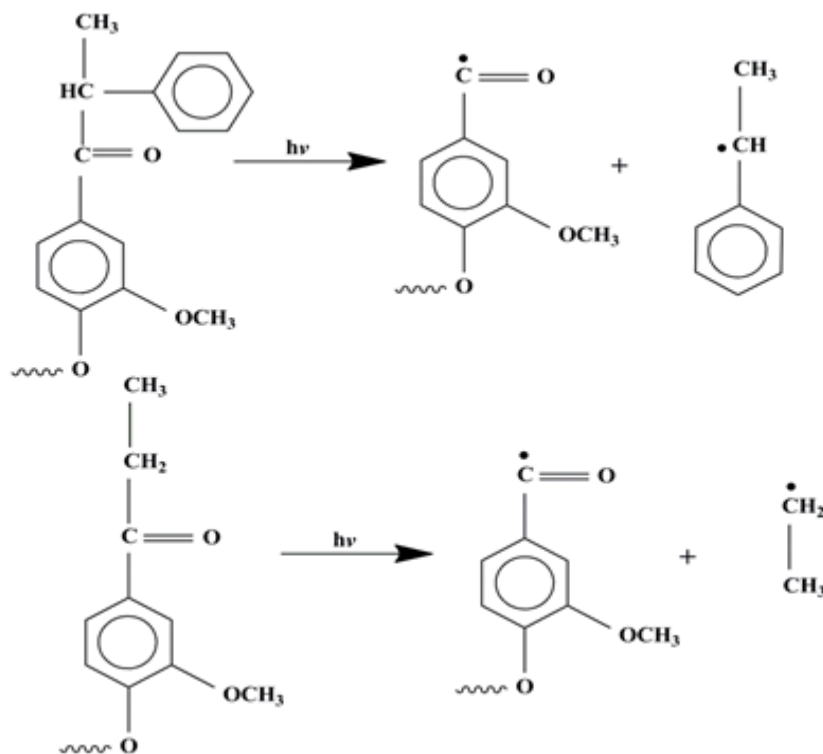
شکل ۴. تغییرات شاخص لیگنین در طول هوازگی نمونه‌های تیمار نانو اکسید روی



شکل ۵. تغییرات شاخص گزایبسیل به سرینجیل در طول هوازدهی نمونه‌های تیمار نانوآکسید روی

سرینجیل نیز در نمونه‌های هوازده کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. این مسئله گویای تخریب شدیدتر واحد گزایبسیل در لیگنین است. به‌طور کلی گزایبسیل در مقایسه با سرینجیل به دلیل تفاوت ساختاری از تخریب نوری حساس‌تر است؛ زیرا تنها یک گروه متوکسی متا در مجاورت گروه هیدروکسیل فنولیک در واحد گزایبسیل وجود دارد، در حالی که واحد سرینجیل دو گروه متوکسی در مجاورت گروه هیدروکسیل فنولیک

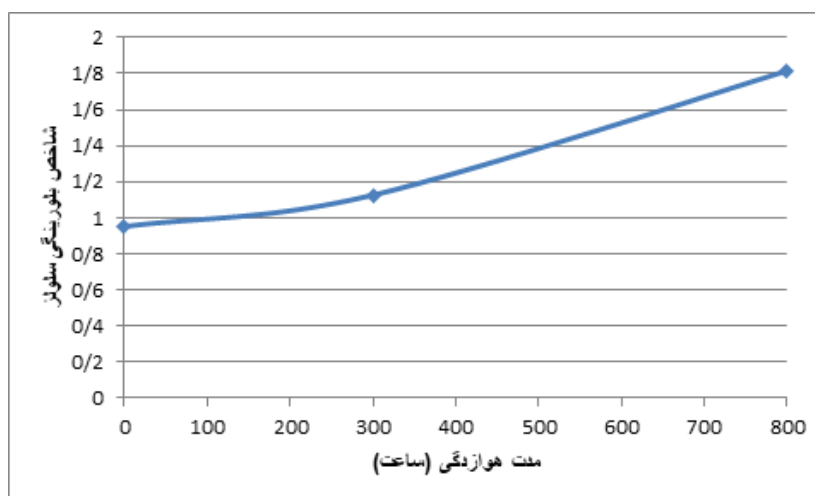
تخریب نوری موجب جدایش باندهای کربن - کربن مجاور گروه‌های کربونیل آلفا در لیگنین می‌شود. این فرایند به کمک مکانیسم نوریش I رخ می‌دهد (شکل ۶). این گروه کربونیل انرژی را جذب می‌کند و آن را به اتصال اتری بتا آریل انتقال می‌دهد که این امر سبب شکست باند اتری و تولید رادیکال‌های کربن و از سوی دیگر نسبت واحد گزایبسیل به واحد



