

دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۶/۰۳

پذیرش مقاله: ۱۳۹۳/۱۰/۰۱

## بررسی کاربرد نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در بهبود مقاومت استحکام بخش پلی وینیل بوتیرال در برابر قارچ پوسیدگی سفید چوب

دانیال هرندی\* حسین احمدی\*\* محسن محمدی آچاچلویی\*\*

### چکیده

پلیمرهای سنتزی به طور گسترده به صورت چسب‌ها، استحکام‌بخش‌ها و پوشش‌های حفاظتی در مرمت آثار تاریخی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر چند این مواد نسبت به پلیمرها و چسب‌های طبیعی مقاومت بهتری در برابر میکروارگانیسم‌ها دارند اما اکثر پلیمرهای سنتزی منبع مناسبی از کربن و انرژی لازم برای رشد میکروارگانیسم‌ها به‌شمار می‌روند. ضمن اینکه، آثار هنری استحکام‌بخشی شده با این مواد همچنان مورد حمله قارچ و کپک قرار گرفته و تخریب می‌شوند. عوامل محیطی و نور ماوراءبنفش نیز به تخریب این مواد سرعت می‌بخشند. بنابراین، نیاز به روشی جهت جلوگیری از هجوم میکروارگانیسم‌ها، همچنین افزایش مقاومت آنها در برابر عوامل محیطی امری ضروری است. در این پژوهش، جهت ایجاد خواص ضدقارچی در استحکام‌بخش پلی وینیل بوتیرال (PVB) از فوتوکاتالیست نانوذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده شد.

نمونه‌ها از چوب کبوده با توجه به دستورالعمل Bravery آماده شدند و با نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید در پلی وینیل بوتیرال تحت شرایط خلأ، تیمار شدند؛ سپس جداگانه در شرایط تاریک و زیر نور، به مدت ۷ هفته تحت تأثیر قارچ رنگین کمان به‌عنوان مولد پوسیدگی سفید چوب قرار داده شدند. نمونه تیمار شده و بدون تیمار تحت پیرسازی تسریعی دما، رطوبت و نور UV قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه چوب‌های تیمار شده با میزان مصرفی یک درصد از نانوذرات  $TiO_2$  (۰/۴ گرم) در PVB ۵ درصد، در شرایط بدون نور اثر ضدقارچی نداشت. اما مقدار ۲ درصد از آن (۰/۸ گرم) در شرایط تاریکی، توانست از تخریب چوب در برابر پوسیدگی سفید محافظت کند. نمونه‌های کشت شده در شرایط نور، در هر دو میزان مصرفی ۱ و ۲ درصد از  $TiO_2$  توانست در نمونه‌های تیمار شده با نانوکامپوزیت خاصیت ضدقارچی ایجاد کند و از چوب در برابر قارچ مولد پوسیدگی سفید محافظت نماید. پیرسازی تسریعی نمونه‌های بدون تیمار و تیمار شده تحت شرایط پیرسازی دما، رطوبت و نور UV، نشان‌دهنده محافظت نمونه‌های تیمار شده در مقابل نور ماوراءبنفش و شرایط محیطی بودند.

**کلید واژگان:** نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، نانوکامپوزیت، پلی وینیل بوتیرال، قارچ رنگین کمان، پوسیدگی سفید، چوب، حفاظت.

\* کارشناس ارشد مرمت اشیاء فرهنگی تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان (نویسنده مسئول)

daniyal.harandi@gmail.com

\*\*دانشیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

\*\*\*استادیار، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان.

## مقدمه

آثار چوبی به دلیل ساختار آلی و آسیب‌پذیر، به مرور در معرض بعضی از عوامل محیطی، تخریب شده و از بین می‌روند. در این میان، عوامل بیولوژیک و به خصوص قارچ‌های مولد پوسیدگی از عوامل آسیب‌رسان به این گونه آثار به‌شمار رفته و باعث آفت خواص فیزیکی و مکانیکی چوب می‌شوند. در فرایندهای حفاظتی از استحکامبخش<sup>۱</sup>ها جهت بهبود ویژگی‌های استحکامی چوب استفاده می‌شود. با این وجود، این گونه مواد از تخریب چوب در برابر میکروارگانیسم‌ها جلوگیری نمی‌کنند. آثار چوبی استحکامبخشی شده با این مواد مرمتی، مورد حمله عوامل بیولوژیک قرار می‌گیرند. این مسئله به دلیل ساختار آلی اکثر استحکامبخش‌هاست (Heyn et al., 1996).

با اینکه از پلی‌وینیل بوتیرال (PVB) و پارالوئید به‌منظور استحکامبخشی آثار چوبی استفاده شده است اما استحکامبخشی چوب با PVB ویژگی‌های بهتری نسبت به پارالوئید B72 داشته است (Wang et al., 1985; Schniewind, 1998). در این میان، پارالوئید B72 نسبت به PVB، مقاومت کمتری در تخریب زیستی از خود نشان داده است (Koestler et al., 1988). تحقیقات انجام‌شده روی چوب‌های استحکامبخشی‌شده با پارالوئید B72، پلی‌وینیل بوتیرال و موولیت در مقابل پوسیدگی سفید نشان می‌دهد که چوب‌های تیمار شده با آنها مورد حمله و تخریب قرار می‌گیرند (محمدی آچاچلویی، ۱۳۹۱: ۶۹). بسیاری از پلیمرها مستعد تخریب توسط میکروارگانیسم‌ها هستند (Gu, 2003; Mohan, 2011; Leja & Lewandowicz, 2010; Bastioli, 2005) و با گذشت زمان به دلیل عوامل شیمیایی، فیزیکی و شرایط محیطی تخریب می‌گردند (Corning, 1998). استحکامبخش‌های پلی‌ایزوبوتیل متاکریلات<sup>۲</sup> و پلی‌لاوریل متاکریلات<sup>۳</sup> که استحکامبخش سنگ‌های تاریخی‌اند؛ خود بستری مناسب را برای رشد قارچ‌ها فراهم می‌نمایند. (Cappitelli et al. 2004) مطالعات انجام‌شده روی مواد وینیلی مانند پلی‌وینیل استال، پلی‌وینیل کلراید و پلی‌وینیل بوتیرال، نشان‌دهنده رشد قارچ روی آنها بوده است. با این حال، پلی‌وینیل بوتیرال مقاومت بهتری نسبت به سایر مواد وینیلی از خود نشان داده است (Inoue, 1983; Roberts et al., 1983; Hamilton et al., 1986).

پلیمرهای سنتزی نسبت به پلیمرها و چسب‌های طبیعی از مقاومت بهتری برخوردارند اما اکثر پلیمرهای سنتزی منبع مناسبی از کربن و انرژی لازم برای رشد میکروارگانیسم‌ها به‌شمار می‌روند. آن‌چنان‌که در صورت مساعد بودن شرایط دما و رطوبت، میکروارگانیسم‌ها به آنها حمله می‌کنند و در یک فرایند آنزیمی و شیمیایی

موجب تخریب پلیمرهای طبیعی و سنتزی می‌شوند. تحقیقات انجام‌شده روی استحکامبخش‌هایی از قبیل اکریلیک‌ها، پلی‌اورتان و اپوکسی نشان می‌دهد که هیچ‌یک از آنها در مواجهه با حملات میکروارگانیسم‌ها مقاوم نیستند (Gu, 2003; Mohan, 2011).

