



تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۳/۱۱

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۰/۵/۱۵

مقایسه نانو مواد هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید منیزیم در اسیدزدایی چوب‌های خشک تاریخی به روش غوطه‌وری

معصومه دیداری* حمید فرهنگد بروجنی** عباس عابد اصفهانی***

چکیده

ایران با توجه به تمدن کهن خود، آثار تاریخی و فرهنگی بسیار زیادی دارد. در بین این آثار ارزشمند که نیازمند تدابیر نگهداشتی ویژه است، اشیاء چوبی فراوان دیده می‌شود، چوب که ماده‌ای ناپایدار است، نیازمند نگهداشت دقیق است اسیدی شدن از جمله آسیب‌هایی است که باعث تخریب چوب می‌شود. در این پژوهش سعی شده با استفاده از فناوری جدید نانو (با توجه به ابعاد و ویژگی‌های نانو مواد) و با رعایت اصول نگهداشتی، راهکار مرمتی کارآمد و به روزی برای اسیدزدایی چوبینه‌های تاریخی ارائه شود.

نمونه چوب آزمایشی در این پروژه یک نمونه چوب مطالعاتی قدیمی مربوط به اوایل قرن دهم هجری (با pH حدود ۳/۹۸) است. چوب مذکور در قطعات هم اندازه برش خورد و با محلول نانو مواد هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید منیزیم، به شیوه غوطه‌وری اسید زدایی شد. پس از بررسی نتایج به دست آمده از آزمایش‌های اسیدزدایی، مشخص شد درمان با نانو ذرات هیدروکسید منیزیم، خنثی سازی بهتری را در پی دارد، زیرا، عمق نفوذ بیشتر و یکنواخت‌تری دارد، ذخیره قلیایی مناسبی بر جا می‌گذارد و چوب را در برابر آسیب‌های آتی مقاوم‌تر می‌کند.

کلید واژه‌ها: چوب، محافظت، اسید زدایی، نانو تکنولوژی، سلولز، هیدروکسید کلسیم، هیدروکسید منیزیم

m_didari26@yahoo.com

* کارشناس ارشد مرمت آثار تاریخی.

farahmandhamid@gmail.com

** دانشجوی دکتری مرمت آثار تاریخی، عضو هیأت علمی دانشگاه هنر اصفهان.

*** دانشجوی دکتری مرمت آثار تاریخی دانشگاه هنر اصفهان، عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد خوراسگان.

abedesfahani@gmail.com

مقدمه

چوب به عنوان یک ماده ارزشمند و یکی از موهبت‌هایی که به سهولت در دسترس انسان قرار داده شده به لحاظ افزار خوری و شکل‌پذیری آسان و قابلیت تبدیل به انواع فرآورده‌ها، در همه اعصار، مزیتی چشمگیر بر سایر مواد جامد داشته است.

چوب دارای تنوع وسیعی از نظر بافت، رنگ و چگالی است. در مقایسه با فولاد هم وزنش، مقدار بار بیشتری را تحمل می‌کند. برخلاف بسیاری از مواد دیگر، در برابر مواد شیمیایی ضعیف (رقیق) مقاوم، و عایق الکتریسیته و گرما است چوب بر خلاف این خصوصیات خوب و پر شمار، می‌سوزد و می‌تواند در معرض حمله حشرات، قارچ‌ها و جانوران حفار دریایی^۱ قرار گیرد. بر اثر تغییرات رطوبت محیط، هم کشیده و واکشیده می‌شود و مقاومت آن در برابر نیروها در تمامی جهات یکسان نیست. چوب به لحاظ ساختار ویژه، مانند کلیه مواد آلی می‌تواند به آسانی تحت تاثیر عوامل مختلف و مخرب بیوتیک و آبیوتیک، تخریب گردد. (ویلیکینسون، ۱۳۸۶: ۱۰-۱۴)

امروزه با استفاده از فناوری روز می‌توان معایب چوب را بر طرف و آن را اصلاح کرد. از جمله ویژگی‌هایی که با استفاده از فناوری نانو افزایش می‌یابد، پایداری در برابر رطوبت، پرتو فرابنفش، فساد میکروبی و انواع ویژگی‌های ظاهری از قبیل سختی و مقاومت در برابر آتش است. امکان‌های جدید برای غلبه بر ویژگی‌هایی از چوب که موجب نامرغوبی آن می‌شود عبارتند از: نفوذپذیری در برابر رطوبت، پوسیدگی میکروبی، پوسیدگی در اثر دما، انواع جدیدی از چسب‌ها و روکش‌های سطحی با مقاومت افزایش یافته برای شرایط متفاوت رطوبتی و آب و هوایی، با استفاده از فناوری نانو ساخته شده‌است. چوب و کامپوزیت‌های چوبی، به ویژه در مصارف بیرونی، اغلب در معرض تهاجمات باکتریایی مانند لکه‌های آبی، کپک‌ها و قارچ‌های نابود کننده چوب قرار دارند. جلوگیری از تماس باکتری‌ها با سطح چوب می‌تواند روش مناسبی برای به حداقل رساندن تکثیر کلونی‌های میکروبی و یا تشکیل کپک در چوب باشد. اصلاح سطح چوب با استفاده از نانو ذرات سیلیکا، تکثیر باکتری‌ها و کلونی‌های قارچ‌ها را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد.

امروزه فناوری‌های نوین و نوظهور نوید بخش روش‌های درمانی و حفاظتی کارآمد و موثر در مرمت آثار تاریخی هستند. ویژگی بارز این فناوری‌ها وابستگی آنها به علم روز

است و کاربری آنها در حوزه‌های مختلف، از جمله حفاظت از میراث فرهنگی، به خلاقیت و وسعت دانش و توانایی متخصصان این حوزه منوط است. از جمله این فناوری‌ها، نانو فناوری است که توانایی بدست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانو متری (ملکولی) و بهره‌برداری از خواص و پدیده‌های این دست از مواد، ابزارها و سیستم‌های نوین است. امروزه چشم‌انداز روشنی برای استفاده از قابلیت‌های این فناوری در حوزه حفاظت از میراث فرهنگی وجود دارد" (عطاری، ۱۳۸۷: ۲۰).