شکل ۶. مکانیسم نوریش I در تخریب لیگنین (Hon, 2001)

دارد (Ncube and Meincken, 2010). این موارد نتایج رنگ‌سنجی مربوط به افزایش زردی نمونه پس از ۸۰۰ ساعت هوازدهگی تحت مکانیسم تخریب رادیکالی لیگنین و تشکیل رادیکال گوایاکوکسی و تبدیل آن را به کینوئید تأیید می‌کند. وجود روند افزایشی شاخص بلورینگی، تخریب سلولز در ناحیه بی‌شکل را تأیید می‌کند (شکل ۷). در واقع پس از این مدت‌زمان هوازدهگی، فرایندهای تخریبی در سلولز بی‌شکل تشدید شده است که کاهش بیشتر آن را در مقایسه با لیگنین در پی داشته و به افزایش شاخص لیگنین منجر شده است؛ زیرا شاخص لیگنین

نسبت به جذب 896 cm^{-1} سنجیده می‌شود که ناشی از ارتعاشات ساختاری سلولز در بخش بی‌شکل آن است. همچنین افزایش چشمگیر شاخص بلورینگی که نسبت به همین نوار جذبی سنجیده می‌شود، کاهش شدید سلولز بی‌شکل را تأیید می‌کند. به‌طور کلی شدت تغییر شاخص‌های طیفی در طول هوازدهگی زیاد نیست. این تیمار از تخریب ساختار شیمیایی چوب به‌طور کامل جلوگیری نکرده است، اما در مقایسه با مطالعات پیشین در مورد تخریب فتوشیمیایی این چوب روند آن را کند کرده است (محمدی آچاچلویی و دیگران، ۱۳۹۴).



شکل ۷. تغییرات شاخص بلورینگی سلولز در طول هوازدهگی نمونه‌های تیمار نانو اکسید روی

داده‌های pH متری (جدول ۳) نشان می‌دهد توزیع نانو اکسید روی، قلیایی است. این مسئله احتمالاً به دلیل بی‌ثباتی آن در محیط‌های اسیدی ضروری است. نمونه چوب بدون تیمار تقریباً خنثی است؛ اما چوب تیمار شده قلیایی است و در طول هوازدهگی pH چوب کاهش یافته است. تشکیل گروه‌های اسیدی در اثر تخریب سلولز و لیگنین موجب تغییر pH چوب می‌شود. شدت تأثیر اسیدی بر چوب به نوع اسید، غلظت، مدت‌زمان تأثیر و دما بستگی دارد که موجب تغییر رنگ و هیدرولیز پلی‌ساکاریدها می‌شود (یونگر و

دیگران، ۱۳۸۹، ص ص ۵۷-۵۸). این نتایج گویای تغییرات شدیدی در اسیدیته نمونه‌ها، قبل و پس از هوازدهگی نیست. در واقع تأثیر آب در فرایند آب‌شویی و خروج محصولات تخریب از سطح چوب، از کاهش شدید pH جلوگیری کرده است. هرچند کاهش بسیار کمی پس از ۲۰۰۰ ساعت دیده می‌شود که می‌توان افزایش سرعت تشکیل محصولات تخریب نسبت به آب‌شویی را استنباط کرد. چیزی که در افزایش شاخص کربونیل در طیف مادون‌قرمز مورد بررسی نیز مشاهده شد.