مرمتگران از رزین‌های سنتزی مانند پلی‌وینیل الکل، پلی‌وینیل استال، پارالوئید B72 و پلی‌وینیل بوتیرال به‌طور گسترده به‌عنوان چسب و استحکامبخش‌ها استفاده می‌کنند. تصور بر این است که این رزین‌ها کمتر در برابر عوامل بیولوژیک تخریب می‌شوند؛ اما گزارش‌های زیادی درباره تخریب آنها به‌وسیله میکروارگانیسم‌ها در آثار تاریخی دیده شده است (Cappitelli et al., 2007 & 2008; Leja & Lewandowicz, 2010).

باتوجه به کاربرد زیاد مواد سنتزی در مرمت و تخریب آنها در معرض عوامل محیطی و میکروارگانیسم‌ها، استفاده از روش‌های نوین برای جلوگیری از حمله قارچ‌ها و عوامل بیولوژیک و ضد قارچ‌نمودن استحکامبخش‌ها، امری ضروری است.

در این پژوهش از فناوری نانو در حفاظت و نگهداری آثار چوبی بهره گرفته شده است. همچنین، نقش نانوذرات فتوکاتالیست  $TiO_2$  جهت ایجاد خواص ضدقارچی و محافظت در استحکامبخش PVB مورد ارزیابی قرار خواهد گرفت.

بنابر آنچه بیان شد، مهم‌ترین اهدافی که در این تحقیق دنبال می‌شوند، عبارت‌اند از: ۱. ارزیابی کارایی نانوذرات  $TiO_2$  در پلی‌وینیل بوتیرال به‌عنوان استحکامبخشی مقاوم در برابر پوسیدگی سفید چوب. ۲. بررسی تأثیر نانو کامپوزیت  $TiO_2 + PVB$  در ساختار آثار چوبی.

## پیشینه پژوهش

از اوایل قرن بیستم از پودر  $TiO_2$  به‌عنوان رنگ‌دانه استفاده شده است و امروزه از آن برای ضد عفونی و گندزدایی پوشش‌دهنده‌های سطح و تصفیه آب استفاده می‌شود. دانش اثر ضد میکروبی  $TiO_2$  چندان جدید نبوده و اولین تحقیقات منتشر شده مربوط به سال ۱۹۸۵ است (Sequeira et al., 2012). تحقیقات روی فعالیت‌های فتوکاتالیستی  $TiO_2$  از سال ۱۹۵۰ میلادی شروع شده است (Ohama et al., 2011: 1-2). تیتانیوم دی‌اکسید دارای گاف انرژی<sup>۴</sup>  $2/3$  الکترون‌ولت است که می‌تواند نور فرابنفش را جذب کند (De Filpo et al., 2013) و با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و یون‌های سوپراکسید، باعث تجزیه مولکول‌های آلوده‌کننده و همچنین از بین رفتن

نانوکامپوزیت تحت قارچ مولد پوسیدگی سفید قرار گرفتند، وزن خشک نمونه‌ها قبل و بعد از تأثیر قارچ اندازه‌گیری و درصد کاهش وزن نمونه‌ها محاسبه شد، میزان رشد قارچ و دوام نمونه‌ها طبق معیارهای موجود ارزیابی شدند در نهایت، جهت تأثیر ماده تیمار بر ساختار آثار چوبی، پیرسازی انجام گرفت و نتایج آن تحلیل گشت.

### مواد و روش‌ها

جهت بررسی میزان کارایی ماده تیمار، معمولاً تأثیر مقاوم‌ترین قارچ‌ها روی نمونه‌های چوب با دوام طبیعی کم ارزیابی می‌شود (محمدی آچاچلویی، ۱۳۸۸: ۴۹). بدین‌منظور، برای آماده‌سازی نمونه‌ها از چوب کبوده<sup>۸</sup> که در برابر هجوم قارچ‌ها دوام طبیعی کمی دارد، استفاده شد (Dardes, 1995: 114). نمونه‌ها در ابعاد (۱۵×۱۰×۵ mm) با توجه به دستورالعمل Bravery از قسمت چوب برون<sup>۹</sup>، برش داده شدند (Bravery, 1979).

جهت ساخت نانوکامپوزیت از نانوذرات  $TiO_2$  با ساختار کریستالی آناناز، ساخت شرکت TECNAN با ابعاد حدود ۱۵-۱۰ نانومتر استفاده شد. برای آماده‌سازی PVB ۵ درصد، ۲ گرم پودر PVB مارک CTS محصول کشور ایتالیا در دو بشیر ریخته و به هر کدام از آنها تا حجم ۴۰ میلی‌لیتر، اتانول مارک Scharlau، محصول کشور اسپانیا اضافه شد و به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. جهت جلوگیری از تبخیر اتانول، روی بشیر پوشانده شد. برای دستیابی به میزان مؤثر جهت ایجاد فعالیت ضد قارچی در نمونه‌ها، دو میزان ۱٪ و ۲٪ درصد از نانوذرات  $TiO_2$  بررسی شدند. در بشیر اول و دوم، به ترتیب ۰/۴ و ۰/۸ گرم نانوذرات  $TiO_2$  اضافه شد. ابتدا با میله شیشه‌ای به خوبی هم زده، سپس به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت. برای اطمینان از نفوذ کامل ماده تیمار در نمونه‌ها، چوب‌ها در شرایط خلأ 7 mbar به مدت نیم‌ساعت تیمار شدند و اجازه داده شد در دمای آزمایشگاه خشک گردند. سپس در آون با دمای  $103 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک و توزین شدند. تعدادی از نمونه‌ها بدون استحکام‌بخش پلی‌وینیل بوتیرال با دیسپرسیون الکلی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید ۱ و ۲ درصد مانند روش بالا تحت شرایط خلأ، تیمار شدند.

برای ارزیابی سنجش خاصیت ضدقارچی نانوکامپوزیت از قارچ رنگین‌کمان با نام علمی *Trametes versicolor*، مولد پوسیدگی سفید چوب استفاده شد. نمونه‌ها در محیط مالت اکسترکت آگار<sup>۱۰</sup> با دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی ۶۵ درصد، با ۵ بار تکرار در هر آزمون، کشت داده شدند. این

میکروارگانیسم‌ها می‌شود (Sequeira et al., 2012). از این خاصیت تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان عامل ضدباکتری و ضدقارچی استفاده می‌شود (Kangwansupamonkon et al., 2009; Maness et al., 1999; Sunada et al., 2006; Kim et al., 2008; Maneerat & Hayata, 2003). تیتانیوم دی‌اکسید چندکاربردی<sup>۵</sup> بوده و از آن در ساخت لامپ‌ها، دستگاه‌های نوری و مواد ساختمانی خود تمیزشونده (Honda et al., 1998, Benedix et al., 2000; Stamate & Lazar, 2007)، پوشش الیاف و پارچه استفاده می‌شود (Wong et al., 2006; Uddin et al., 2007; Snyder et al., 2005; Daoud et al., 2013).