نانو تکنولوژی

نانونتکنولوژی عنوانی است که برای اولین بار توسط دکتر اریک درکسلر در سال ۱۹۸۶ در کتاب موتورهای آفرینش به کار برده شد. نانونتکنولوژی به مجموعه اقدام‌هایی اطلاق می‌گردد که با آن می‌توان تا با شناخت دقیق ماهیت مواد، ساختار و خواص آنها، به دقت کنترل شگفت‌آوری دست یافت. مقیاس نانو به مقیاس اتم‌ها و مولکول‌ها نزدیک است، پس می‌توان گفت نانو تکنولوژی عبارت است از فناوری در سطوح اتم‌ها، مولکول‌ها، و ابر مولکول‌ها در محدوده یک تا ۱۰۰ نانومتر (سلیمی، ۱۳۸۷).

مشخص نیست برای اولین بار چه زمانی از مواد نانو ساینز استفاده شده است. مشهور است که در قرن چهارم میلادی شیشه سازان رومی، شیشه‌هایی حاوی فلزات نانو ساینز می‌ساختند. یک محصول مصنوع از این دوره، جام لیکورگوس است که در موزه بریتانیا نگهداری می‌شود. این جام که صحنه مرگ پادشاه لیکورگوس را در بردارد، از شیشه‌های آهکی کربنات سدیم ساخته شده و حاوی نانو ذرات طلا و نقره است. وقتی که منبع نور داخل این جام قرار گیرد، رنگ جام از سبز به قرمز پر رنگ تغییر می‌کند. تنوع فوق العاده رنگ‌های زیبا در پنجره‌های کلیساهای قرون وسطی، بدلیل وجود نانو ذرات فلزی در این شیشه‌ها بوده است (پی پول و دیگران، ۱۳۸۵: ۶-۲۶).

تلالو سرخ و طلائی کاشی‌های زرین فام ایرانی نیز به دلیل پی‌بردن به خواص برخی مواد در مقیاس نانومتری و استفاده هوشیارانه از آن در تزئینات کاشی بوده است. اخیراً ثابت شده که تلالو طلائی در کاشی‌های زرین فام، به دلیل استفاده از نانو ذرات نقره و تلالو سرخ، مربوط به نانو ذرات مس در لعاب کاشی است، که سرانجام سبب پیدایش اثرات کروماتیکی مختلف در این سفال‌ها می‌شده است (کریمی، ۱۳۸۶: ۳۲).

در فرآیند ارائه یک پیشنهاد درمانی، هدف، پیدا کردن

سلولز می‌شود. با این همه، مکانیسم‌های اصلی تجزیه را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم کرد: واکنش هیدرولیز، واکنش اکسیداسیون، واکنش اتصال عرضی، که هیدرولیز کاتالیز شده با عوامل اسیدی مهم‌ترین عامل تجزیه سلولز است. نتیجه حاصل از واکنش‌های ذکر شده، شکسته شدن و تجزیه زنجیرهای سلولزی و سرانجام دپلیمریزاسیون سلولز است که کاهش مقاومت فیزیکی الیاف را می‌توان به آن نسبت داد (دهقانی، ۱۳۸۷).

اسیدزدایی

اسیدزدایی به عنوان یک عمل مرمتی - حفاظتی و به معنای بالا بردن pH و زدودن حالت اسیدی و نیز مقاوم کردن شیء ضعیف شده در برابر عوامل مخرب است. "اسید، کاتالیزور تخریب هیدرولیزی مولکول‌های پلیمر سلولز است که طول زنجیر آن را کاهش می‌دهد. حتی یک شکست کوچک زنجیر برای هر مولکول سبب کاهش قابل توجه خواص فیزیکی می‌شود. قلیاهای ضعیف غلظت اسید و میزان واکنش‌های هیدرولیز اسیدی را کاهش می‌دهند" (Kohler, 2008). "درمان قلیایی سلولز سبب جلوگیری از کاهش درجه پلیمریزاسیون و بهبود اتصال‌های عرضی می‌شود" (Toth et al, 2003: 513-515). باید دقت کرد که در پروسه اسید زدایی نباید از قلیاهای قوی و یا از مدت زمان طولانی جهت اسیدزدایی استفاده کرد، زیرا "اسید زدایی قوی می‌تواند به خاطر شکستن حلقه گلوکز بدون آب در زنجیره سلولز، فرآیند تخریب را سرعت بخشد" (Bicchieri et al, 2006: 1186-1192). ساختمان کریستالی سلولز با قلیاهای قوی تخریب می‌شود که طی آن، ماده قلیایی سبب واکنش‌دهی شده و ساختمان سلولز را به طور غیر قابل بازگشتی تخریب می‌کند.

آزمایش‌ها

برای بررسی تاثیر عوامل قلیایی در اندازه نانو، در چوب‌های خشک تاریخی، تاثیر روش اسید زدایی غیر آبی، دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و منیزیم با یکدیگر، و نیز با روش‌های معمول اسید زدایی غیر آبی آمونیاک و هیدروکسید باریم مقایسه شد. در اینجا از هیدروکسیدهای قلیایی فلزی استفاده شد زیرا هیدروکسیدهای قلیایی فلزی سبب افزایش چگالی، افزایش پایداری در برابر عوامل مخرب شیمیایی، افزایش مقاومت کششی، استحکام بیشتر، صاف و هموار شدن الیاف سلولزی می‌شوند.

و استفاده موثر از مواد هماهنگ با مواد اولیه شیء یا بنای درمان شده است، چرا که برگشت پذیری درمان به تنهایی کافی نیست، بلکه موادی که در فرآیند درمان مورد استفاده قرار می‌گیرند باید با مواد سازنده هماهنگی داشته باشند و خود، چه در فرآیند استفاده و درمان اثر و چه در زمانی که به اقتضای نیاز اثر، باید زدوده شود، موجب ایجاد آسیب نشود. رمز حیات، قابلیت باز درمانی است. بنابر این استفاده از روشهایی با چنین خصوصیتی در تداوم حیات یک اثر تاریخی و هنری همواره لازم است.

