



بررسی تغییرات رنگی و ساختاری چوب اصلاح شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی به عنوان محافظ پرتو UV

دانیال هرندی^۱، حسین احمدی^{۲*}، محسن محمدی آچاچلویی^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۲- دانشیار، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

۳- استادیار، دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۱۷۴۴

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۴/۴/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۴/۹/۲۰

چکیده

اخیراً استفاده از نانوذرات جاذب UV جهت حفاظت از آثار سلولزی و لیگنوسلولوزی، جایگاه ویژه‌ای یافته است. در این پژوهش نمونه چوب صنوبر کبوده تیمار شده با پراکنش نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی، در دو غلظت ۱ و ۲ درصد مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌ها با استفاده از لامپ UV-B تحت کهنگی تسریعی قرار داده شدند. ارزیابی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از آزمون طیفسنجی زیرقرمز - بازتاب کل تضعیف شده تبدیل فوریه (ATR-FTIR) و رنگسنجی انجام شد. نتایج نشان داد غلظت ۱ درصد از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، توانایی کمی در حفاظت از پرتو UV دارد و افزایش غلظت نانوذرات موجب افزایش شاخص بلورینگی و تخریب در ناحیه بی شکل سلولز می‌شود. تیمار با نانوذرات اکسید روی موجب کاهش تخریب در لیگنین و پلی ساکاریدهای چوب شده و افزایش غلظت نانوذرات بر توانایی حفاظت چوب در برابر پرتو UV افزود. افزایش غلظت هر دو نانوذرات موجب کاهش تیرگی و تغییرات کلی رنگ (ΔE) شد و نمونه تیمار با نانوذرات اکسید روی ΔE کمتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم داشت. به طور کلی، نانوذرات اکسید روی کارایی بهتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم در حفاظت چوب در برابر پرتو UV داشت.

واژه‌های کلیدی: چوب، صنوبر، محافظ پرتو UV، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، نانوذرات اکسید روی، آثار چوبی تاریخی.

Evaluation of Color and Structural Changes in Wood Modified Nano-TiO₂ and Nano-ZnO as UV Protection

D. Harandi*, H. Ahmadi, M. Mohammadi Achachluei

Faculty of Conservation, Art University of Isfahan, P.O. Box: 1744, Isfahan, Iran

Received: 04-01-2015

Accepted: 23-06-2015

Available online: 11-12-2015

Abstract

Recently, the use of nanoparticles UV-absorber to protect the artworks of cellulosic and lignocellulosic has a special place. In this study, white poplar wood samples treated with dispersions of Nano-TiO₂ and Nano-ZnO at two doses of 1% and 2% was investigated. The samples were placed under accelerated aging of UV-B irradiation. Structural changes were investigated by application of spectro-colorimeter and ATR-FTIR spectroscopy. Results showed that 1% of Nano-TiO₂ little ability to protect from UV-irradiation. increasing the dose of nanoparticles increases the crystallinity index and amorphous cellulose degradation in the area. Treated with Nano-ZnO reduced degradation of lignin and polysaccharides in wood, and increasing the dose of nanoparticles added ability to protect against UV-irradiation. Increase of the both nanoparticles caused reduction of the darkens and the total colour difference (ΔE^*). Treated samples with Nano-ZnO had total colour difference less than the titanium dioxide. Generally, zinc oxide nanoparticles have better ability of titanium dioxide to protection of wood against UV irradiation. J. Color Sci. Tech. 9(2015), 207-216©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Wood, Poplar wood, UV protection, TiO₂ nanoparticles, ZnO nanoparticles, Wooden artifacts.

۱- مقدمه

هنگامی که می‌باشد [۲۳]. اکسید روی، انرژی گاف ۳,۳۷ الکترون‌ولت در دمای اتاق دارد [۲۴]. استفاده از نانو اکسید روی نیز موجب ثبات رنگی در برابر نور فرابنفش می‌شود [۲۵].

در دهه اخیر نیز با توجه به ویژگی‌های گوناگون نانوذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم، از آن جهت حفاظت آثار تاریخی کاغذی استفاده شده است [۳۰-۲۶]. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، پیش‌از این نیز برای حفاظت پوشش‌های سطح چوب در برابر نور UV و جلوگیری از تغییرات رنگ سطح چوب به کار گرفته شده‌اند [۳۳-۳۱] و به‌عنوان جاذب UV مناسبی در پوشش‌های سطح چوب به شمار رفته است [۳۴]. همچنین از نانوذرات اکسید روی برای حفاظت آثار تاریخی با ساختار سلولزی در برابر نور مضر UV استفاده شده است [۳۵] و از آن به‌عنوان پوشش سطح چوب و جاذب فرابنفش در آثار تاریخی چوبی بکار گرفته شده است [۳۶، ۳۷].

عبور از مقیاس میکرو به نانو و افزایش نسبت سطح به حجم، با افزایش تعداد اتم یا مولکول‌های موجود توده در نمونه در سطح، باعث می‌گردد که واکنش‌پذیری نانو مواد افزایش یابد. مواد در مقیاس نانو، رفتار متفاوت و کنترل‌شده‌ای از خود بروز می‌دهد که خواص آنها نیز با کاهش اندازه تغییر خواهد کرد [۳۷].

امروزه در حفاظت آثار تاریخی، استفاده از نانو مواد با توجه به کاهش میزان ماده مصرفی در مقیاس نانو، جایگاه ویژه‌ای یافته است. در این میان ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات فوتوکاتالیست، منجر به ایجاد زمینه‌های کاربردی زیاد آنها، از جمله استفاده از آنها جهت حفاظت آثار سلولزی و لیگنوسلولزی در برابر پرتو مضر UV شده است. در این پژوهش، جهت سنجش اثرات این نانو مواد بر آثار تاریخی چوبی، تغییرات ساختاری و ظاهری نمونه چوب‌های تیمار شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و اکسیدروی، ارزیابی و مقایسه شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم آناتاز مارک TECNAN اسپانیا و اکسید روی Houston محصول کشور آمریکا جهت تیمار نمونه‌ها استفاده شد. غلظت ۱ و ۲ درصد از نانوذرات در حامل اتانول مارک Scharlau مورد ارزیابی قرار گرفت.

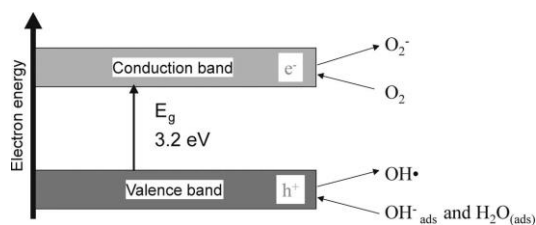
۲-۲- روش کار

دو غلظت ۱ و ۲ درصد از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و اکسیدروی مورد بررسی قرار گرفت. ۰,۴ و ۰,۸ گرم از نانوذرات در دو ظرف جدا تا حجم ۴۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت.

برای آماده‌سازی نمونه‌ها از چوب صنوبر کبوده با نام علمی

رنگ چوب در شناسایی، زیبایی و همچنین در عرصه تجارت و فروش چوب از اهمیت بالایی برخوردار است. پرتو فرابنفش (UV) یکی از مهم‌ترین عوامل تغییرات رنگی در سطح چوب محسوب می‌شود [۱]. ویژگی ظاهری و خواص فیزیکی چوب با قرارگیری در زیر پرتو UV دستخوش تغییر می‌شود. چوب یک ماده یاخته‌ای پلیمری است که بازتاب‌پذیری کمی در ناحیه فرابنفش دارد. این پرتو توسط ترکیبات سطح چوب جذب شده و پیامد آن تغییر رنگ و زرد شدگی سطح آثار چوبی واقع شده در محیط باز است [۲]. پرتو فرابنفش حدود ۷۵ میکرومتر در چوب نفوذ می‌کند [۳] و این پرتوهای پراکنده نور با ترکیبات پلیمری سطح چوب وارد واکنش‌های شیمیایی شده و منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد و شکستن پیوندهای شیمیایی چوب می‌شوند [۴].