هرندی و همکاران (۱۳۹۳)، در مقاله مروری "کاربردهای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در حفاظت و نگهداری اشیای دارای ساختار سلولزی" به معرفی کاربردهای نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در آثار سلولزی پرداخته‌اند. از لایه‌نشانی شیشه با نانوذرات  $TiO_2$  جهت ساخت محافظه‌های نگهداری اسناد کاغذی و حفاظت آنها در برابر نور UV استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌های قرار گرفته در این محافظه‌ها اکسیداسیون کمتری نسبت به محافظه‌های بدون لایه‌نشانی دارند و باعث کاهش رشد قارچ شده‌اند (حدادی، ۱۳۸۹). همچنین، تأثیر حفاظتی نانوکامپوزیت سلولزی کلوسل (پوشش هیدروکسی پروپیل سلولز و سپس اسپری دی‌اکسید تیتانیوم) روی اشیای هنری کاغذی مورد بررسی قرار گرفته است (Afsharpour & Malekian, 2011). اخیراً از نانوکامپوزیت متشکل از هیدروکسی اتیل سلولز، نانوذرات  $TiO_2$  همراه با نانوذرات اسیدزاد هیدروکسید منیزیم ( $Mg(OH)_2-TiO_2$ ) برای اسیدزدایی و حفاظت آثار کاغذی در مقابل عوامل بیولوژیک و نور مضر UV استفاده شده است (Wang et al., 2013).

هرچند در زمینه حفاظت آثار چوبی، از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (De Filpo et al., 2013) و نانوذرات نقره (محمدی آچاچلویی، ۱۳۸۸) جهت حفاظت از قارچ پوسیدگی سفید<sup>۶</sup> و قارچ پوسیدگی قهوه‌ای<sup>۷</sup> استفاده شده اما گزارشی درباره استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در استحکام‌بخش‌ها و مواد تیمارکننده چوب به‌عنوان ماده بازدارنده تخریب زیستی و محافظت در برابر عوامل محیطی و نور ماوراءبنفش ارائه نشده است.

### روش پژوهش

در این پژوهش روش تحقیق به‌صورت‌های علمی و توصیفی است؛ تجزیه و تحلیل داده‌ها هم به دو صورت کمی و کیفی انجام شده است. مراحل انجام تحقیق بدین‌گونه بود که نخست نمونه‌ها با چوب مورد نظر آماده شدند، نمونه‌ها پس از تیمار با

نشان داده شده است. چوب‌های بدون تیمار بعد از ۷ هفته قرارگیری تحت قارچ رنگین کمان، به‌طور میانگین ۲۷/۴۸ درصد و چوب‌های تیمار شده با PVB ۵ درصد به‌طور میانگین ۳۴/۸۶ کاهش جرم داشتند. این حالت، نشان‌دهنده تخریب بالای نمونه‌های بدون تیمار و تیمار با استحکام‌بخش PVB بوده است. نمونه‌های استحکام‌بخشی شده با PVB ۵ درصد، کاهش جرم بیشتری نسبت به نمونه بدون تیمار داشتند. نمونه‌های استحکام‌بخشی شده با PVB، مقاومتی در برابر قارچ پوسیدگی سفید ایجاد نکرده و براساس معیار فایندلی، پوسیدنی محسوب می‌شوند (تصویرهای ۲ و ۳).

میانگین کاهش جرم نمونه‌های تیمار شده با نانو کامپوزیت ۱٪ در محیط نور لامپ، ۱/۵۶ درصد بود و قارچ رشد بسیار کمی بر نمونه‌ها داشت (تصویر ۴، الف). کاهش جرم نمونه‌های تیمار شده با نانو کامپوزیت ۲٪ در همین شرایط کشت، به‌طور



تصویر ۱. الف): تعدادی از نمونه‌های چوب شاهد بدون تیمار، ب): نمونه‌ها پس از تیمار با نانو کامپوزیت (نگارندگان)

جدول ۱. الف): طبقه‌بندی دوام چوب در برابر قارچ در شرایط آزمایشگاهی براساس معیار فایندلی ب): میزان رشد قارچ براساس معیار ویلیتتر

ب		الف	
میزان رشد قارچ	گروه	کاهش جرم (%)	طبقه‌بندی دوام
هیچ رشدی نداشته است	1	بیشتر از ۳۰	پوسیدنی
بعضی قسمت‌ها رشد دیده می‌شود (حداکثر ۱۰٪)	2a	۱۰-۳۰	بی دوام
رشد قارچ در کل سطح نمونه به مقدار کم دیده می‌شود	2b	۵-۱۰	دوام متوسط
قارچ در بعضی قسمت‌ها خیلی زیاد رشد کرده است	3a	۱-۵	بادوام
قارچ در تمامی نمونه رشد زیاد داشته است	3b	کمتر از ۱	خیلی بادوام
نمونه در بعضی قسمت‌ها کاملاً تخریب شده است	4a		
نمونه کاملاً تخریب شده است	4b		

(نگارندگان)

آزمون به‌صورت جداگانه در دو شرایط بدون نور در انکوباتور و تحت شرایط نور (به‌دلیل ایجاد فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$ )، مدت ۷ هفته در پتری دیش طبق روش Bravery انجام گرفت. میزان رشد قارچ روی نمونه‌ها طبق جدول ۱، براساس معیار ویلیتتر اندازه‌گیری شد (Willieitner, 1965). دوام نمونه‌ها براساس معیار فایندلی<sup>۱۱</sup> (محمدی آچاچلویی، ۱۳۸۸: ۵۰) و درصد کاهش وزن نمونه‌ها طبق این فرمول محاسبه گشت (Jones and Worrall, 1995):

$$\% \text{ کاهش جرم} = \frac{\text{جرم خشک پس از تأثیر قارچ} - \text{جرم خشک اولیه}}{\text{جرم خشک اولیه}} \times 100$$

نمونه‌های مربوط به پیرسازی دما و رطوبت، مدت ۲۰ روز در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و ۷۵ درصد رطوبت نسبی و نمونه‌های مربوط به تأثیر نور UV در دو زمان ۶۰ و ۱۲۰ ساعت تحت پرتوافکنی UV-C مارک فیلیپس<sup>۱۲</sup> قرار گرفتند. سنجش تغییرات ساختار مولکولی نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet Nexus 470 امریکا، متصل به نرم‌افزار OMNIC و مجهز به ابزار ثبت انعکاس کلی تضعیف شده (ATR-FTIR) مورد بررسی قرار گرفت.

## بحث و نتایج

در تصویر ۱، تعدادی از نمونه‌های چوب شاهد بدون تیمار و همچنین نمونه‌های تیمار با نانو کامپوزیت نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ماده تیمار تغییرات ظاهری در چوب ایجاد نکرده است.