از آنجا که هر اثر تاریخی و هنری، منحصر به فرد شمرده می‌شود، راه حل‌های درمان و حفاظت از آن نیز مخصوص به خود آن است و لزوماً قابل تعمیم به مواد دیگر نیست. پس داشتن یک متدولوژی روشن برای شناخت مشکلات اثر و ارزیابی قابلیت گزینه‌های موجود برای درمان آن، و نیز فراهم کردن شرایطی که در آن بتوان سرعت مکانیسم تخریب طبیعی و غیر قابل اجتناب اثر را که سرانجام موجب نابودی مواد سازنده آن می‌شود کند کرد، بهترین اقدام ممکن است (عطاری، ۱۳۸۷: ۲۰).

سلولز و چگونگی تخریب آن

چوب به عنوان ماده خام آلی ناهمگن، از عناصر اصلی کربن، اکسیژن، نیتروژن و ترکیبات سفیده‌ای تشکیل شده است. از این عناصر اصلی، اتصالات شیمیایی با ترکیبات مختلف تولید می‌شود که ترکیبات اصلی و جانبی چوب را تشکیل می‌دهند. از ترکیبات اصلی می‌توان هولو سلولز و لیگنین، و از ترکیبات جانبی می‌توان چربی، روغن، موم، صمغ، نشاسته، قند، مواد معدنی، تانن و رنگ و نیز آلکالوئید را نام برد (عنایتی، ۱۳۸۵: ۱۶-۱۵). هولو سلولزها در واقع شامل سلولز و پلی اوز هستند (عنایتی، ۱۳۸۵: ۱۷). سلولز فراوان‌ترین ماده آلی در سطح زمین است که در تمام گیاهان خشکی و به صورت فیبری وجود دارد. مقدار سلولز در چوب نرمال تقریباً ثابت است، 2 ± 42 درصد (اف سو، ۱۳۸۶: ۸۲). گذشت زمان سبب تغییر در ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی الیاف سلولزی می‌شود که عموماً "کهنگی طبیعی"^۲ نامیده می‌شود.

فرآیند کهنه شدن، همان تجزیه و تخریب سلولز در طول زمان است. علل این تجزیه و تخریب که ناشی از فرآیند بازیابی الیاف سلولز و یا ناشی از محیط است، متعدد بوده و عبارت است از: دما، نور، رطوبت، آلودگی‌های محیطی، زیست مخرب‌ها، ناخالصی‌ها، مواد اضافی و غیره. هر یک از این عوامل ذکر شده به گونه‌ای سبب تجزیه و تخریب

برای اسیدزدایی از شیوه‌های مختلف می‌توان استفاده کرد که در اینجا شیوه غوطه‌وری با مدت زمان ۳ روز مورد آزمایش قرار گرفت.

۱. آماده‌سازی نمونه‌ها

"پیش‌بینی زندگی واقعی از روی نتایج آزمایشگاهی کار آسانی نیست و افزون بر این، باید در نظر داشت که این گونه آزمایش‌ها در سامانه‌های کاملاً بسته‌ای انجام می‌شود که صرفاً تحت تاثیر یک یا دو عامل است. این شکاف بزرگ بین دانش و دنیای واقعی، تاثیراتی مهم بر جای گذاشته است. معمولاً دانشمند باید بین نمونه‌های دنیای واقعی و نمونه‌های استاندارد آزمایشگاهی یکی را برگزیند. نتایجی که از گروه اول به دست می‌آید بندرت تکرار پذیر است، اما دسته دوم نتایج تکرارپذیری در اختیار می‌گذارد که به راحتی نمی‌توان آن را به اشیای نگاهداشتی تکرار نشدنی واقعی نسبت داد" (میونز ویناس، ۱۳۸۸).

در گام اول باید نمونه آزمایشی تهیه و آماده‌سازی شود، که برای آن، نمونه از چوب مورد نظر تهیه و به طور مصنوعی پیر سازی، و سپس مواد مختلف روی آن آزموده و مقایسه می‌شود. برای اینکه نتیجه بهتری به دست‌آید، از یک تکه نمونه چوب قدیمی مطالعاتی استفاده شد که بر اساس نظر کارشناسان، از روی شواهد فن شناسی اثر، مربوط به اوایل قرن دهم هجری بود آزمایش گونه‌شناسی انجام، و نوع چوب چنار تشخیص داده شد. بر روی این تکه چوب "طبق یک روش استاندارد" (Gindle et al, 2002: 3209). تست اندازه گیری pH انجام شد. pH بدست آمده حدود ۳/۹۸ بود که این رقم نشان‌دهنده یک میزان اسیدیته بالا برای این نمونه بود. برای انجام آزمون‌ها قطعه چوب قدیمی اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها با اندازه‌های مساوی برش خورد و قطعات نمونه آماده شدند.

۲. سنتز نانو ذرات هیدروکسید کلسیم

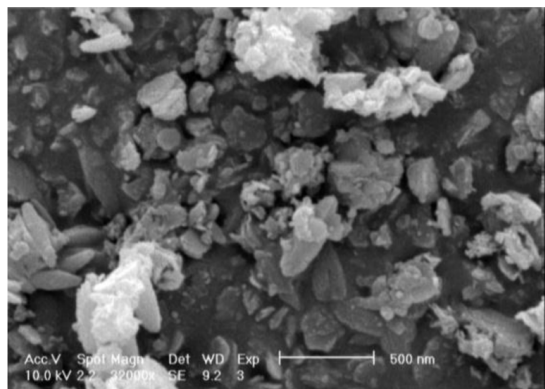
برای سنتز نانو ذرات هیدروکسید کلسیم از روش پلی ال^۳ استفاده شد، بدین ترتیب که ابتدا پودر H_2O_2 .CaCl₂ در اتیلن گلیکول در دمای ۹۰ °C حل شد. سپس محلول آبی NaOH به عنوان عامل رسوب دهنده تهیه شد. ابتدا محلول H_2O_2 .CaCl₂ و اتیلن گلیکول در بالن ته صافی ریخته، روی هیتر همزن قرار داده، در حین حرارت توسط مگنت به شدت هم‌زده شد. زمانی که دمای محلول به حدود ۹۰ درجه سلیسیوس رسید، محلول آبی NaOH با دمای ۰ °C

۸ درجه سلیسیوس به صورت قطره قطره به آن افزوده شد. در طول واکنش، اکسیژن محیط توسط گاز ازت حذف می‌شد، طی واکنش سعی شد دما از ۹۰ درجه سلیسیوس پایین تر نیاید، زیرا دمای واکنش یکی از عوامل مهم تاثیر گذار بر روی اندازه، خواص و ویژگی‌های نانو ذرات است. پس از پایان واکنش، محصول واکنش ۵ دقیقه در دمای ۹۰ درجه به شدت به هم‌زده، یا در واقع ۵ دقیقه پیر سازی شد. عواملی مانند دمای واکنش، غلظت واکنش‌گرها، نسبت مولار، اندازه قطرات، فاصله زمانی بین قطرات و زمان پیر سازی بر روی اندازه، شکل و خواص نانو ذرات بسیار موثر هستند.