از اوایل قرن ۲۰ میلادی تا به امروز از پودر دی‌اکسید تیتانیم به‌عنوان رنگدانه استفاده شده است و امروزه از آن برای پوشش‌دهنده‌های سطح و تصفیه آب استفاده می‌شود [۵]. این ماده اگرچه در ناحیه نور مرئی هیچ‌گونه جذبی ندارد و از پایداری شیمیایی برخوردار است اما در محدوده پرتو فرابنفش کمتر از ۳۸۰ نانومتر، دارای فعالیت فوتوکاتالیستی است [۸-۶]. گاف انرژی نانو دی‌اکسید تیتانیم در حدود ۳,۲-۳ الکترون‌ولت است و می‌تواند نور UV را جذب کند [۱۵-۹]. در واقع گاف انرژی موجود بین تراز الکترونی پُر بالایی با تراز الکترونی پر نشده پایین در این فاز به‌طور تقریبی برابر ۳,۲ الکترون‌ولت است (شکل ۱) و به همین دلیل این ماده توانایی مناسبی در جذب UV دارد [۱۶، ۱۷].



شکل ۱: طرح شمایی از فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 [۱۷].

اکسید روی نیز به‌عنوان جاذب پرتو UV استفاده شده است و از آن به‌عنوان ماده افزودنی به الیاف پنبه و ورقه‌های کاغذ استفاده می‌شود [۲۰-۱۸]. بیشترین مزیت اکسید روی نسبت به دی‌اکسید تیتانیم این است که بخش بیشتری از پرتو UV را جذب می‌کند (۴۲۵ nm)، از این رو در سال‌های اخیر به‌طور گسترده به‌عنوان فوتوکاتالیست نیمه‌هادی مناسب استفاده می‌شود [۲۲، ۲۱]. اکسید روی در حالت عادی بدون افزودن ناخالصی به علت نقص ذاتی اکسیژن در شبکه بلور، نیمه هادی با گاف انرژی مستقیم با ساختار

سنجش تغییرات ساختاری نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنج زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Nicolet Nexus 470 امریکا مجهز به ابزار ثبت انعکاس کل تضعیف شده (ATR) در ناحیه اثر انگشت چوب ($1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$) مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس طیف‌ها با نرم‌افزار OMNIC پردازش و تصحیح خط زمینه شدند. شاخص مربوط به تغییرات ساختارهای چوب از طریق محاسبه نسبت‌های I_{1505}/I_{898} و I_{1158}/I_{1740} به‌عنوان شاخص لیگنین، نسبت‌های I_{1425}/I_{898} و [۴] شاخص تغییرات کربونیل I_{1740}/I_{1158} به‌عنوان شاخص بلورینگی سلولز مورد ارزیابی قرار گرفتند [۴۰]. جهت بررسی تغییرات رنگی در طی کهنگی نمونه‌ها، از دستگاه رنگ‌سنج ساخت شرکت Salutron کشور آلمان مدل Colortector Alpha و سامانه رنگی $CIE L^*a^*b^*$ استفاده شد. در هر نمونه پنج نقطه از سطح نمونه‌ها قبل و پس از پرتو دهی فرابنفش، مؤلفه‌های L^* (روشنایی)، a^* (قرمزی) و b^* (زردی) ثبت شدند و میانگین آن‌ها محاسبه و مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین کل تغییرات رنگی طبق رابطه‌های ۱-۴ محاسبه گردید [۴۱].

$$\Delta L^* = L_2^* - L_1^* \quad (۱)$$

$$\Delta a^* = a_2^* - a_1^* \quad (۲)$$

$$\Delta b^* = b_2^* - b_1^* \quad (۳)$$

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (۴)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی میکروسکوپی چوب مورد پژوهش و تقابل فیزیکی نانوذرات

صنوبر یکی از گونه‌های با رشد سریع است و مصارف زیادی در حصار و تزیین پارک‌ها و فضاهای شهری دارد [۴۲]. همچنین از این چوب در آثار و بناهای تاریخی استفاده شده است. دوام و پایداری این چوب در فضای باز تحت پرتو فرابنفش دارای اهمیت می‌باشد. این چوب دارای ظاهری روشنی بوده و برای ارزیابی تغییرات رنگی ناشی از نور فرابنفش مناسب است. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی از مقاطع عرضی، شعاعی و مماسی گونه چوب مورد مطالعه با اطلس چوب *Populus alba* مطابقت داده شده است. چوب صنوبر کبوده در مقطع مماسی با یک ردیف سلول، دارای سلول‌های هم شکل هستند [۴۳]. این چوب در مقطع عرضی، نیمه بخش روزنه‌ای است. حفرات آوندی منفرد، بیضی شکل، بهم چسبیده‌اند و به گروه‌های دو، سه و چهارتایی دیده می‌شوند. همچنین در مقطع شعاعی نیز دارای روزنه‌های متناوب در دیواره‌های خود و سلول پرتو چوبی به صورت خوابیده و یکنواخت می‌باشد [۴۴].

Populus alba در اندازه‌های $5 \times 10 \times 30$ میلی‌متر بُرش داده شدند. اندازه نمونه‌ها با توجه دستورالعمل Bravery برداشت شده است [۳۸]. از نمونه چوب مورد استفاده، مقاطع میکروسکوپی عرضی، مماسی و شعاعی تهیه شد. برش‌ها به صورت دستی و با تیغ صورت گرفت. بعد از تهیه مقاطع ابتدا با هیپوکلریت سدیم ۱۰ درصد، رنگبری و سپس با آب مقطر شستشو داده شد. برش‌ها با محلول محلول متیل آبی در اتانل رنگ‌آمیزی شدند. تهیه تصاویر از برش‌های مقاطع با میکروسکوپ پلاریزان Alltion BK-POLT ساخت کشور چین، متصل به دوربین دیجیتال Canon صورت گرفت.

تصاویر ریزساختار جهت نحوه توزیع و قرارگیری نانوذرات، توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل زایس در شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان تهیه شد. نمونه‌ها طبق جدول ۱ کدگذاری شدند و با پراکنش الکی نانوذرات در شرایط خلأ 7 mbar به مدت نیم ساعت تیمار شدند.

نمونه‌های تیمار شده و شاهد کهنگی تسریعی جهت بررسی تغییرات پرتو فرابنفش، به مدت ۱۲۰ ساعت تحت پرتو دهی UV-B با طول موج 313 nm قرار گرفتند. از این طول موج در مطالعات قبلی جهت تأثیر نور فرابنفش بر روی آثار چوبی به کار گرفته شده است. از این‌رو در این پژوهش نیز مورد استفاده قرار گرفت [۳۹].