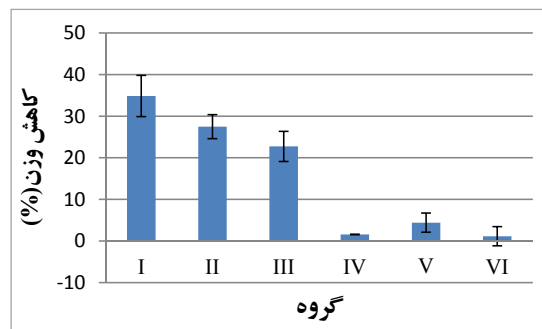
در جدول ۲، نتایج به‌دست آمده از میزان رشد قارچ روی نمونه‌ها براساس معیار ویلیتتر و همچنین کاهش جرم نمونه‌ها،

این میزان اثر ضدقارچی در تاریکی ایجاد نکرد و طبق معیار فایندلی بی دوام هستند (تصویر ۴، پ). این درحالی است که در نمونه‌های تیمار شده تیمار با نانو کامپوزیت ۲٪ در شرایط بدون نور، کاهش جرم ۴/۴۰ درصد بوده و نانوذرات  $TiO_2$  در این میزان مصرفی توانسته از رشد قارچ جلوگیری به عمل آورد (تصویر ۴، ت) و بادوام به‌شمار می‌روند؛ اما توانایی ضدقارچی آن کمتر از شرایط کشت در شرایط نور است.

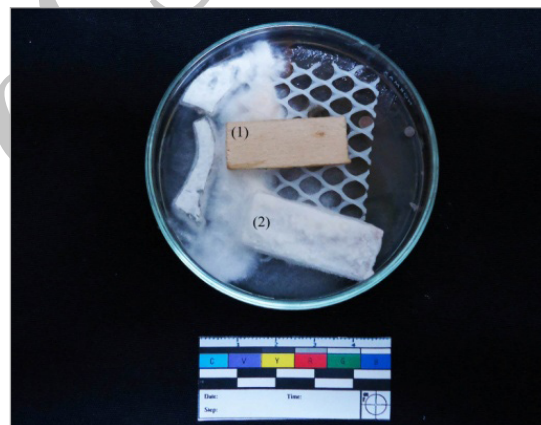
در تصویر ۵، طیف ATR-FTIR از چوب شاهد، جذب پهن قوی در ناحیه  $3338\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $-OH$  و  $1211\text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده  $C-O$  سلولز در حلقه پیرانوز است (Traistaru, 2012). جذب در  $2919\text{ cm}^{-1}$ ،  $2850\text{ cm}^{-1}$  ناشی از  $C-H$  کششی و  $1730\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی غیرمزدوج  $C=O$  در زایلان (همی سلولز) است (Pandey, 1999; Pitman 2003).  $1739\text{ cm}^{-1}$  -  $1709\text{ cm}^{-1}$  همچنین، مربوط به  $C=O$  کششی در کتون‌های غیرمزدوج و کربونیل‌ها و گروه‌های استر است (Schwanninger et al., 2004). با مقایسه طیف‌های ۱ و ۲ تغییری در نمونه چوب شاهد و چوب تیمار شده با دیسپرسیون نانوذرات  $TiO_2$  در اتانول، دیده نمی‌شود. ضمن اینکه، امکان شناسایی نانوذرات  $TiO_2$  در نمونه تیمار شده با آنالیز ATR-FTIR امکان‌پذیر نبود. در طیف ۳ که مربوط به نانو کامپوزیت تیتانیوم دی‌اکسید در پلی‌وینیل بوتیرال ( $Nano-TiO_2 + PVB$ ) است؛ جذب در  $1742\text{ cm}^{-1}$  مربوط به باند  $C=O$  گروه استال و  $1180\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $C-O-C$  از حلقه استال در PVB است (El-Din et al., 1995).

در تصویر ۶، طیف ATR-FTIR نمونه‌ها بعد از ۷ هفته قرارگیری در معرض قارچ مقایسه شده‌اند. شدت باند  $1740\text{ cm}^{-1}$

میانگین ۱/۱۳ درصد بود و قارچ هیچ رشدی در نمونه‌ها نداشت (تصویر ۴، ب). نتایج نشان می‌دهد که تیمار نمونه‌ها در هر دو میزان مصرفی ۰/۴ و ۰/۸ گرم از نانوذرات در محیط نور لامپ، اثری ضدقارچی ایجاد نموده و بادوام محسوب می‌شوند. نمونه‌های تیمار شده با نانو کامپوزیت ۱٪ در شرایط بدون نور ۲۲/۴۷ درصد، کاهش جرم داشتند و ماده حفاظتی در



تصویر ۲. میانگین درصد کاهش وزن نمونه‌ها (نگارندگان)



تصویر ۳. رشد قارچ پوسیدگی سفید، (۱): تیمار با نانو کامپوزیت  $Nano-TiO_2 2\% + PVB$ ، (۲): تیمار شده با PVB ۵ درصد (نگارندگان)



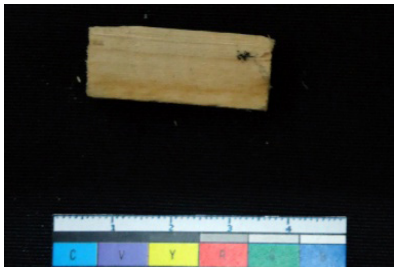

جدول ۲. بررسی درصد و میزان رشد قارچ همراه با طبقه‌بندی میزان دوام نمونه‌ها

گروه	تیمار	کاهش جرم (%)	درجه پوشش قارچ	میزان دوام
I	تیمار با 5% PVB	34/86	3a-3b	پوسیدنی
II	چوب شاهد بدون تیمار	27/48	3b	بی دوام
III	تیمار با نانو کامپوزیت 1٪ در شرایط بدون نور	22/47	3a	بی دوام
IV	تیمار با نانو کامپوزیت 1٪ زیر نور لامپ	1/56	1	بادوام
V	تیمار با نانو کامپوزیت 2٪ در شرایط بدون نور	4/40	2a	بادوام
VI	تیمار با نانو کامپوزیت 2٪ زیر نور لامپ	1/13	1	بادوام

(نگارندگان)

مولد پوسیدگی سفید قادر است اجزای دیواره سلولی نظیر لیگنین را تخریب کند و از این جهت، بین میکروارگانیسم‌ها منحصر به فرد است (Blanchette, 2000). برخی از قارچ‌های این نوع پوسیدگی، توانایی فوق‌العاده‌ای در تجزیه پکتین در مرحله ابتدایی لیگنین‌زدایی انتخابی دارند (Schwarze, 2007). پوسیدگی سفید از لحاظ مکانیسم به دو دسته هم‌زمان<sup>۱۳</sup> (غیرانتخابی) و متوالی<sup>۱۴</sup> (انتخابی) تقسیم‌بندی می‌شود. در پوسیدگی هم‌زمان که بیشتر در پهن‌برگان اتفاق می‌افتد؛ تخریب سلولز، همی‌سلولز و لیگنین به‌طور یکنواخت و در تمامی مراحل، هم‌زمان پیش می‌رود. اما در پوسیدگی سفید متوالی، لیگنین و همی‌سلولز قبل از سلولز مورد حمله قرار می‌گیرند. این گونه از پوسیدگی در هر دو گونه چوب پهن‌برگ و سوزنی‌برگ اتفاق افتاده و تخریب، از لایه بین سلولی شروع شده و تا دیواره ثانویه پیش می‌رود (Kubicek, 2012:31). نتایج حاصل از طیف مادون قرمز در نمونه‌های تحت تأثیر قارچ نشان می‌دهد در کنار تخریب لیگنین، سلولز نیز تخریب شده است اما میزان آن کمتر از تخریب لیگنین بوده است. آسیب چوب در قارچ‌های مولد پوسیدگی هم‌زمان (قارچ *T. versicolor* نیز جزو همین گونه از قارچ تقسیم‌بندی می‌شود)، ابتدا از دیواره سلولی شروع شده و به سمت لایه بین سلولی پیش می‌رود (Ibid).