پس از ته نشین شدن محصول واکنش، محلول رویی دور ریخته، و رسوب باقیمانده، در پنج نوبت با آب مقطر شسته و سانتریفوژ شد تا محصولات فرعی و اتیلن گلیکول آن جدا شود. پس از آن رسوب حاصله در دستگاه اولتراسونیک لخته زدایی شد و سپس رسوب به دست آمده به مدت ۶ ساعت در آون در دمای ۱۲۰ °C قرار گرفت (Salvadori et al, 2001: 2371).



تصویر ۱. نانو ذرات سنتز شده (نگارنده)



تصویر ۲. تصویر SEM نانو ذرات $Ca(OH)_2$ (با بزرگنمایی ۳۲۰۰۰ برابر، مشخصات دستگاه SEM: philips XL2۰، نوع: FE-SEM، محل آزمایش: اصفهان)



نانومواد (دیسپرسیون الکلی نانو هیدروکسید کلسیم و منیزیم) مقایسه شدند. همزمان محلول‌های ماکرو (هیدروکسید کلسیم و هیدروکسید منیزیم) نیز با آنها مقایسه شد در این پروژه اسیدزدایی به روش غوطه‌وری انجام شد.

۵. آزمون اسیدزدایی

محلول‌های ساخته شده که pH آنها بین ۱۰/۶ تا ۱۱ بود (pH محلول هیدروکسید منیزیم بالاتر از ۱۰/۶ نمی‌رود) بر روی نمونه چوب‌های آزمون به کار برده شدند. در این آزمون از روش غوطه‌وری به دو صورت انجام شد، به این ترتیب که یک نمونه بصورت کامل در محلول اسیدزداد غوطه‌ور، و از نمونه دیگر چوب، فقط قسمت ابتدایی آن (۱/۳ ابتدایی نمونه چوب) در محلول قرار داده شد.

در این مقایسه ۶ محلول با pH بین ۱۰/۶ تا ۱۱ انتخاب شدند (محلول آمونیاک - متانول، محلول هیدروکسید باریم - متانول، محلول آبی هیدروکسید کلسیم، محلول آبی هیدروکسید منیزیم، دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید منیزیم). سپس نمونه‌ها در این مواد به مدت ۳ روز (Giorgi et al, 2006) به دو شیوه غوطه‌وری کامل و غوطه‌وری ۱/۳ ارتفاع، قرار داده شدند. برای مقایسه میزان نفوذ این مواد و تغییر pH در عمق‌های مختلف، نمونه‌ها از وسط برش داده شدند و در فضاهای: سطح تا ۱ میلی متری زیر سطح - ۱ تا ۳ میلی متری زیر سطح - ۴ تا ۶ میلی متری زیر سطح - ۷ تا ۹ میلی متری زیر سطح - ۹ تا ۱۱ میلی متری زیر سطح - ۱۵ تا ۱۶ میلی متری زیر سطح و بیشتر از ۱۶ میلی متری زیر سطح با pH متر دیجیتالی pH سنجی شد، که نتایج آن در جدول‌های زیر آمده است. برای اینکه میزان عمق نفوذ بهتر تشخیص داده شود، ۳ نمونه انتخاب، و از فضاهای مختلف زیر سطح آنها تصویر SEM گرفته شد:

بعد از خشک شدن رسوب حاصله، برای تشخیص اندازه ذرات رسوب، از آن تصویر SEM گرفته شد، که در آن ذرات بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر دیده شدند (که تصویر SEM آن با بزرگنمایی ۳۲۰۰۰ برابر در ذیل آمده است).

۳. تهیه نانو ذرات هیدروکسید منیزیم

نانو ذرات هیدروکسید منیزیم برای آزمایش، به صورت پودر از شرکت سیگما آلد ریچ امریکا خریداری شد. مشخصات پودر نانو هیدروکسید منیزیم عبارت است از: CASBO9 - 42 - 8Mg(OH)2 ; FW58.33 mp350c; d2,36 Nanopowder; <100 nm 99.9% metalsbasis Product of USA

۴. محلول‌های اسیدزدا

موادی که قرار بود نسبت به یکدیگر مقایسه شوند عبارت بودند از: آمونیاک - هیدروکسید باریم - هیدروکسید کلسیم - هیدروکسید منیزیم - نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و نانو ذرات هیدروکسید منیزیم، که محلول‌های آنها ساخته شد. برای اسیدزدایی چوب، نمی‌توان از قلیاهایی با pH بالا استفاده کرد. زیرا "قلیاهای با pH > ۱۲ سبب تخریب شدید الیاف سلولزی می‌شوند" (www.cmu.edu/acrc/alkaline - damag. html).

در ساخت محلول‌ها وجه اشتراک بین آنها، pH تقریباً یکسان آنها در نظر گرفته شد.