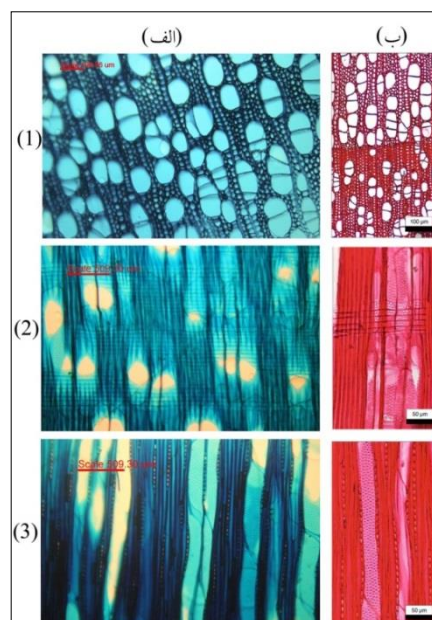
جدول ۱: کد نمونه‌های چوب جهت بررسی کهنگی تشدید شده.

| کد نمونه | وضعیت نمونه | نوع تیمار |
|----------|---|---------------------------------------|
| Control | بدون تیمار | چوب شاهد |
| W-UV | بدون تیمار پس از کهنگی تسریعی | چوب شاهد کهنگی تسریعی |
| | پرتو فرابنفش | |
| T1 | تیمار با $1\% \text{ Nano-TiO}_2$ قبل از کهنگی تسریعی | چوب تیمار با $1\% \text{ Nano-TiO}_2$ |
| | تیمار با $1\% \text{ Nano-TiO}_2$ بعد از کهنگی تسریعی | |
| T1-UV | تیمار با $2\% \text{ Nano-TiO}_2$ قبل از کهنگی تسریعی | چوب تیمار با $2\% \text{ Nano-TiO}_2$ |
| | تیمار با $2\% \text{ Nano-TiO}_2$ پس از کهنگی تسریعی | |
| T2 | تیمار با $1\% \text{ Nano-ZnO}$ قبل از کهنگی تسریعی | چوب تیمار با $1\% \text{ Nano-ZnO}$ |
| | تیمار با $1\% \text{ Nano-ZnO}$ بعد از کهنگی تسریعی | |
| Z1-UV | تیمار با $2\% \text{ Nano-ZnO}$ قبل از کهنگی تسریعی | چوب تیمار با $2\% \text{ Nano-ZnO}$ |
| | تیمار با $2\% \text{ Nano-ZnO}$ پس از کهنگی تسریعی | |

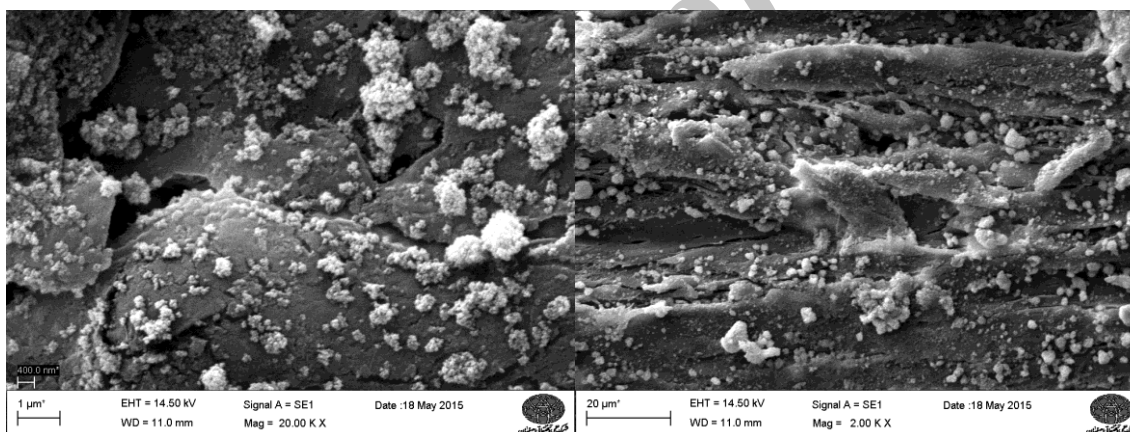
جهت تیمار نمونه‌ها از اتانل به‌عنوان عامل انتقال نانوذرات به چوب استفاده شد. نانوذرات در حامل اتانل به‌صورت پراکنده شده بوده و در آن حل نمی‌شود. از اتانول به دلیل کم بودن تأثیر هم کشیدگی و واکنشیدگی در چوب نسبت به آب به کار گرفته شده است. این حامل بعد تبخیر از ساختار حذف می‌شود. در شکل ۳ و ۴ نحوه توزیع نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی در سطح نمونه‌ها نشان داده شده است. ذرات نانوذرات سطح را پوشانده و در قسمت‌هایی به‌صورت توده‌ای از نانوذرات در سطح دیده می‌شود. کوچک بودن ذرات و همچنین ایجاد شرایط خلأ موجب قرارگیری نانوذرات در خلل و فرج چوب شده است.

۳-۱- بررسی تغییرات ساختاری

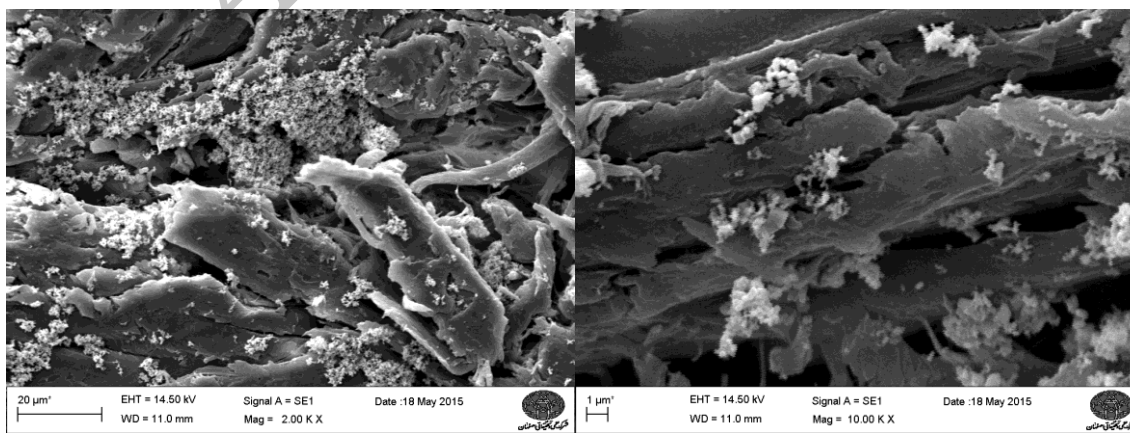
در شکل ۵ طیف‌بینی زیرقرمز از شاهد، جذب پهن قوی در ناحیه 3338 cm^{-1} مربوط به گروه OH - و 1121 cm^{-1} نشان‌دهنده C-O سلولز در حلقه پیرانوز است [۴۶]. باند 1505 cm^{-1} مربوط به اسکلت آروماتیک، 1158 cm^{-1} به C-O-C در سلولز و همی سلولز، 1375 cm^{-1} به C-H تغییر شکل در سلولز و همی سلولز، 2919 cm^{-1} و 2850 cm^{-1} ناشی از C-H کششی، 1730 cm^{-1} ناشی از پیوند کششی غیرمزدوج C=O در زایلان (همی سلولز) دلالت دارند.