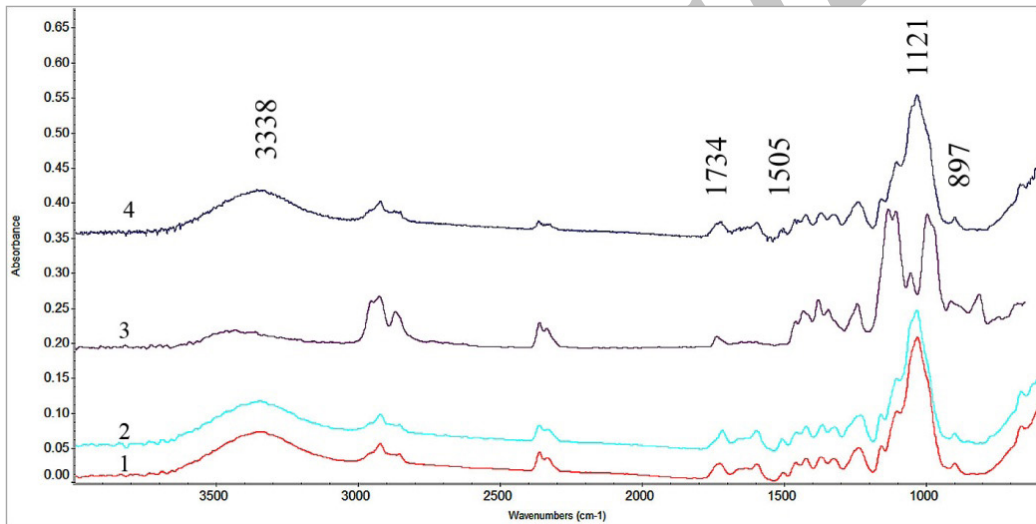
مربوط به C=O همی‌سلولز، در طیف ۱ و ۲ تغییر زیادی نکرده است. این در حالی است که در نمونه بدون تیمار (طیف ۳)، شدت این باند، کاهش یافته است. در نمونه بدون تیمار، افزایش شدت باند  $1648 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربونیل مزدوج لیگنین و همچنین کاهش شدت باند  $1505 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. کاهش شدت  $1505 \text{ cm}^{-1}$  و افزایش شدت در باند  $1648 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل کاهش بیشتر لیگنین نسبت به کربوهیدرات‌ها در نمونه بدون تیمار است. این تغییر در نمونه تیمار شده با نانوکامپوزیت دیده نمی‌شود (Pandey & Pitman, 2003). به عبارت دیگر، در چوب‌های تیمار PVB افزایش شدت باند  $1648 \text{ cm}^{-1}$  و کاهش شدت در باندهای  $1596 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1505 \text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده تغییرات و کاهش واحدهای آروماتیک در طول تخریب به‌وسیله قارچ است (Faix et al., 1991). باند حوالی  $\text{cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش نوسانی  $\text{CH}_2$  در سلولز بوده که شدت آن در نمونه تیمار PVB افزایش یافته است (Rowell, 2012) و نشان‌دهنده تخریب سلولز در کنار تخریب لیگنین طی قرارگیری در معرض قارچ است. نام پوسیدگی سفید به دلیل گراییدن چوب به سفیدی، بعد از قرارگیری در معرض قارچ است. این قارچ‌ها بیشتر پهن‌برگان را مورد آسیب قرار می‌دهند (Unger, 2001: 102). قارچ

میزان رشد قارچ <i>Trametes versicolor</i> بر نمونه‌ها	
کشت قارچ تحت شرایط نور	کشت در شرایط تاریک
<p>تیمار با نانوکامپوزیت Nano-TiO<sub>2</sub> 1%+PVB</p>  <p>(الف)</p>	 <p>(پ)</p>
<p>تیمار با نانوکامپوزیت Nano-TiO<sub>2</sub> 2%+PVB</p>  <p>(ب)</p>	 <p>(ت)</p>

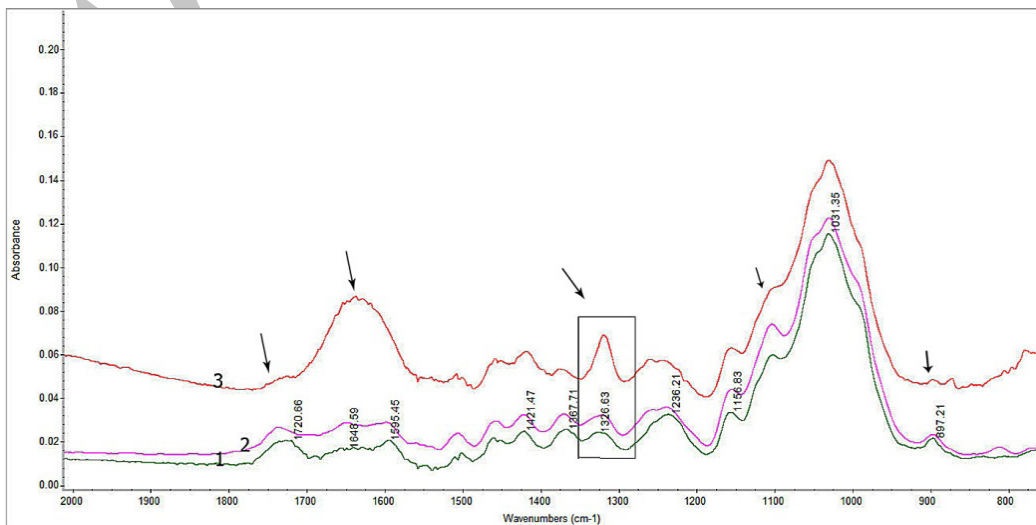
تصویر ۴. میزان رشد قارچ روی نمونه‌های تیمار شده با نانوکامپوزیت ۱ و ۲ درصد در دو محیط تاریک و در شرایط نور (نگارندگان)

در تصویر ۸، طیف ATR-FTIR مربوط به پیرسازی تسریعی دما و رطوبت مقایسه شده است. در نمونه بدون تیمار، به مرور زمان با شکل‌گیری گروه کربونیل، بر شدت باند  $1734\text{ cm}^{-1}$  افزوده شده است. همچنین شدت باند  $1371\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های مربوط به CH تغییر شکل و یا O-H خمشی فنولی لیگنین (Rosu et al., 2010) کاهش یافته است. این تغییرات در نمونه‌های درمان شده دیده نمی‌شود؛ بنابراین نتایج حاصل از پیرسازی تسریعی دما و رطوبت ۲۰ روزه و ۱۲۰ ساعت نور UV نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت توانسته از نمونه‌ها در مقابل عوامل محیطی محافظت نماید.