عموماً هیدروکسید باریم و آمونیاک به صورت محلول‌های غیرآبی، مانند آمونیاک - متانول و هیدروکسید باریم - متانول استفاده می‌شوند. در این آزمون محلول‌های غیرآبی اسیدزدای معمول (آمونیاک و هیدروکسید باریم) با

جدول ۱. محلول آمونیاک - متانول

روش	سطح تا ۱ میلی‌متر pH	۱ تا ۳ میلی‌متر pH	۳ تا ۶ میلی‌متر pH	۶ تا ۹ میلی‌متر pH	۹ تا ۱۱ میلی‌متر pH	۱۱ تا ۱۳ میلی‌متر pH	بیش از ۱۵ میلی‌متر pH
غوطه‌وری کامل	۷/۹۰	۷/۲۰	۶/۰۷	۵/۴۸	۴/۷۳	۴/۱۰	۳/۹۸
غوطه‌وری ۱/۳	۷/۸۷	۷/۱۷	۵/۶۴	۵/۲۰	۴/۳۶	۴/۰۳	۳/۹۸

جدول ۲. محلول باریم - متانول

روش	سطح تا ۱ میلیتر pH	۳ تا ۱ میلیتر pH	۴ تا ۶ میلیتر pH	۷ تا ۹ میلیتر pH	۹ تا ۱۳ میلیتر pH	۱۵ تا ۱۶ میلیتر pH	بیش از ۱۵ میلیتر pH
غوطه وری کامل	۷ / ۸۹	۷ / ۳۲	۶ / ۶۴	۶ / ۴۷	۵ / ۳۱	۴ / ۱۰	۳ / ۹۸
غوطه وری ۱/۳	۷ / ۹۲	۷ / ۵۰	۶ / ۸۹	۶ / ۰۷	۵ / ۱۵	۴ / ۰۱	۳ / ۹۸

جدول ۳. محلول آبی هیدروکسید کلسیم

روش	سطح تا ۱ میلیتر pH	۳ تا ۱ میلیتر pH	۴ تا ۶ میلیتر pH	۷ تا ۹ میلیتر pH	۹ تا ۱۳ میلیتر pH	۱۵ تا ۱۶ میلیتر pH	بیش از ۱۵ میلیتر pH
غوطه وری کامل	۷ / ۲۶	۶ / ۹۷	۵ / ۲۴	۵ / ۱۴	۴ / ۸۱	۴ / ۰۴	۳ / ۹۸
غوطه وری ۱/۳	۷ / ۱۸	۶ / ۸۲	۵ / ۰۹	۴ / ۳۴	۴ / ۱۹	۳ / ۹۸	۳ / ۹۸

جدول ۴. محلول آبی هیدروکسید منیزیم

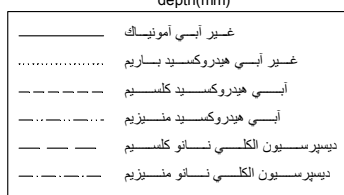
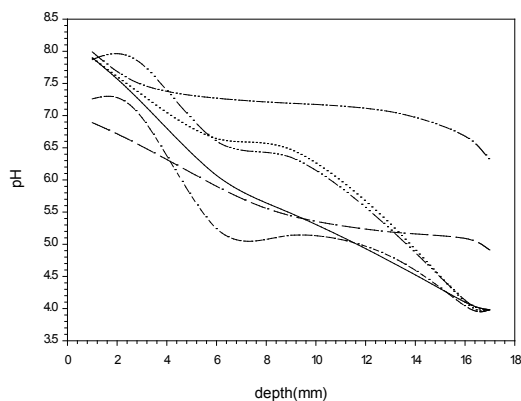
روش	سطح تا ۱ میلیتر pH	۳ تا ۱ میلیتر pH	۴ تا ۶ میلیتر pH	۷ تا ۹ میلیتر pH	۹ تا ۱۳ میلیتر pH	۱۵ تا ۱۶ میلیتر pH	بیش از ۱۵ میلیتر pH
غوطه وری کامل	۷ / ۸۷	۷ / ۸۰	۶ / ۶۰	۶ / ۳۵	۵ / ۲۳	۴ / ۱۳	۳ / ۹۸
غوطه وری ۱/۳	۷ / ۸۰	۷ / ۶۵	۶ / ۴۱	۵ / ۹۷	۵	۴	۳ / ۹۸

جدول ۵. دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم

روش	سطح تا ۱ میلیتر pH	۳ تا ۱ میلیتر pH	۴ تا ۶ میلیتر pH	۷ تا ۹ میلیتر pH	۹ تا ۱۳ میلیتر pH	۱۵ تا ۱۶ میلیتر pH	بیش از ۱۵ میلیتر pH
غوطه وری کامل	۶ / ۸۹	۶ / ۵۲	۵ / ۹۰	۵ / ۴۴	۵ / ۱۹	۵ / ۰۹	۴ / ۹۱
غوطه وری ۱/۳	۶ / ۹۳	۶ / ۴۹	۵ / ۴۵	۵ / ۲۹	۵	۴ / ۸۷	۴ / ۳۰

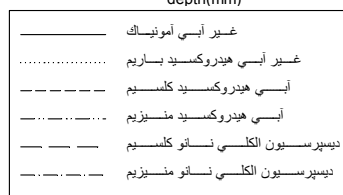
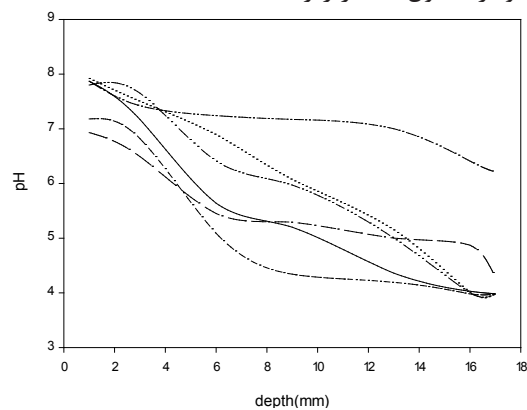
جدول ۶. دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید منیزیم

روش	سطح تا ۱ میلیتر pH	۳ تا ۱ میلیتر pH	۴ تا ۶ میلیتر pH	۷ تا ۹ میلیتر pH	۹ تا ۱۳ میلیتر pH	۱۵ تا ۱۶ میلیتر pH	بیش از ۱۵ میلیتر pH
غوطه وری کامل	۷ / ۹۹	۷ / ۴۸	۷ / ۲۷	۷ / ۱۹	۷ / ۰۶	۶ / ۶۸	۶ / ۳۱
غوطه وری ۱/۳	۷ / ۸۷	۷ / ۴۲	۷ / ۲۴	۷ / ۱۷	۷	۶ / ۴۱	۶ / ۲۱