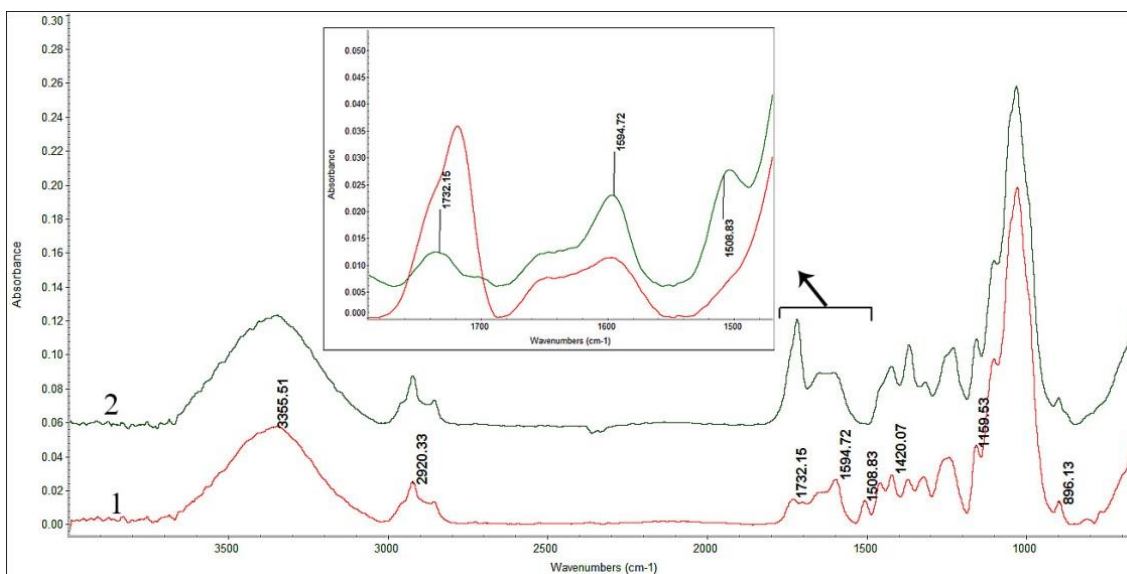
شکل ۲: تصاویر میکروسکوپی از چوب صنوبر کبوده (۱): مقطع عرضی (۲): مقطع شعاعی (۳): مقطع مماسی، (الف): چوب مورد استفاده در پژوهش، (ب): شاهد چوب (*Populus alba*) [۴۵].



شکل ۳: تصاویر SEM از چوب پوشش داده‌شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نحوه توزیع و قرارگیری آن در الیاف چوب.



شکل ۴: تصاویر SEM از سطح چوب پوشش داده‌شده با نانوذرات اکسید روی و نحوه توزیع و قرارگیری آن در الیاف چوب.



شکل ۵: مقایسه طیف ATR، (۱) چوب شاهد (Control) (۲) نمونه شاهد کهنگی تسریعی (W-UV).

پیوندهای گلیکوزیدی در نتیجه فوتواکسیداسیون سلولز، رادیکال آزاد در C-1 و C-2 شکل می‌گیرند [۵۰].

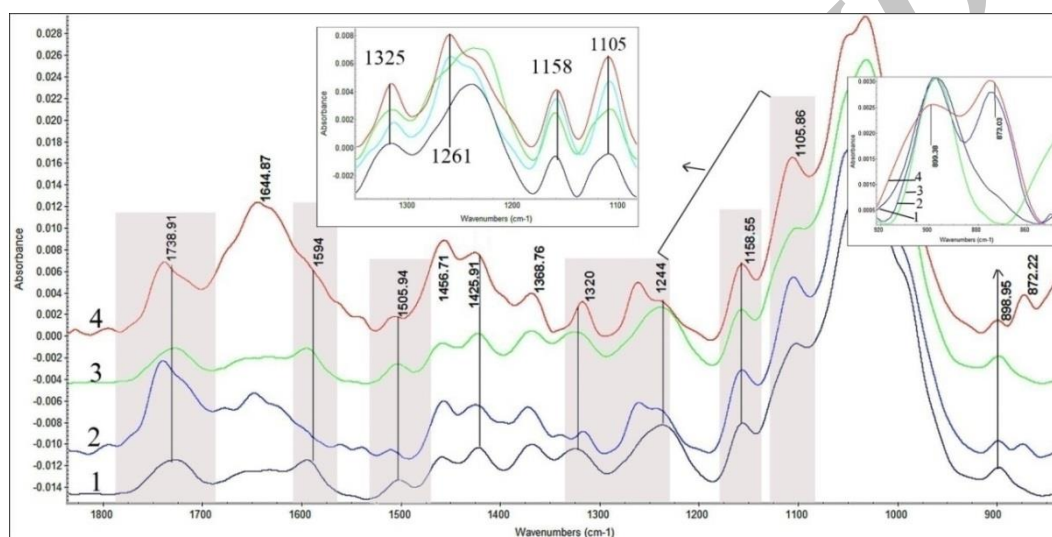
در شکل ۶ طیف‌های نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم ۱ و ۲ درصد قبل و بعد از قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش مقایسه شده‌اند. پیک 1734 cm^{-1} در نمونه T1-UV افزایش بیشتری نسبت به نمونه T2-UV داشته و افزایش غلظت نانوذرات مانع تخریب در همی سلولز شده است. جذب 1325 cm^{-1} ناشی از پیوند C-I-O مشتقات سرنجیل در نمونه T2-UV و T1-UV افزایش شدت مشاهده می‌شود [۴]. پیک 1505 cm^{-1} مربوط به اسکلت آروماتیک در این نمونه‌ها نسبت به نمونه شاهد کهنگی تسریعی، کاهش شدت کمتری از خود نشان داده است. همچنین جذب در ناحیه 1595 cm^{-1} ناشی از کششی لیگنین در هر دو نمونه T1-UV و T2-UV بعد از پرتو دهی همانند نمونه شاهد کهنگی تسریعی کاهش یافته است. شدت جذب در 898 cm^{-1} ناشی از C-H تغییر شکل سلولز در نمونه T2-UV بعد از پرتو دهی کاهش یافته است. همچنین در ناحیه 1261 cm^{-1} ناشی از C-O واحد گویا سیل لیگنین در هر دو غلظت از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم بعد از پرتو دهی UV شیفتموده است [۱]. به‌طور کل نمونه‌های تیمار با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، تخریب ناشی از پرتو UV در حلقه آروماتیک لیگنین و واحدهای سرنجیل و گویا سیل لیگنین دیده می‌شود و افزایش غلظت نانوذرات موجب تخریب در ناحیه سلولز شده است.

دی‌اکسید تیتانیم در نور با طول موج ۳۸۵ نانومتر و کمتر از آن دارای فعالیت فوتوکاتالیزی است. TiO_2 در محدوده طول موج نور