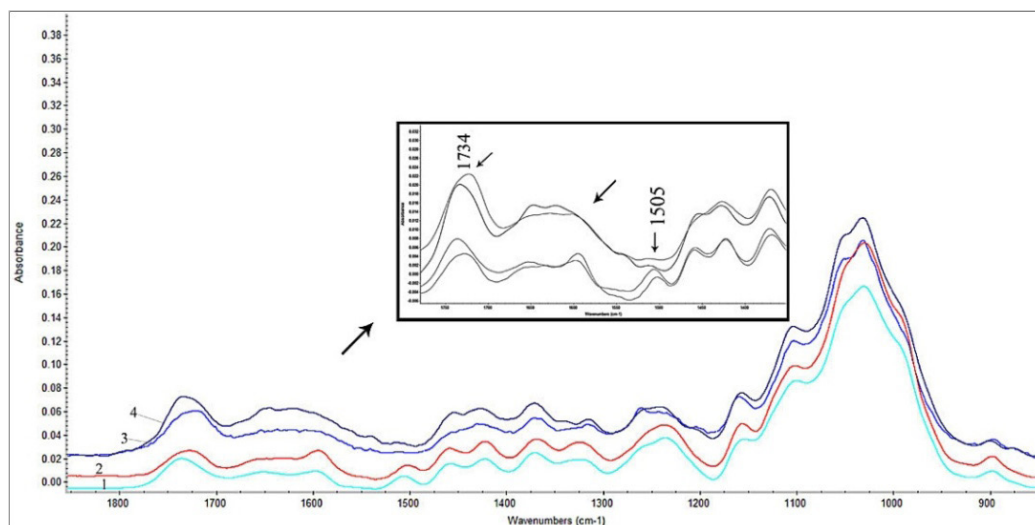
در تصویر ۷ (طیف‌های ۳ و ۴) نمونه بدون تیمار، بعد از ۶۰ و ۱۲۰ ساعت زیر نور UV نشان داده شده است. جذب  $1505\text{ cm}^{-1}$  که مشخصه باند لیگنین است، در طول مدت نوردهی حذف شده است. همچنین افزایش شدت جذب در  $1730\text{ cm}^{-1}$  ناشی از شکل‌گیری گروه‌های کربونیل جدید و فتواکسیداسیون در سطح نمونه‌های بدون تیمار است. در طیف ۲، نمونه تیمار با نانوکامپوزیت ۲٪، عدم تغییرات در  $1505\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات اسکلت آروماتیک، نشان‌دهنده عدم تغییرات ساختاری لیگنین هنگام قرارگیری زیر نور UV است. بنابراین، نتایج حاصل از پیرسازی، محافظت نمونه‌های تیمار در برابر نور UV را نشان می‌دهد.



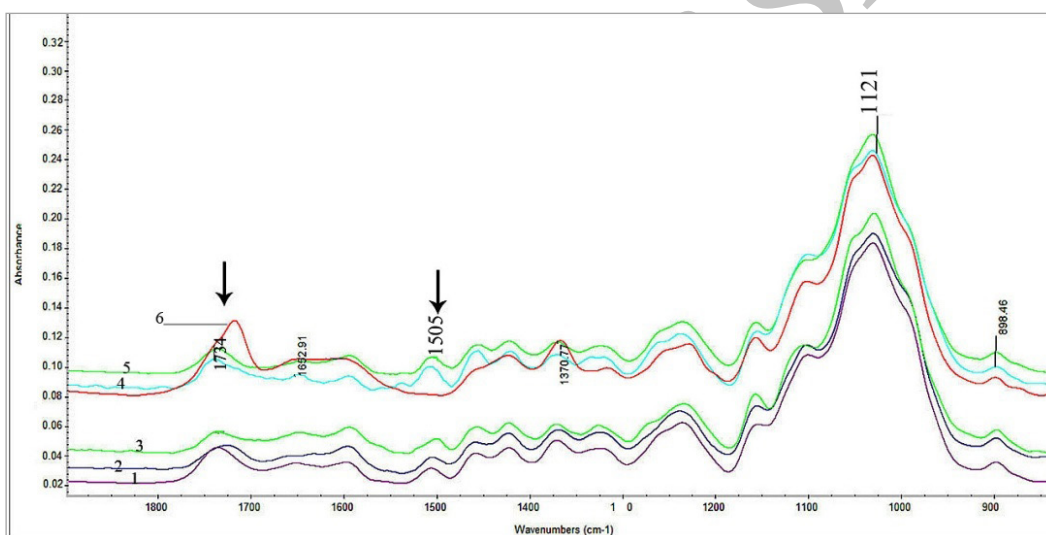
تصویر ۵. مقایسه طیف ATR-FTIR، (۱): چوب شاهد بدون تیمار، (۲): تیمار چوب با دیسپرسیون الکی نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، (۳): نانوکامپوزیت  $\text{Nano-TiO}_2 + \text{PVB}2\%$ ، تیمار چوب با نانوکامپوزیت  $\text{Nano-TiO}_2 + \text{PVB}2\%$  (نگارندگان)



تصویر ۶. مقایسه طیف ATR-FTIR نمونه‌ها بعد از ۷ هفته قرارگیری در معرض قارچ *Trametes versicolor*، (۱): چوب شاهد بدون تیمار، (۲): نمونه تیمار با نانوکامپوزیت ۲ درصد پس از تأثیر قارچ، (۳): نمونه بدون تیمار پس از تأثیر قارچ (نگارندگان)



تصویر ۷. طیف ATR-FTIR پیرسازی تسریعی نور UV، (۱): طیف چوب شاهد تیمار شده با نانوکامپوزیت ۲ درصد، (۲): چوب تیمار شده با نانوکامپوزیت ۲ درصد پس از ۱۲۰ ساعت، (۳ و ۴): به ترتیب چوب بدون تیمار پس از ۶۰ و ۱۲۰ ساعت (نگارندگان).



تصویر ۸. مقایسه طیف ATR-FTIR نمونه‌ها بعد از پیرسازی تسریعی دما و رطوبت، (۱): طیف چوب شاهد تیمار شده با نانوکامپوزیت ۲ درصد، (۲ و ۳): به ترتیب چوب تیمار شده با نانوکامپوزیت ۲ درصد پس از ۱۰ و ۲۰ روز پیرسازی، (۴): چوب شاهد بدون تیمار، (۵ و ۶): به ترتیب نمونه بدون تیمار بعد از ۱۰ و ۲۰ روز پیرسازی (نگارندگان).