جدول ۳. نتایج pH متری تیمار نانو اکسید روی

هوازدهگی چوب تیمار شده				ترکیب تیمار	چوب بدون تیمار	pH
۲۰۰۰ ساعت	۸۰۰ ساعت	۳۰۰ ساعت	صفر			
۷/۱۴	۷/۶۸	۸/۰۲	۸/۹۷	۱۰/۰۵	۶/۸۰	



می‌یابد. با شروع فرایند تخریب (هرچند در مقیاس کم) گروه‌های اسیدی شکل می‌گیرند، به نظر می‌رسد که این گروه‌ها با ماده تیمار واکنش داده و این موجب تشکیل کربوکسیلات‌ها شده است. این فرایندها موجب می‌شود ترکیب تیمار با شرکت در این فرایندها، دیگر به شکل مناسبی نور فرابنفش را جذب نکند. به علاوه، این مسئله که کربوکسیلات‌ها در گروه‌های پلی‌ساکاریدی یا فنولیک تشکیل شده‌اند، سبب می‌شود که تمرکز تخریب بین اجزای تشکیل‌دهنده چوب جابه‌جا شود. این مسئله در افزایش شاخص لیگنین در مرحله اول هوازدهی به خوبی مشهود است. به نظر می‌رسد در طول زمان و در صورت ادامه روند هوازدهی، نانوذرات به تدریج و در اثر واکنش‌های شیمیایی، کارکرد اصلی خود یعنی جذب نور فرابنفش را از دست خواهند داد؛ به همین دلیل در طولانی‌مدت کارایی لازم را نخواهد داشت.

تقدیر و تشکر

این مطالعه، برگرفته از رساله دکتری آقای محسن محمدی آچاقلویی است. نگارندگان لازم می‌دانند از جناب آقای علیرضا کوچکزیایی، بابت کمک‌های بی‌دریغ در فرایند نمونه‌سازی تشکر و قدردانی کنند.

تعارض در منافع

میان نویسندگان هیچ‌گونه تعارضی در منافع گزارش نشده است.

فهرست منابع

- دلدار، محمدمعین (۱۳۹۲). مطالعه فنی، آسیب‌شناسی و مرمت یک میز خاتم متعلق به موزه قاجار تبریز. پایان‌نامه کارشناسی مرمت آثار تاریخی، دانشکده هنرهای کاربردی دانشگاه هنر اسلامی تبریز.
- رسالت، علی (۱۳۹۱). مطالعه و حفاظت شمشیرهای برنزی با بقایای دسته چوبی مکشوفه از مشکین‌شهر، پایان‌نامه کارشناسی مرمت آثار تاریخی، دانشکده هنرهای کاربردی دانشگاه هنر اسلامی تبریز.
- رشد، شادی (۱۳۹۱). حفظ و مرمت یک قطعه نقاشی بر روی چوب با تأکید بر ساختار تکیه‌گاه چوبی. پایان‌نامه کارشناسی مرمت آثار تاریخی، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان.
- صفدری، وحیدرضا و حمصی، سیدامیرهومن (۱۳۸۶). روش شناسایی ده گونه از چوب‌های صنعتی پراکنده آوند ایران با کمک لنز دستی، علوم کشاورزی، ۱۳ (۱)،