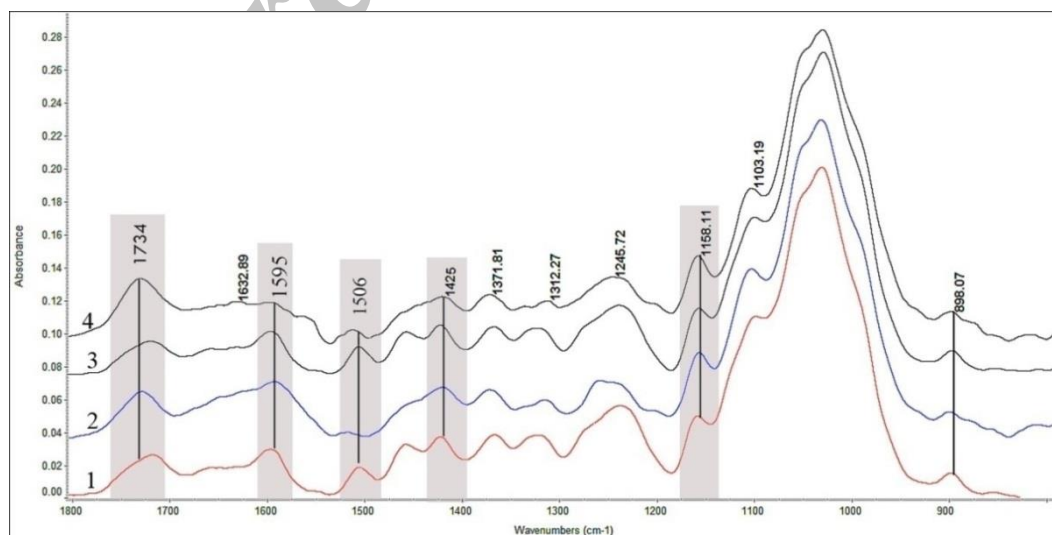
همچنین جذب در نواحی $1709-1739 \text{ cm}^{-1}$ همچنین مربوط به C=O کششی در کتن‌های غیر مزدوج، کربونیل‌ها و گروه‌های استر است. پیک در ناحیه 1325 cm^{-1} مربوط به C-H سلولز و اتصال C-I-O در گروه‌های متوکسیل گویا سیل لیگنین و 898 cm^{-1} ناشی از ارتعاش C-H تغییر شکل در سلولز است [۴۹-۴۷]. طیف مربوط به نمونه چوب شاهد کهنگی تسریعی بعد از قرارگیری در معرض پرتو UV، شدت پیک 1734 cm^{-1} افزایش زیادی یافته که ناشی از شکل‌گیری گروه‌های کربونیل جدید در سطح نمونه شاهد کهنگی است. شدت پیک 1505 cm^{-1} مشخصه لیگنین در طی پرتو دهی کاهش قابل توجهی یافته است. پرتو UV در نمونه شاهد کهنگی تسریعی، منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد و تخریب لیگنین شده است. روند تخریب چوب بعد از قرارگیری در معرض پرتو UV، با اکسایش هیدروکسیل‌های فنولیک آغاز می‌شود. علاوه بر این، واحد اکسیژن می‌تواند با آزاد شدن اکسیژن از فوتواکسیداسیون لیگنین شکل بگیرد. این اکسیژن منبع مناسبی از پراکسیدها است که می‌تواند آغازگر خوداکسایش کربوهیدرات‌ها و شکستن لیگنین شوند. این واحدهای اکسیژن در زرد شدگی مواد لیگنوسلولزی اهمیت زیادی دارند. نتایج نشان می‌دهد در نمونه شاهد کهنگی تسریعی، پرتو فرابنفش باعث فوتواکسیداسیون سطح و تخریب لیگنین، همی سلولز و شکست پلیمری سلولز شده است. اکسایش و فوتواکسیداسیون سلولز در نتیجه شکل‌گیری گروه‌های آلدهید و کتون در اتم‌های C-2 و C-3 است. با اکسایش و فوتواکسیداسیون همی سلولز نیز گروه‌های آلدهید در اتم‌های C-2 و C-3 در واحدهای آن هیدروگلوکز ایجاد می‌شوند [۳]. همچنین از طریق شکستن

در شکل ۷ طیف‌های نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات ۱ و ۲ درصد اکسید روی، قبل و بعد از قرارگیری در معرض پرتو ماوراءبنفش مقایسه شده‌اند. شدت باند 1734cm^{-1} در نمونه Z1-UV و Z2-UV کمی افزایش دیده می‌شود؛ اما نسبت به نمونه‌های تیمار با دی‌اکسید تیتانیم این شدت، افزایش کمتری داشته است. همچنین شدت باند 1505cm^{-1} مربوط به اسکلت آروماتیک و 1595cm^{-1} ناشی از پیوند $\text{C}=\text{C}$ کششی حلقه آروماتیک لیگنین در هر دو غلظت مصرفی، کمی کاهش داشته است؛ اما این کاهش از نمونه شاهد کهنگی تسریعی به مراتب کمتر است [۵۶]. نتایج حاصل از طیف بینی زیرقرمز نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی توانایی بهتری در محافظت از نمونه‌ها در برابر پرتو UV داشته است.

لامپ سیاه (UVA)، در مقایسه با نور مرئی و شرایط تاریک دارای بیشترین فعالیت است [۵۱] و با قرارگیری در محیط باز که دارای این محدوده از طول‌موج است، فعال می‌شود و با آزاد شدن رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^{\bullet})، یون‌های سوپر اکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) و مولکول‌های هیدروژن پراکسید (H_2O_2) باعث تجزیه مولکول‌های آلوده‌کننده می‌شود [۵۲]. از این خاصیت دی‌اکسید تیتانیم جهت پوشش سطح و ایجاد حالت خودتمیزشوندگی نیز استفاده می‌گردد [۵۳-۵۴]. مطالعات قبلی نشان داده است که این رادیکال‌ها در رنگ‌دانه TiO_2 باعث تخریب بست، رنگ‌باختگی و به تدریج تخریب فیلم رنگ می‌شود [۵۵]. همچنین نتایج حاصل از طیف‌بینی زیرقرمز در نمونه‌های تیمار با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم، بر اکسیداسیون ناشی از شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد دلالت دارد.



شکل ۶: مقایسه طیف ATR، (۱) T1-UV، (۲) T2-UV، (۳) T2-UV، (۴) T2-UV.

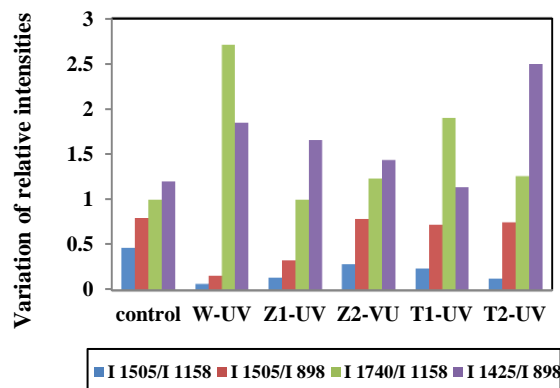


شکل ۷: مقایسه طیف ATR، (۱) Z1-UV، (۲) Z1-UV، (۳) Z2-UV، (۴) Z2-UV.