نمودار ۲. مقایسه روش غوطه وری کامل در همه مواد

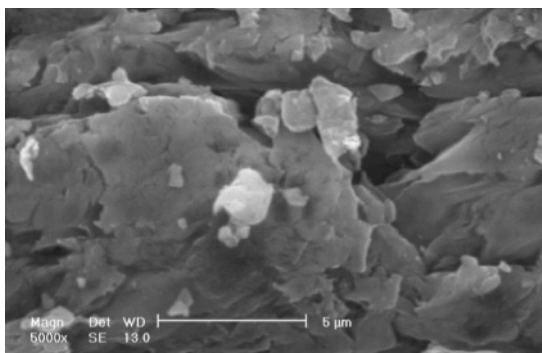
نمودار جداول بالا در زیر آمده است:



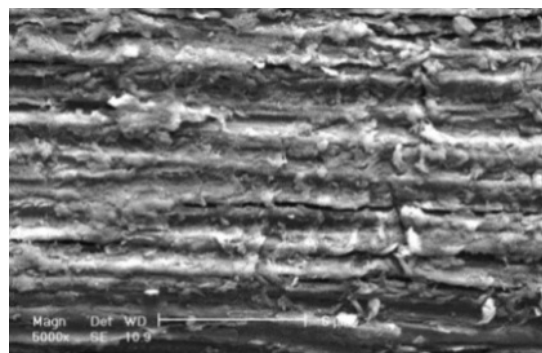
نمودار ۱. مقایسه روش غوطه وری ۱/۳ در همه مواد

نمونه C ← نمونه اسید زدایی شده با دیسپرسیون الکلی
نانو ذرات هیدروکسید کلسیم
نمونه D ← نمونه اسید زدایی شده با دیسپرسیون الکلی
نانو ذرات هیدروکسید منیزیم

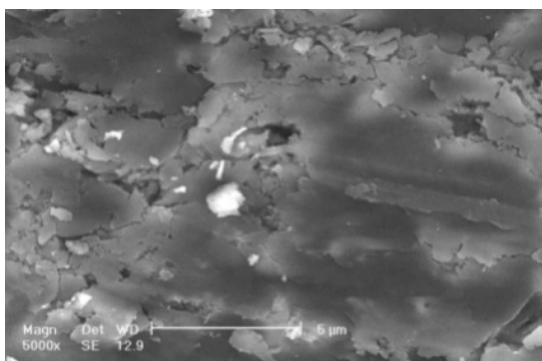
نمونه A ← نمونه شاهد
نمونه B ← نمونه اسید زدایی شده با محلول هیدروکسید
باریم - متانول



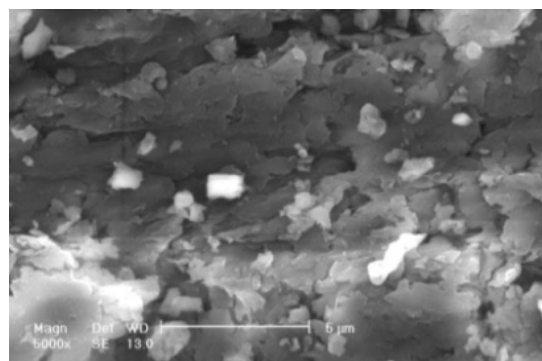
نمونه B ۱



نمونه A ۱

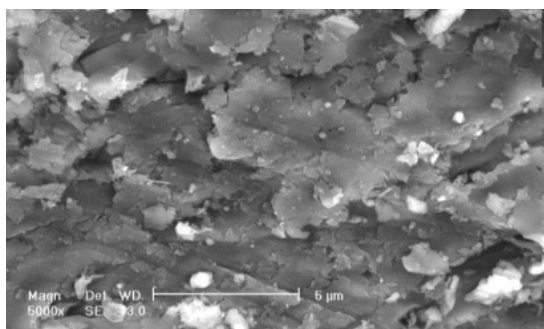


نمونه D ۱

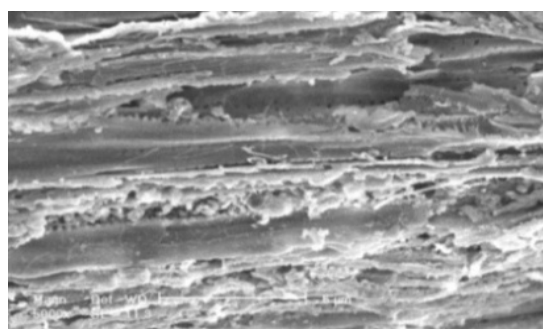


نمونه C ۱

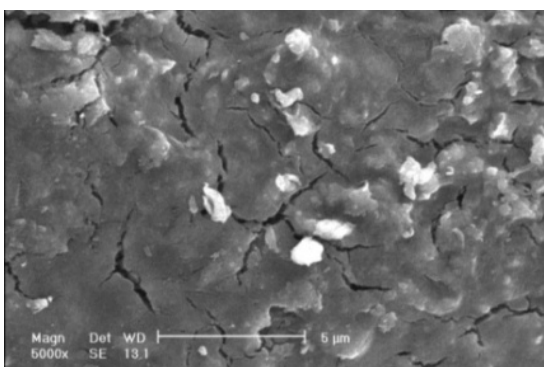
تصویر ۳. تصویر SEM نمونه ها از ۲ میلیمتری زیر سطح (با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، مشخصات دستگاه SEM: philips XL20، نوع: FE-SEM، محل آزمایش: اصفهان)