## نتیجه‌گیری

پلیمرهای سنتزی مورد استفاده در مرمت اشیای فرهنگی - تاریخی توسط عوامل بیولوژیک تجزیه شده و شیء تیمار شده را در برابر میکروارگانیسم‌ها و نور مضر UV محافظت نمی‌کند. بنابر کاربرد زیاد مواد سنتزی در مرمت و تخریب آنها، استفاده از روش‌های نوین جهت جلوگیری از حمله قارچ‌ها و باکتری‌ها و ضدقارچ‌نمودن استحکامبخش‌ها، امری ضروری است. در این مطالعه نقش فتوکاتالیست نانوذرات  $TiO_2$  جهت ایجاد خواص ضدقارچی و حفاظت از عوامل محیطی در استحکامبخش PVB شناسایی شد.

نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت یک درصد (۴ گرم از  $TiO_2$  در ۵PVB درصد، در شرایط کشت در محیط تاریک، عامل ضدقارچی ضعیفی دارد؛ اما همین میزان در شرایط نور عامل ضدقارچی خوبی داشته و چوب را در برابر قارچ پوسیدگی سفید محافظت می‌نماید. ۲٪ از نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (۸ گرم از  $TiO_2$  در استحکامبخش



PVB ۵ درصد، می تواند حتی در شرایط تاریک اثر ضدقارچی ایجاد نماید. همین میزان مصرفی زیر نور، بهترین نتیجه را جهت ایجاد فعالیت ضدقارچی دارد. در شرایط بدون نور هر چند فعالیت فتوکاتالیستی نسبت به محیط دارای نور کمتر است اما با توجه به کاهش رشد قارچ می توان گفت، چوب های تیمار با نانوکامپوزیت ۲٪ ماده ای نامناسب برای تغذیه قارچ پوسیدگی سفید شده اند و این عمل، به فعالیت ضدقارچی نانوکامپوزیت کمک کرده است. تصاویر SEM نیز، نشان دهنده عدم تخریب دیواره سلولی در نمونه های تیمار با نانوکامپوزیت ۲٪ است. مقایسه طیف های ATR-FTIR نمونه های تحت تأثیر قارچ بعد از ۷ هفته، نشان می دهد که نانوکامپوزیت مذکور توانسته از تخریب چوب جلوگیری کند و نقش حفاظتی ایفا نماید. همچنین، مقایسه طیف های پیرسازی تسریعی در شرایط دما و رطوبت، بر حفاظت آثار چوبی در مقابل عوامل محیطی و تخریب ناشی از آن دلالت دارد. نتایج پیرسازی تسریعی با نور UV نشان می دهد که نانوکامپوزیت مورد استفاده علاوه بر خواص ضدقارچی اثر حفاظتی در شرایط محیطی و نور UV داشته و از تخریب چوب جلوگیری می کند.

#### پی نوشت

1. Consolidant
2. Poly-isobutyl methacrylate
3. Polylauryl methacrylate
۴. band gap energy؛ به اختلاف انرژی بین حد بالای نوار ظرفیت و حد پایین نوار رسانش، گفته می شود. این باند کمترین انرژی از نور مورد نیاز برای ایجاد رسانش الکتریکی است (Ohama et al., 2011: 8).
5. Multifunctional
6. Hypocrea lixii
7. Mucor circinelloides
8. Populus spp.
9. Sapwood
10. Malt Extract Agar
11. Findlay
12. PHILIPS TUV 15W G15T8 Ultra- Violet UV-C lamp
13. Simultaneous
14. Sequential decay

#### منابع و مأخذ

- حدادی، محمد (۱۳۸۹). طراحی محفظه های جهت نگهداری و حفاظت آثار کاغذی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم. پایان نامه کارشناسی ارشد، اصفهان: دانشگاه هنر.
- محمدی آچالویی، محسن (۱۳۸۸). ارزیابی کاربرد نانوسید در حفاظت آثار چوبی در برابر آسیب های بیولوژیک. پایان نامه کارشناسی ارشد، اصفهان: دانشگاه هنر.
- محمدی آچالویی، محسن (۱۳۹۱). ارزیابی مقاومت سه استحکام بخش (پلی اتیل متاکریلات، پلی وینیل بوتیرال و پلی وینیل استال) در برابر پوسیدگی سفید. طرح پژوهشی، بنیاد علمی نخبگان نیروهای مسلح.
- هرندی، دانیال؛ احمدی، حسین و محمدی آچالویی، محسن (۱۳۹۲). کاربردهای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در حفاظت و نگهداری اشیای دارای ساختار سلولزی، اولین همایش ملی نانو تکنولوژی مزایا و کاربردها. همدان: انجمن ارزیابان محیط زیست هگمتانه.
- Afsharpour, M., & Hadadi, M. (2013). Titanium Dioxide Thin Film: Environmental Control for



- Preservation of Paper-Art-Works. *Journal of Cultural Heritage*. Retrieved (2013) from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher>.
- Afsharpour, M. Rad, F. T. & Malekian, H. (2011). New Cellulosic Titanium Dioxide Nanocomposite as a Protective Coating for Preserving Paper-Art-Works. *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 12, No. 4: 380-383.
  - Bastioli, C. (Ed.) (2005). *Handbook of Biodegradable Polymers*. iSmithers Rapra Publishing.
  - Benedix, R. Dehn, F. Quaas, J. & Orgass, M (2000). Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer*, 5, 157-168.
  - Blanchette, R. A. (2000). A Review of Microbial Deterioration Found in Archaeological Wood from Different Environments. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 46, No.3: 189-204.
  - Bravery, A. (1979). A Miniaturised Wood-Block Test for the Rapid Evaluation of Preservative Fungicides. In: *Proceedings Symposium International Research Group on Wood Preservation. Screening Techniques for Potential Wood Preservative Chemicals*, vol. 136: 57-65.
  - Cappitelli, F. & Sorlini, C. (2008). Microorganisms Attack Synthetic Polymers in Items Representing Our Cultural Heritage. *Applied and environmental microbiology*, Vol. 74, No.3: 564-569.
  - Cappitelli, F., Principi, P., Pedrazzani, R., Toniolo, L., & Sorlini, C. (2007). Bacterial and Fungal Deterioration of the Milan Cathedral Marble Treated with Protective Synthetic Resins. *Science of the total environment*, Vol. 385, No. 1: 172-181.
  - Cappitelli, F., Zanardini, E., & Sorlini, C. (2004). The Biodeterioration of Synthetic Resins Used in Conservation. *Macromolecular bioscience*, Vol. 4, No.4: 399-406.
  - Corning, D. (1998). *Degradation of Polymers in Nature. Health Environment & Regulatory Affairs (HERA)*, New York.
  - Daoud, W. A., Xin, J. H., & Zhang, Y. H. (2005). Surface Functionalization of Cellulose Fibers with Titanium Dioxide Nanoparticles and Their Combined Bactericidal Activities. *Surface Science*, Vol. 599, No. 1: 69-75.
  - Dardes, K., & Rothe, A. (1995). The Structural Conservation of Panel Paintings. In *Proceedings of a Symposium at the J. Paul Getty Museum* (pp. 24-28).
  - De Filpo, G., Palermo, A. M., Rachiele, F., & Nicoletta, F. P. (2013). Preventing Fungal Growth in Wood by Titanium Dioxide Nanoparticles. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 85: 217-222.
  - El-Din, N. M. S., & Sabaa, M. W. (2007). Thermal Degradation of Poly (vinyl butyral) Laminated Safety Glass. *Polymer degradation and stability*, Vol. 47, No. 2: 283-288.
  - Faix, O., Bremer, J., Schmidt, O., & Tatjana, S. J. (1991). Monitoring of Chemical Changes in White-Rot Degraded Beech Wood by Pyrolysis—Gas Chromatography and Fourier-transform Infrared Spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 21, No.1: 147-162.
  - Gu, J. D. (2003). Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymeric Materials: Recent Research Advances. *International biodeterioration & biodegradation*, Vol. 52, No. 2: 69-91.
  - Hamilton, N. F., & Barry, S. (1983). Biodeterioration of Flexible Polyvinylchloride Films by Fungal Organisms. In *Biodeterioration 5: papers presented at the 5th international biodeterioration symposium aberdeen*, september 1981 (pp. 663-700), John wiley.
  - Heyn, C., Petersen, K., Krumbein, W.E. (1996). Untersuchungen zum mikrobiellen Abbau in