۲-۳- بررسی تغییرات رنگی

لزوم ارزیابی تغییرات چشمی آثار چوبی پس از گذشت زمان از اهمیت بالایی برخوردار دارد است. تغییرات مؤلفه‌های رنگی نمونه‌ها قبل و بعد از قرارگیری در معرض پرتودهی UV ثابت و مورد ارزیابی قرار گرفت (نمودار ۲). در نمودار رنگ سنجی، I_{1505}/I_{1158} مربوط به روشنایی (دارای دامنه‌ای از ۰ تا ۱۰۰)، a^* نشانگر سبزی (منفی) تا قرمزی (مثبت) و b^* زردی (مثبت) تا آبی (منفی) است [۵۸]. در شکل ۱۰ تغییرات مؤلفه‌های رنگی نشان داده شده است. پرتو UV در نمونه شاهد کهنگی تسریعی، موجب کاهش روشنی و همچنین افزایش زردی شده است. افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی، از افزایش میزان تیرگی و قرمزی نمونه‌ها کاسته است. جذب پرتو UV در نمونه شاهد کهنگی تسریعی، باعث تخریب لیگنین و فوتواکسیداسیون گروه‌های $-CH_2$ و $-CH(OH)$ و در نتیجه ایجاد زردی در سطح چوب شده است [۳]. چوب به دلیل حضور چندین مولکول رنگی مانند گروه‌های هیدروکسیل فنولیک، اسکلت آروماتیک، پیوندهای دوگانه و همچنین گروه‌های کربونیل، در برابر پرتو UV مستعد تغییرات رنگی در سطح است. روند تخریب به دلیل شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد به- وسیله پرتو فرابنفش است. میزان جذب این پرتو در اجرای متشکله چوب (سلولز، همی سلولز و لیگنین) متفاوت است و در این میان، لیگنین بیشتر مستعد تخریب است. پرتو UV در لیگنین منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های آروماتیک آزاد (رادیکال‌های فنوکسیل) می‌شود. این رادیکال‌ها بیشتر با اکسیژن برای تولید گروه‌های کربونیل واکنش می‌دهند. این واکنش‌ها با ایجاد کربونیل غیراشباع (کینون‌ها) منجر به تغییرات رنگی و زرد شدگی در سطح چوب می‌شوند [۱]. رادیکال‌های فنولیک شکل گرفته در نتیجه متیل زدایی و جدایش زنجیره جانبی، به ساختار O و P -کینوئید تبدیل می‌شوند (شکل ۹). همچنین تخریب لیگنین باعث جدایش باند آلفا و بتا در واحد بتا آریل اتر لیگنین می‌گردد [۵۰]. ترکیبات متوکسیل لیگنین، با قرارگیری در پرتو UV تخریب شده و با تجزیه فوتواکسیداسیون باندهای کربن-کربن منجر به شکل‌گیری گروه‌های کربونیل رنگ‌ساز می‌شود [۴].

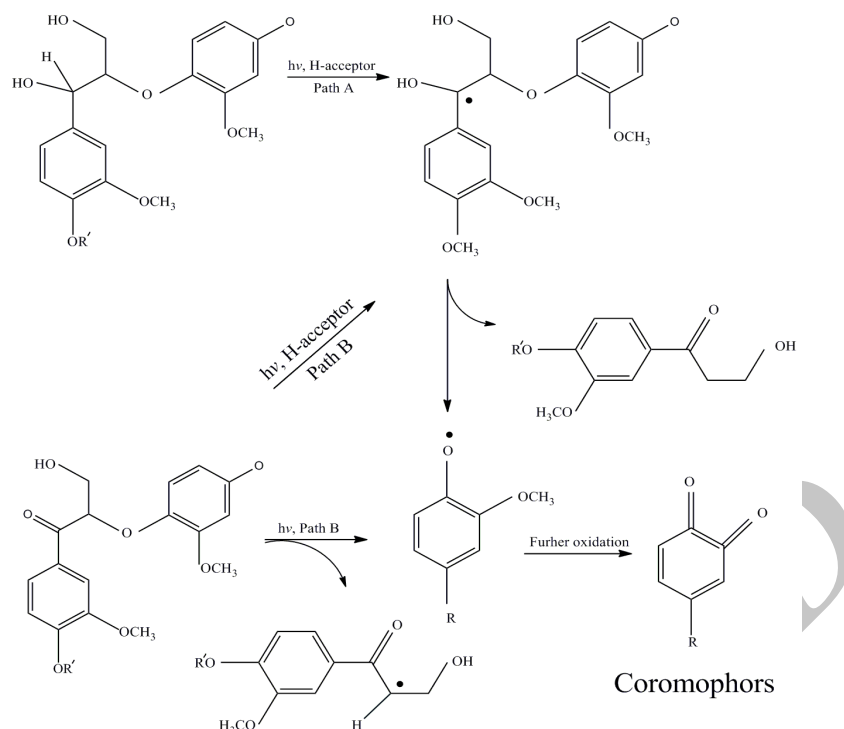
در جدول ۲ شدت پیک‌های شاخص تغییرات پلی‌ساکارید و شاخص تغییرات لیگنین قبل و بعد از قرارگیری در معرض پرتو فرابنفش مقایسه شده‌اند. شاخص تغییرات کربونیل I_{1740}/I_{1158} در نمونه شاهد کهنگی تسریعی به شدت افزایش یافته است. همچنین در این نمونه کاهش قابل توجهی در شاخص لیگنین (I_{1505}/I_{1158}) و (I_{1505}/I_{898}) دیده می‌شود (شکل ۸). تخریب لیگنین در نمونه تیمار با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی کاهش یافته است و افزایش غلظت نانوذرات منجر به کاهش تغییرات این شاخص و تخریب لیگنین شده است. شاخص گروه کربونیل و بلورینگی در نمونه Z2-UV افزایش ناچیزی دارند و شاخص‌ها بر تخریب کمتر پلی‌ساکاریدها دلالت دارد. نمونه تیمار با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تغییرات کمی در شاخص لیگنین و کربونیل از خود نشان داده است اما افزایش غلظت نانوذرات موجب افزایش شاخص بلورینگی شده است. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، موجب تخریب در ناحیه بی‌شکل سلولز و در نتیجه افزایش شاخص بلورینگی شده است [۵۷].



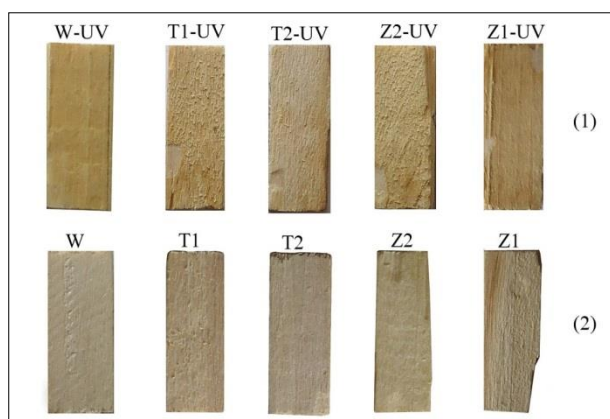
شکل ۸: مقایسه شاخص‌های طیفی در نمونه‌های مورد مطالعه.

جدول ۲: داده‌های حاصل از اندازه‌گیری شدت شاخص‌های طیف‌سنجی زیر قرمز نمونه‌ها.

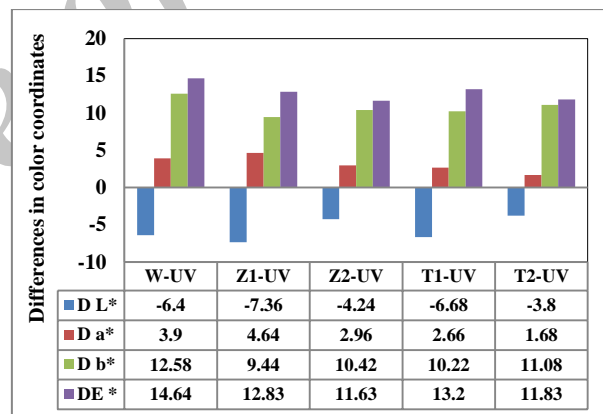
| کد نمونه | شاخص لیگنین | | شاخص گروه کربونیل | شاخص بلورینگی سلولز |
|----------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| | I_{1505}/I_{1158} | I_{1505}/I_{898} | I_{1740}/I_{1158} | I_{1425}/I_{898} |
| Control | ۰,۴۷ | ۰,۸۰ | ۱ | ۱,۲ |
| W-UV | ۰,۰۷ | ۰,۱۶ | ۲,۷۱ | ۱,۸۵ |
| Z1-UV | ۰,۱۴ | ۰,۳۳ | ۱ | ۱,۶۶ |
| Z2-VU | ۰,۲۹ | ۰,۷۹ | ۱,۲۳ | ۱,۴۴ |
| T1-UV | ۰,۲۴ | ۰,۷۲ | ۱,۰۹ | ۱,۱۴ |
| T2-UV | ۰,۱۳ | ۰,۷۵ | ۰,۹۳ | ۲,۰۵ |



شکل ۹: شکل گیری ساختارهای رنگ ساز کینون در نتیجه شکست پیوند β-O-4 [۳].