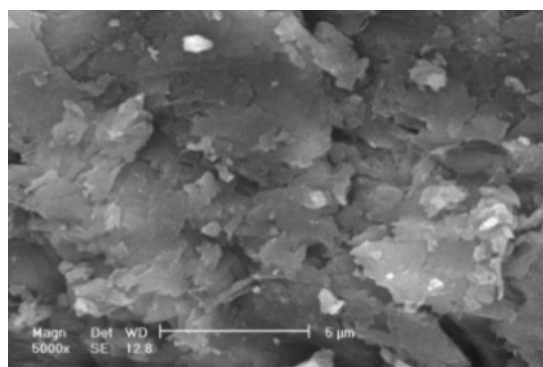
نمونه B۲



نمونه A۲

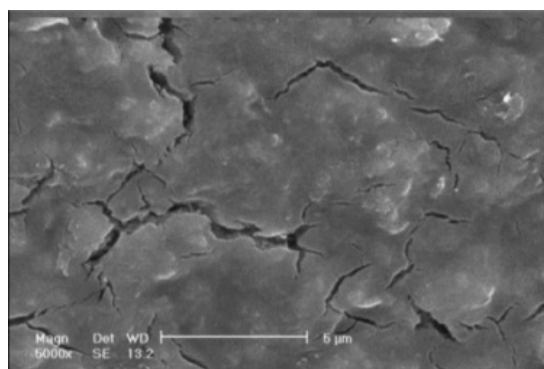


نمونه D۲

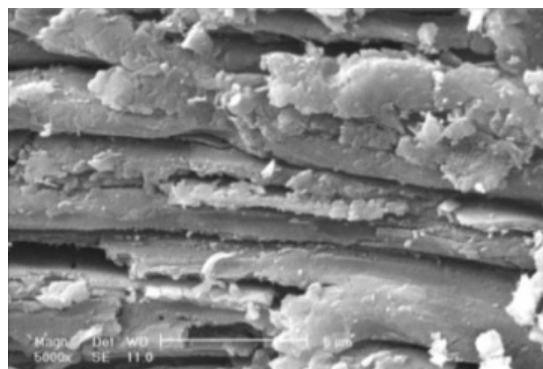


نمونه C۲

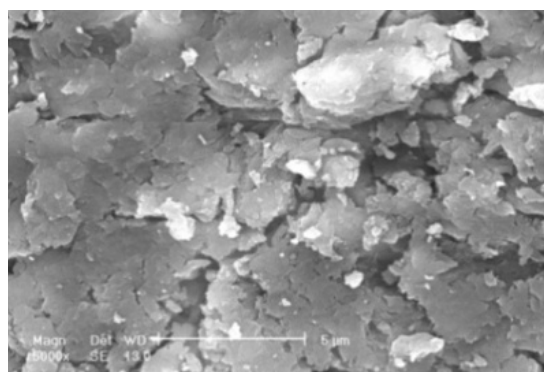
تصویر ۴. تصویر SEM نمونه‌ها از ۸ میلیمتری زیر سطح (با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، مشخصات دستگاه SEM: philips XL20، نوع: FE-SEM، محل آزمایش: اصفهان)



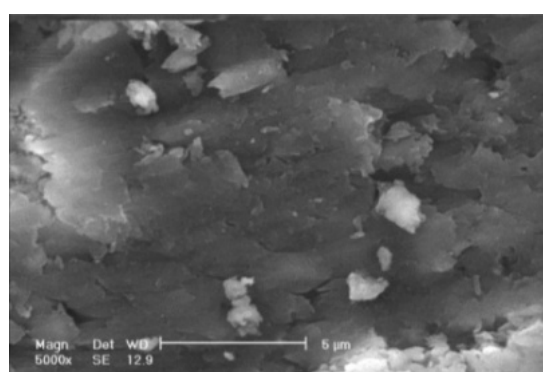
نمونه B۳



نمونه A۳

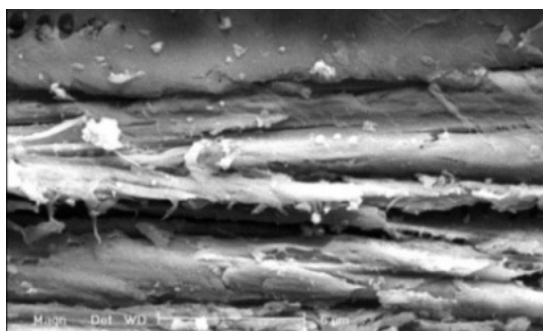


نمونه D۳

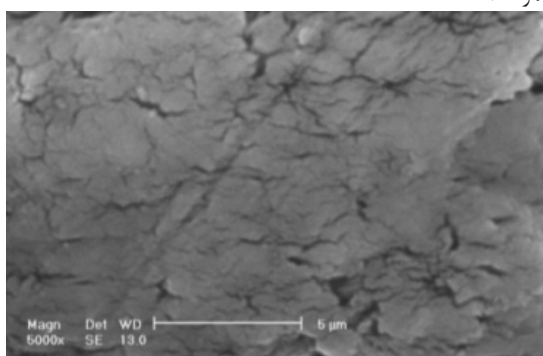


نمونه C۳

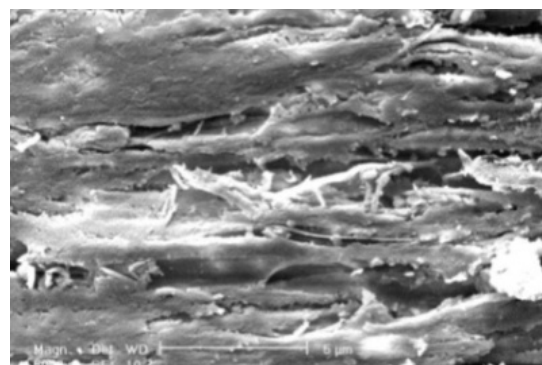
تصویر ۵. تصویر SEM از ۱۵ میلیمتری زیر سطح (با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، مشخصات دستگاه SEM: philips XL20، نوع: FE-SEM، محل آزمایش: اصفهان)



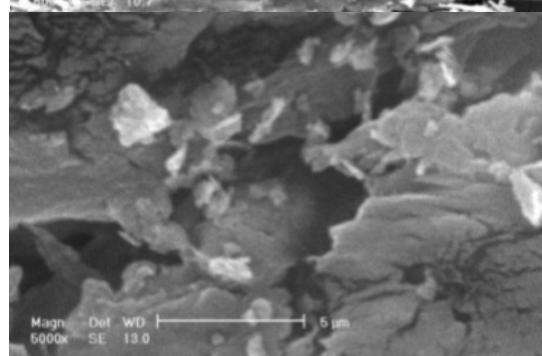
نمونه B۴



نمونه D۴



نمونه C۴



تصویر ۶. تصویر SEM از فضای پائین تر از ۱۵ میلیمتری (با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، مشخصات دستگاه SEM: philips XL20، نوع: FE-SEM، محل آزمایش: اصفهان)

نیز وجود دارد. برای تشخیص میزان استحکام بخشی نمونه‌ها، پس از پروسه اسیدزدایی و سپس پیرسازی حرارتی، از آنالیز دیفرانسیل ترموگراویمتریک استفاده شد.