- der Denkmalpflege Eingesetzter Synthetischer Polymere. **Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung**, Vol. 10: 87-106.
- Honda, H., Ishizaki, A., Soma, R., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (1998). Application of Photocatalytic Reactions Caused by TiO<sub>2</sub> Film to Improve the Maintenance Factor of Lighting Systems. **Journal of the Illuminating Engineering Society**, Vol. 27, No.1: 42-49.
  - Inoue, M. (1983). Study of Fungal Contamination of Agricultural Polyvinylchloride Film in Japan. In *Biodeterioration 5: papers presented at the 5th International Biodeterioration Symposium*, Aberdeen, September, 1981/edited by TA Oxley and S. Barry.
  - Kangwansupamonkon, W., Lauruengtana, V., Surassmo, S., & Ruktanonchai, U. (2009). Antibacterial Effect of Apatite-coated Titanium Dioxide for Textiles Applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, Vol. 5, No.2: 240-249.
  - Kawai, F., & Hu, X. (2009). Biochemistry of Microbial Polyvinyl Alcohol Degradation. **Applied microbiology and biotechnology**, Vol. 84, No.2: 227-237.
  - Kim, J. Y., & Yoon, J. Y. (2008). Developing a Testing Method for Antimicrobial Efficacy on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Products. **Environmental Engineering Research (EER)**, Vol.13, No.3: 136-140.
  - Koestler, R. J., & Santoro, E. D. (1988). Assessment of the Susceptibility to Biodeterioration of Selected Polymers and Resins. Final Report Submitted to the Getty Conservation Institute.
  - Kubicek, C. P. (Ed.). (2012). **Fungi and Lignocellulosic Biomass**. John Wiley & Sons.
  - Leja, K., & Lewandowicz, G. (2010). Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers—A review. **Pol J Environ Stud**, Vol.19: 255-66.
  - Maneerat, C., & Hayata, Y. (2006). Antifungal Activity of TiO Photocatalysis against *Penicillium Expansum* in Vitro and in Fruit Tests. **International Journal of Food Microbiology**, vol. 107, No.2: 99-103.
  - Maness, P. C., Smolinski, S., Blake, D. M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., & Jacoby, W. A. (1999). Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism. **Applied and Environmental Microbiology**, Vol. 65, No.9: 4094-4098.
  - Mohan, K. (2011). Microbial deterioration and degradation of polymeric materials. **Journal of Biochemical Technology**, Vol. 2, No.4: 210-215.
  - Ohama, Y., & Van Gemert, D. (Eds.) (2011). **Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP** (Vol. 5). Springer.
  - Pandey, K. K. (1999). A study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by FTIR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 71, No.12: 1969-1975.
  - Pandey, K. K., & Pitman, A. J. (2003). FTIR Studies of the Changes in Wood Chemistry Following Decay by Brown-Rot and White-Rot Fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Vol. 52, No.3: 151-160.
  - Roberts, W. T., & Davidson, P. M. (1986). Growth characteristics of selected fungi on polyvinyl chloride film. **Applied and environmental microbiology**, Vol. 51, No. 4: 673-676.
  - 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**, Vol. 99, No. 3: 144-149.



- Rowell, R. M. (Ed.) (2012). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. CRC press.
- Schniewind, A. P. (1998). Consolidation of Wooden Panels, In: Dardes K, Rothe A (Eds), **The Structural Conservation of Panel Paintings. Proceedings of a symposium at the J. Paul Getty Museum**, 24-28 April 1995, Los Angeles: Getty Conservation Institute, 87-107.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H., & Hinterstoisser, B. (2004). Effects of Short-Time Vibratory Ball Milling on the Shape of FT-IR Spectra of Wood and Cellulose. **Vibrational Spectroscopy**, Vol. 36, No.1: 23-40.
- Schwarze, F. W. (2007). Wood Decay under the Microscope. **Fungal Biology Reviews**, Vol. 21, No.4: 133-170.
- Sequeira, S., Cabrita, E. J., & Macedo, M. F. (2012). Antifungals on Paper Conservation: An Overview. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Vol. 74: 67-86.
- Snyder, A., Bo, Z., Moon, R., Rochet, J. C., & Stanciu, L. (2013). Reusable photocatalytic titanium dioxide-cellulose nanofiber films. **Journal of colloid and interface science**, Vol. 399: 92-98.
- Stamate, M., & Lazar, G. (2007). **Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials**. Romania: Bacau University, Bacau, Calea Marasesti (157).
- Sunada, K., Watanabe, T., & Hashimoto, K. (2003). Bactericidal Activity of Copper-Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Film under Weak UV Light Illumination. **Environmental Science & Technology**, Vol. 37, No. 20: 4785-4789.
- Traistaru, A. A. T., Timar, M. C., Campean, M., Croitoru, C., & Sandu, I. (2012). Paraloid B72 Versus Paraloid B72 with Nano-ZnO Additive as Consolidants for Wooden Artefacts. **Materiale Plastice**, Vol. 49, No. 4: 293-300.
- Uddin, M. J., Cesano, F., Bonino, F., Bordiga, S., Spoto, G., Scarano, D., & Zecchina, A. (2007). Photoactive TiO Films on Cellulose Fibres: Synthesis and Characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Vol. 189, No. 2: 286-294.
- Unger, A., Schniewind, A., & Unger, W. (2001). **Conservation of Wood Artifacts: A Handbook**. Springer.
- Wang Y. & Schniewind, A.P. (1985). Consolidation of Deteriorated Wood with Soluble Resins, **Journal of the American Institute for Conservation**, Vol. 24, No. 2: 77 – 91.
- Wang, H., Lu, G., Zhang, J., & Zheng, D. (2013). Multifunctional Nanocomposites for Paper Conservation. **Studies in Conservation**, Vol. 58, No.1: 23-29.
- Willieitner, H. (1965). Uber die my kobgische prufung. Von Holz spanplten. material pruf, Vol.7, No. 4: 129 – 134.
- Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., & Lam, H. L. I. (2006). Selected applications of nanotechnology in textiles. **AUTEX Research Journal**, Vol. 6, No. 1: 1-8.