پس از هوازدهی و به‌ویژه در مراحل دوم و سوم آن، وجود جذب پهن و قوی در 1396 cm^{-1} و نوار موجود در 870 cm^{-1} با ویژگی‌های کربوکسیلات‌ها کاملاً هم‌خوانی دارد و در مطالعات قبلی به‌دفعات بررسی شده و نوارهای جذبی مربوط گزارش شده‌اند (Ganguly et al. 2008). نتایج pH متری نشان می‌دهد ترکیب تیمار قلیایی است، اما در طول هوازدهی میزان pH کاهش می‌یابد. از سوی دیگر ایزوپروپانول به‌عنوان حامل نانوذرات به کار رفت که باقی‌ماندن مقداری از آن در ساختار چوب محتمل است. با شروع فرایند تخریب (هرچند در مقیاس کم) گروه‌های اسیدی شکل می‌گیرند، به نظر می‌رسد که این گروه‌ها با ماده تیمار واکنش داده و این موجب تشکیل کربوکسیلات‌ها شده است. این فرایندها موجب می‌شود که ترکیب تیمار با شرکت در این فرایندها، دیگر به شکل مناسبی نور فرابنفش را جذب نکند. به علاوه، این مسئله که کربوکسیلات‌ها در گروه‌های پلی‌ساکاریدی یا فنولیک تشکیل شده‌اند، سبب می‌شود که تمرکز تخریب میان اجزای تشکیل‌دهنده چوب جابه‌جا شود. این مسئله در افزایش شاخص لیگنین در مرحله اول هوازدهی به خوبی مشهود است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر حفاظتی تیمار چوب صنوبر با نانوآکسید روی در برابر تخریب فتوشیمیایی ناشی از هوازدهی ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد که هوازدهی موجب تغییرات رنگی می‌شود که با افزایش مدت‌زمان تأثیر، این تغییرات نیز بیشتر می‌شوند. در نتیجه این تیمار از تغییرات بصری چوب در برابر هوازدهی جلوگیری نمی‌کند؛ هرچند شدت تغییرات بسیار شدید نبود. مطالعات طیف‌سنجی نیز نشان‌دهنده تخریب اجزای ساختاری چوب تیمار شده در اثر تأثیرات فتوشیمیایی است. نتایج، تخریب ساختاری لیگنین و سلولز را در ساختار چوب نشان می‌دهد. این امر در تغییر شاخص کربونیل در طول هوازدهی و کاهش جرم ناشی از آب‌شویی نیز مشاهده شد. همچنین تشکیل گروه‌های کربوکسیلات مشاهده شد. شناسایی کربوکسیلات‌ها در این تیمار نشانگر واکنش ماده تیمار است. نتایج pH متری، گویای قلیایی‌بودن ترکیب تیمار است، اما در طول هوازدهی میزان pH کاهش