شکل ۱۱: تغییرات رنگی نمونه‌ها قبل و بعد از پرتو دهی UV.



شکل ۱۰: تغییرات مؤلفه‌های رنگی در نمونه‌ها بعد از پرتو دهی UV.

۴- نتیجه گیری

مطالعه روی نمونه چوب صنوبر کبوده، تیمار با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان جاذب UV نشان داد، غلظت ۱ درصد از نانوذرات، توانایی کمی در محافظت از چوب در برابر UV دارد. در این غلظت از نانوذرات، گروه کربونیل غیراشباع بیشتری نسبت به ۲ درصد تشکیل شد؛ اما با افزایش غلظت نانوذرات، شاخص کربونیل کاهش یافت. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم موجب افزایش شاخص بلورینگی سلولز و تخریب در ناحیه بی‌شکل می‌شود. همچنین در نمونه‌های اصلاح‌شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

مؤلفه روشنی/تاریکی (ΔL^*) در نمونه‌های T1-UV، Z1-UV بیانگر کاهش قابل توجه روشنی و افزایش تیرگی بوده که تغییرات این مؤلفه با افزایش غلظت نانوذرات کمتر شده است. نمونه T2-UV دچار کمترین تغییرات در مؤلفه ΔL^* است. همچنین با افزودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی، مؤلفه Δa^* (سبزی/قرمزی) نسبت به نمونه شاهد کهنگی تسریعی کاهش مشاهده می‌شود. نمونه T1-UV و Z1-UV دارای بیشترین میزان تغییرات کلی مؤلفه‌های رنگی (ΔE^*) بوده است. میزان زردشدگی در نمونه Z2-UV کاهش یافته و این نمونه با $\Delta E^* 11.63$ ، دچار کمترین تغییرات در مؤلفه‌های رنگی بوده است.

حفاظت و مرمت، افزایش بازدهی به دلیل ابعاد نانو اشاره کرد. از پتانسیل بالقوه و مزیت‌های گوناگون نانوذرات فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی می‌توان جهت محافظت در برابر نور UV کمک گرفت. اما با توجه به منحصربه‌فرد بودن آثار تاریخی، آگاهی از تأثیرات این مواد با نمونه‌سازی بر روی نمونه‌های جدید و تحلیل‌های علمی، از آسیب‌های احتمالی آنها جلوگیری می‌کند. نانو مواد استفاده شده در این پژوهش به دلیل میزان کم ماده مصرفی، با کمترین دخالت در آثار تاریخی موجب محافظت در برابر نور UV می‌شود. همچنین از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه بوده و برای انسان نیز خطری ندارد. در نمونه‌های تیمار با نانوذرات اکسیداسیون و تخریب چوب مشاهده شد و به‌طور کلی می‌توان گفت که تیمار با نانوذرات اکسید روی در آثار چوبی، کارایی بهتری در حفاظت از پرتو UV دارند.

تخریب در واحدهای سرنجیل، گویاسیل و اسکلت آروماتیک لیگنین دیده می‌شود. شاخص تغییرات کربونیل و تخریب همی سلولز چوب تیمار با دی‌اکسید تیتانیوم نسبت به نانو اکسید روی، افزایش بیشتری داشت. نمونه تیمار با نانوذرات اکسید روی کاهش قابل توجهی در تغییرات شاخص لیگنین و کربونیل مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی، بر خواص حفاظتی پرتو UV افزوده می‌شود. چوب تیمار با نانو اکسید روی تغییرات ساختاری کمتری نسبت به نمونه تیمار با دی‌اکسید تیتانیوم داشت. نمونه‌های تیمار شده با نانوذرات یک درصد دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی، با کاهش روشنایی و افزایش تیرگی همراه بوده که این تیرگی با افزایش غلظت نانوذرات کاهش یافته است. ۲ درصد از نانوذرات اکسید روی، تغییرات رادیکالی لیگنین را کاهش می‌دهند. بهره‌گیری از فناوری نانو و تلفیق آن با سایر رشته‌ها مانند حفاظت و مرمت آثار تاریخی، به دستاوردهای خوبی از جمله دوام بیشتر آثار، کم نمودن هزینه‌های

۵- مراجع

1. D. Rosu, C. A. Teaca, R. Bodirlau, L. Rosu, FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. *J. Photochem. Photobiol.* 99(2010), 144-149.
2. S-T. Chang, H-T. Chang. Comparisons of the photostability of esterified wood. *Polym. Degrad. Stab.* 71(2001), 261-266.
3. U. Müller, M. Rätzsch, M. Schwanninger, M. Steiner, H. Zöbl, Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *J. Photochem. Photobiol.* 69(2003), 97-105.
4. K. K. Pandey, Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polym. Degrad. Stab.* 90(2005). 9-20.
5. S. Sequeira, E. J. Cabrita, M. F. Macedo, Antifungals on paper conservation: An overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 74(2012), 67-86.
6. S. Kathirvelu, L. D'souza, B. Dhurai. UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles. *Indian J. Fibre. Text. Res.* 34(2009), 267-273.
7. Y. W. H. Wong, C. W. M. Yuen, M. Y. S. Leung, S. K. A. Ku, H. L. I. Lam, Selected applications of nanotechnology in textiles. *Autex Res. J.* 6(2006), 1-8.
8. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44(2005), 8269-8285.
9. Ş. S. Uğur, M. Sarıışık, A. H. Aktaş. Nano-TiO₂ based multilayer film deposition on cotton fabrics for UV-protection. *Fibers Polym.* 12(2011), 190-196.
10. D. Harandi, H. Ahmadi, M. Mohammadi Achacheluei, Application of titanium dioxide nanoparticles in conservation and preservation cellulosic artifacts. *IRAN, In: first national Symposium Nanotechnology, Advantages and Applications*, (2014).
11. R. Wang, J. H. Xin, X. M. Tao, W. A. Daoud, ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature. *Chem. Phys. Lett.* 398(2004), 250-255.
12. R. H. Wang, J. H. Xin, X. M. Tao, UV-blocking property of dumbbell-shaped ZnO crystallites on cotton fabrics. *Inorg. Chem.* 44(2005), 3926-3930.
13. H. Lu, B. Fei, J. H. Xin, Wang, R. Li, Fabrication of UV-blocking nanohybrid coating via miniemulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* 300(2006), 111-116.
14. Z. Mao, Q. Shi, L. Zhang, H. Cao, The formation and UV-blocking property of needle-shaped ZnO nanorod on cotton fabric. *Thin Solid Films.* 517(2009), 2681-2686.
15. N. Vigneshwaran, S. Kumar, A. A. Kathe, P. V. Varadarajan, V. Prasad, Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnol.* 17(2006), 5087.
16. L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, Photocatalytic and antibacterial activity of TiO₂ and Au/TiO₂ nanosystems. *Nanotechnol.* (Bristol), 18(2007), 709-713.
17. J. S., Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, Hallam, K. R., & Allen, G. C. Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach. *Environ. Pollut.*, 120(2002), 415-422.
18. K. Ghule, A. V. Ghule, B. J. Chen, Y. C. Ling, Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study. *Green Chemistry* 8(2006), 1034-1041.
19. H. F. Moafi, A. F. Shojaie, M. A. Zanjanchi, Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide. *Thin Solid Films.* 519(2011), 3641-3646.
20. W. Sricharussin, P. Threepopnatkul, N. Neamjan, Effect of various shapes of zinc oxide nanoparticles on cotton fabric for UV-blocking and anti-bacterial properties. *Fibers Polym.* 12(2011), 1037-1041.
21. A. Nezamzadeh-Ejehieh, S. Khorsandi, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nanoclinoptilolite zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* 20(2014), 937-946.
22. A. Jonidi Jafari, R. Rezae Kalantari, M. Gholami, A. Esrafilii, Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iranian J. Health Environ.* 5(2012), 167-178.
23. A. Morteza Ali, Z. Negintaji, Effects of persistence time and