- Construction and building materials*, 21(6), 1288- 1294.
- Chang, H. T., Yeh, T. F., & Chang, S. T. (2002). Comparisons of chemical characteristic variations for photodegraded softwood and hardwood with/without polyurethane clear coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 77(1), 129- 135.
- Chang, S. T. (1985). Effect of light wavelength on the degradation of wood. *Forestry Prod Ind*, 4, 118- 123.
- Chang, T. C., Chang, H. T., Wu, C. L., & Chang, S. T. (2010). Influences of extractives on the photodegradation of wood. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4), 516- 521.
- Clausen, C. A., Green, F., & Kartal, S. N. (2010). Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. *Nanoscale research letters*, 5(9), 1464- 1467.
- Clausen, C. A., Kartal, S. N., Arango, R. A., & Green, F. (2011). The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. *Nanoscale research letters*, 6(1), 427.
- Cruz-Vázquez, C., Bernal, R., Burruel-Ibarra, S. E., Grijalva-Monteverde, H., & Barboza-Flores, M. (2005). Thermoluminescence properties of new ZnO nanophosphors exposed to beta irradiation. *Optical Materials*, 27(7), 1235- 1239.
- Evans, P., Matsunaga, H., & Kiguchi, M. (2008). Large-scale application of nanotechnology for wood protection. *Nature Nanotechnology*, 3(10), 577.
- Ganguly, A., Kundu, R., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., Das, D., Vasanthacharya, N. Y., ... & Ganguli, A. K. (2008). Role of carboxylate ion and metal oxidation state on the morphology and magnetic properties of nanostructured metal carboxylates and their decomposition products. *Journal of Chemical Sciences*, 120(6), 521- 528.
- Gardrat, C., Ruggiero, R., Hoareau, W., Nourmamode, A., Grelier, S., Siegmund, B., & Castellan, A. (2004). Photochemical study
- قجر، بهروز (۱۳۹۲). مطالعه و حفاظت سرنیزه مفرغی به همراه بخشی از دسته چوبی مکشوفه از منطقه مشکین‌شهر در موزه آذربایجان تبریز. پایان‌نامه کارشناسی مرمت آثار تاریخی، دانشکده هنرهای کاربردی دانشگاه هنر اسلامی تبریز.
- قربانی کونده، مریم. اختری، ملیحه. و تقی یاری، حمیدرضا (۱۳۹۲). ارزیابی تأثیر نانو اکسید روی بر خواص فیزیکی و مکانیکی چوب پالونیا (*Paulownia fortunei*). *مجله صنایع چوب و کاغذ ایران*، ۴ (۱)، ۷۷-۸۵.
- محمدی آچالویی، محسن. احمدی، حسین. و پورطهماسی، کامبیز (۱۳۹۳). پتینه‌کردن چوب با دی اتانل آمین: ویژگی‌ها و مقاومت آن در برابر هوازدگی، علوم و فناوری رنگ، ۸ (۳)، ۲۳۷-۲۴۸.
- محمدی آچالویی، محسن. احمدی، حسین. و پورطهماسی، کامبیز (۱۳۹۳). مطالعه تیمار روغن بزرک در چوب کبوده (*Populus Alba L*). به‌عنوان تیمار سنتی آثار تاریخی چوبی در برابر هوازدگی، صنایع چوب و کاغذ ایران، ۵ (۲)، ۹۳-۱۰۶.
- محمدی آچالویی، محسن. احمدی، حسین. و پورطهماسی، کامبیز (۱۳۹۴). مطالعه تغییرات ساختاری در سطح چوب سپیدار (*Populus alba L*). تحت تأثیر هوازدگی تسریع شده، علوم و مهندسی سطح، ۱۱ (۲۳)، ۳۹-۵۰.
- مژدی، میثم. حسین‌خانی و پرویز (۱۳۹۰). تولید و بررسی خواص نوری نانو ذرات روی خالص و آلاینده با منگنز، *مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهراء (س)*، ۱، ۶۷-۵۳.
- ویسی ملکشاهی، زیبا، داود افشار، رنجبر، رضا. شیرازی، محمدحسن. رضایی، فرزاد. محبوبی، رامینا. پاکباز، زهرا. و حاجی‌خانی، سارا (۱۳۹۱). خاصیت ضد میکروبی نانوذرات اکسید روی، فصلنامه بیماری‌های عفونی و گرمسیری وابسته به انجمن متخصصین بیماری‌های عفونی و گرمسیری، ۵۹، ۴-۱.
- هرندی دانیال، احمدی حسین، محمدی آچالویی محسن (۱۳۹۴). بررسی تغییرات رنگی و ساختاری چوب اصلاح‌شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و اکسید روی به‌عنوان محافظ پرتو UV، علوم و فناوری رنگ، ۹، ۲۱۶-۲۰۷.
- یونگر، ا. شنویند، ا. پ. و یونگر، و. (۱۳۸۹). حفاظت آثار هنری چوبی. ترجمه اصغر طارمیان و علی تقی کریمی. تهران: دانشگاه تهران.
- De la Caba, K., Guerrero, P., Del Río, M., & Mondragon, I. (2007). Weathering behaviour of wood-faced construction materials.