- au- catalyst on the growth and optical properties of ZnO Micro and Nanostructures. *J. Res. Many-body Syst.* 1(2011), 39-43.
24. T. Charinpanitkul, P. Nartpochananon, T. Satitpitakun, J. Wilcox, T. Seto, Y. Otani, Facile synthesis of tetrapodal ZnO nanoparticles by modified French process and its photoluminescence. *J. Ind. Eng. Chem.* 18(2012), 469-473.
 25. C. A. Clausen, F. Green, N.S. Kartal, Weatherability and leach resistance of wood impregnated with Nano-Zinc Oxide. *Nanoscale Res.* 5(2010), 1464-1467.
 26. M. Afsharpour, F. T. Rad, H. Malekian, New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art-works. *J. Cult. Heritage.* 12(2011), 380-383.
 27. P. Baglioni, D. Chelazzi, P. O'Brien, (Eds.). Nanoscience for the Conservation of Works of Art (No. 28). Royal Society of Chemistry, 2013.
 28. S. Sequeira, E. J. Cabrita, M. F. Macedo, Antifungals on paper conservation: An overview. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 74(2012), 67-86.
 29. M. J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, Photoactive TiO films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *J. Photochem. Photobiol. A.* 189(2007), 286-294.
 30. H. Wang, G. Lu, J. Zhang, D. Zheng, Multifunctional nanocomposites for paper conservation. *Stud. Conserv.* 58(2013), 23-29.
 31. C. A. Clausen, V. W. Yang, R. A. Arango, Federick Green III, Rachel A. Arango, Stan T. Lebow. Feasibility of nanozinc oxide as a wood preservative. *Proc Am Wood Protect Assoc.* 105(2009), 255-260.
 32. S. M. Fufa, B. P. Jelle, P. J. Hovde, P. M. Rørvik, Coated wooden claddings and the influence of nanoparticles on the weathering performance. *Prog. Org. Coat.* 75(2012), 72-78.
 33. B. Mahltig H. Botcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche, T. Fritz, Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers, *Thin Solid Films.* 485(2005), 108-114.
 34. J. Godnjavec, B. Znoj, N. Veronovski, P. Venturini, Polyhedral oligomeric silsesquioxanes as titanium dioxide surface modifiers for transparent acrylic UV blocking hybrid coating. *Prog. Org. Coat.* 74(2012), 654-659.
 35. O. M. El-Feky, E. A. Hassan, S. M. Fadel, M. L. Hassan, Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *J. Cultural Heritage.* 15(2014), 165-172.
 36. A. Nezamzadeh-Ejhi, S. Khorsandi, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol with ZnO supported nano-clinoptilolite zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* 20(2014), 937-946.
 37. Y. M. Afrouzi, A. Omidvar, P. Marzbani, Effect of artificial weathering on the wood impregnated with Nano-Zinc Oxide. *J. Renewable Natural Resour. Res.* (2013). 45-53.
 38. A. Bravery, 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. 136(1979), 57-65.
 39. E. Ncube, M. Meincken, Surface characteristics of coated soft-and hardwoods due to UV-B ageing. *Appl. Surf. Sci.* 256(2010), 7504-7509.
 40. M. Mohammadi Achachluei, H. Ahmadi, K. Pourtahmasi, Patination of wood with Diethanolamine: characteristics and its resistance against weathering. *J. Color. Sci. Tech.* 8(2014), 237-248.
 41. M. Matsuo, M. Yokoyama, K. Umemura, J. Sugiyama, S. Kawai, J. Gril, M. Imamura, Aging of wood: analysis of color changes during natural aging and heat treatment. *Holzforschung.* 65(2011), 361-368.
 42. I. Mansouryar, G. Mansouryar, A. N. Karimi, S. A. Mirshokraie, Water repelling potential of *Populus alba* by emulsion of paraffin, quaternary ammonium and hydrated starch. *Iranian J. Wood Paper Sci. Res.* 25(2010), 211-222.
 43. R. B. Hoadley, Identifying wood: accurate results with simple tools. 1990.
 44. S. Ramazami, M. Talaeipour, M. Aliabadi, A. Tabeei, B. Bazyar, Investigation of the anatomical, biometry and chemical characteristics of juvenile and mature poplar (*Populus alba*) wood. *Iranian J. Wood Paper Sci. Res.* 28(2013), 193-102.
 45. A. Crivellaro, F. H. Schweingruber, C. S. Christodoulou, T. Papachristophorou, T. Tsintides, A. da Da Ros, Atlas of Wood, Bark and Pith Anatomy of Eastern Mediterranean Trees and Shrubs: With a Special Focus on Cyprus. Springer Science & Business Media. 2013.
 46. A. A. T. Traistaru, M. C. Timar, M. Campean, C. Croitoru, I. Sandu, Paraloid B72 Versus Paraloid B72 with Nano-ZnO Additive as Consolidants for Wooden Artefacts. *Mater. Plast.* 49(2012), 293-300.
 47. K. K. Pandey, A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 71(1999), 1969-1975.
 48. K. K. Pandey, A. J. Pitman, FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 52(2003), 151-160.
 49. M. Schwanninger, J. C. Rodrigues H. Pereira, B. Hinterstoisser, Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vib. Spectrosc.* 36(2004), 23-40.
 50. X. Colom, F. Carrillo, F. Nogues, P. Garriga, Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* 80(2003), 543-549.
 51. S. Manickam, M. Ashokkumar, Cavitation: A novel energy-efficient technique for the generation of nanomaterials. CRC Press, 2014.
 52. G. De Filpo, A. M. Palermo, F. Rachiele, F. P. Nicoletta, Preventing fungal growth in wood by titanium dioxide nanoparticles. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85(2013), 217-222.
 53. R. Benedix, F. Dehn, J. Quaas, M. Orgass, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer.* 5(2000), 157-168.
 54. M. Stamate, G. Lazar, Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials. *Romanian Technical Sciences Academy.* 3(2007), 280-285.
 55. N. S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C. M. Liauw, J. Stratton, R. B. McIntyre, Behaviour of nanoparticle (ultrafine) titanium dioxide pigments and stabilisers on the photooxidative stability of water based acrylic and isocyanate based acrylic coatings. *Polym. Degrad. Stab.* 78(2002), 467-478.
 56. F. Lionetto, R. Del Sole, D. Cannoletta, G. Vasapollo, A. Maffezzoli, Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Mater.* 5(2012), 1910-1922.
 57. X. Colom, F. Carrillo, F. Nogues, P. Garriga, Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* 80(2003), 543-549.
 58. F. Aloui, A. Ahajji, Y. Irmouli, B. George, B. Charrier, & A. Merlin, Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers. *Appl. Surf. Sci.* 253(2007), 3737-3745.