- of an o-ethyl dibenzodioxocin molecule as a model for the photodegradation of non-phenolic lignin units of lignocellulosics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 16(3), 193- 201.
- Hegedus, C., F. Pepe, D. Lindenmuth, and D.J. Burgard (2008). *Zinc Oxide Nanoparticle Dispersions as Unique Additives for Coatings*. *Journal of Coating Technology (JCT)*, 5(4): 42-52.
- Hon, D. N. S. (1981). Weathering of wood in structural use. In *Environmental degradation of engineering in aggressive environments. Proceedings of 2nd international conference on environmental degradation of engineering materials. Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environ Degrad of Eng Mater, Blacksburg, Va, USA* (pp. 519- 529).
- Hon, D. N. S. (2001). Weathering and photochemistry of wood. *Wood and cellulosic chemistry*, 2, 512- 546.
- Hon, D. S., Chang, S. T., & Feist, W. C. (1982). Participation of singlet oxygen in the photodegradation of wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 16(3), 193- 201.
- Johnston-Feller, R. (2001). *Color science in the examination of museum objects: nondestructive procedures*. Getty Publications.
- Kamoun, C., Merlin, A., Deglise, X., Urizar, S. H., & Fernandez, A. M. (1999). ESR study of photodegradation of lignins extracted and isolated from *Pinus radiata* wood. *Annals of Forest Science (France)*.
- Lewis, J. Richard (2002). *Hawley's condensed chemical dictionary*. 14th edition. Tehran: Nopardazan.
- Matsunaga, H., Kiguchi, M., & Evans, P. D. (2009). Microdistribution of copper-carbonate and iron oxide nanoparticles in treated wood. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5), 1087- 1098.
- Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., & Zöbl, H. (2003). Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69(2), 97- 105.
- Ncube, E., & Meincken, M. (2010). Surface characteristics of coated soft-and hardwoods due to UV-B ageing. *Applied surface science*, 256(24), 7504- 7509.
- Ostrowski, A. D., Martin, T., Conti, J., Hurt, I., & Harthorn, B. H. (2009). Nanotoxicology: characterizing the scientific literature, 2000-2007. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2), 251- 257.
- Owen, J. A., Owen, N. L., & Feist, W. C. (1993). Scanning electron microscope and infrared studies of weathering in Southern pine. *Journal of Molecular Structure*, 300, 105- 114.
- Pető, G., Molnar, G. L., Paszti, Z., Geszti, O., Beck, A., & Guzzi, L. (2002). Electronic structure of gold nanoparticles deposited on SiO₂/Si (100). *Materials Science and Engineering: C*, 19(2), 195- 99.
- Rosu, D., Teaca, C. A., Bodirlau, R., & Rosu, L. (2010). FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 99(3), 144- 149.
- Sell, J., & Feist, W. C. (1986). Role of density in the erosion of wood during weathering. *Forest Products Journal*, 36(3), 57- 60.
- Sithole, B. (2005, May). New method of measuring the pH of wood chips. In *Presented at the 59th Appita Conference* (Vol. 16, p. 19).
- Stark, N. M. (2003). Photodegradation and photostabilization of weathered wood flour filled polyethylene composites.
- Stark, N. M., & Matuana, L. M. (2003). Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites. *Journal of applied polymer science*, 90(10), 2609- 2617.
- Sudiyani, Y., Imamura, Y., Doi, S., & Yamauchi, S. (2003). Infrared spectroscopic investigations of weathering effects on the surface of tropical wood. *Journal of Wood Science*, 49(1), 0086- 0092.
- Taghiyari, H. R. (2011). Effects of nano-silver on

- gas and liquid permeability of particleboard. *Digest Journal of Nanomaterials and Bioresources*, 6(4), 1509- 1517.
- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., & Hafren, J. (2007). Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. *Applied Surface Science*, 253(12), 5355- 5362.
- Tolvaj, Laszlo, O. Faix (1995). *Artificial ageing of wood monitored by FTIR spectroscopy and CIE colour measurements 1. Effects of UV light*. *Holzforschung*, 49(5), 397- 404
- Whitesides, M. George, Jennah K. Kriebel, and Brian T. Mayers (2005). *Self-Assembly and Nanostructured Materials*. In: Wilhelm T.S. Huck (Ed.). *Nanoscale Assembly Chemical Techniques* (pp. 217- 239). New York: springer.
- Yamauchi, S., Sudiyani, Y., Imamura, Y., & Doi, S. (2004). Depth profiling of weathered tropical wood using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Journal of Wood Science*, 50(5), 433- 438.
- Yamauchi, S., Sudiyani, Y., Imamura, Y., & Doi, S. (2004). Depth profiling of weathered tropical wood using Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy. *Journal of Wood Science*, 50(5), 433- 438.
- Yeo, S.Y., and S.H. Jeong (2003). Fiber to Fabric Processability of Silver/Zinc-loaded Nanocomposite Yarns. *Journal of Materials Science*, 83(6): 2143- 2147.