۷. آماده سازی نمونه ها برای آنالیز

چهار نمونه چوب برای آنالیز انتخاب شد:

نمونه شاهد (نمونه A)، نمونه اسید زدایی شده با محلول هیدروکسید باریم - متانول (نمونه B)، نمونه های چوب اسید زدایی شده با استفاده نانو ذرات هیدروکسید کلسیم (نمونه C) و نانو ذرات هیدروکسید منیزیم (نمونه D) انتخاب شدند. نمونه ها پس از اینکه ۳ روز در مواد اسید زدا غوطه‌ور بودند با آب مقطر شسته شدند. نمونه ها پس از خشک شدن پیرسازی شدند.

۸. پیر سازی نمونه ها

برای تشخیص میزان سودمندی و درجه تاثیر درمان اسید زدایی بر روی چهار نمونه گفته شده، پیر سازی حرارتی انجام شد (گرچه تغییر و تبدیل دقیق در پیر سازی مصنوعی با مدت پیر شدن واقعی متفاوت است). پیر سازی با مدت زمان ۱۲۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلیسیوس و رطوبت نسبی ۷۸٪ انجام شد (Giorgi et al, 2002: 8198 - 88203).

از این نمونه ها در فضاهای ۲ میلیمتری زیر سطح، ۸ میلیمتری زیر سطح، ۱۵ میلیمتری زیر سطح و فضای پایین تر از ۱۵ میلی متری (حدود ۱۸ میلی متری) زیر سطح تصویر SEM گرفته شد.

۶. آنالیز حرارتی^۴ (DTGA)

"دمای پیرولیز^۵ سلولز یک پارامتر مهم در فرآیند تخریب است و با اسیدینه چوب نسبت دارد. کاهش دمای پیرولیز سلولز در حال تخریب با کاهش درجه پلیمری آن مربوط می شود" (عطاری، ۱۳۸۷: ۲۰-۱۴).

"آنالیز دیفرانسیل ترموگراویمتریک (DTGA) یک روش خوب و مطمئن برای توصیف مواد آلی نامتجانس است. مطالعه تخریب حرارتی چوب یک ابزار مهم اطلاعاتی مفید برای تشخیص وضعیت سلولز قبل و بعد از درمان اسید زدایی است. دمای بالا در رخدادهای حرارتی گواهی بر وضعیت بهتر فیزیکی و شیمیایی در حفاظت سلولز، همی سلولز و لیگنین چوب است" (Giorgi et al, 2006: 569).

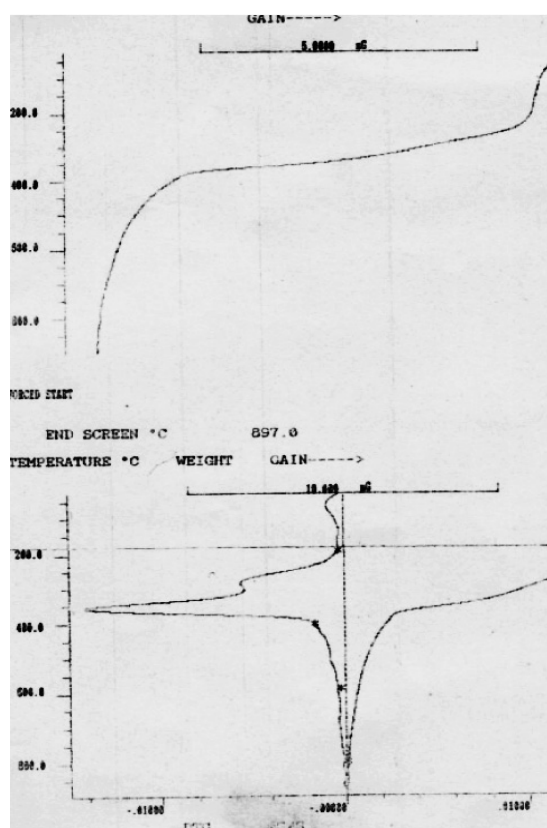
"براساس مقالات، در دامنه حرارتی ۱۶۰ °C تا ۳۹۰ °C در ساختار بزرگ مولکولی چوب تخریب اتفاق می افتد." (Soares et al 1995: 275) از آنجا که در پروسه اسید زدایی، عوامل تخریبی کاهش پیدا می کند، احتمال استحکام بخشی

۹. آنالیز حرارتی نمونه‌ها

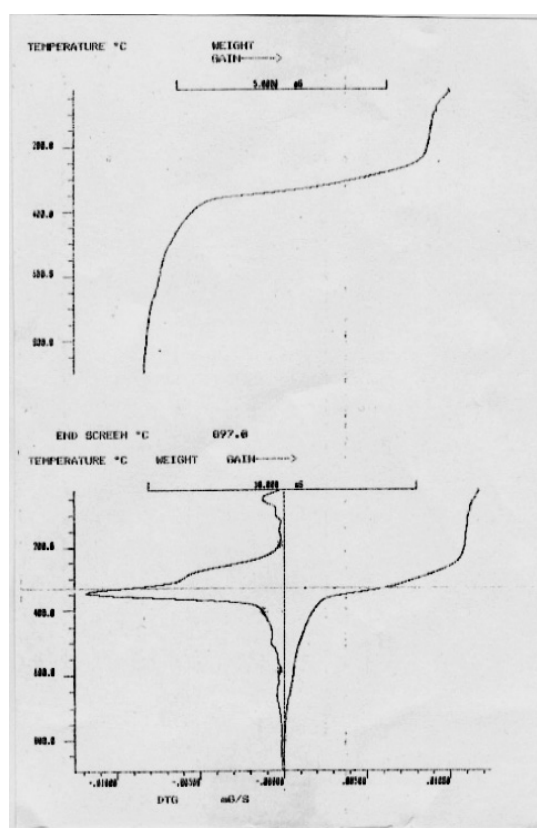
منحنی‌های ترموگراویمتریک (DTG) نمونه‌ها، در حالت غیر هم دمایی پویا با استفاده از دستگاه TA4000 system TG50 ثبت شد.

شرایط آزمایشگاهی

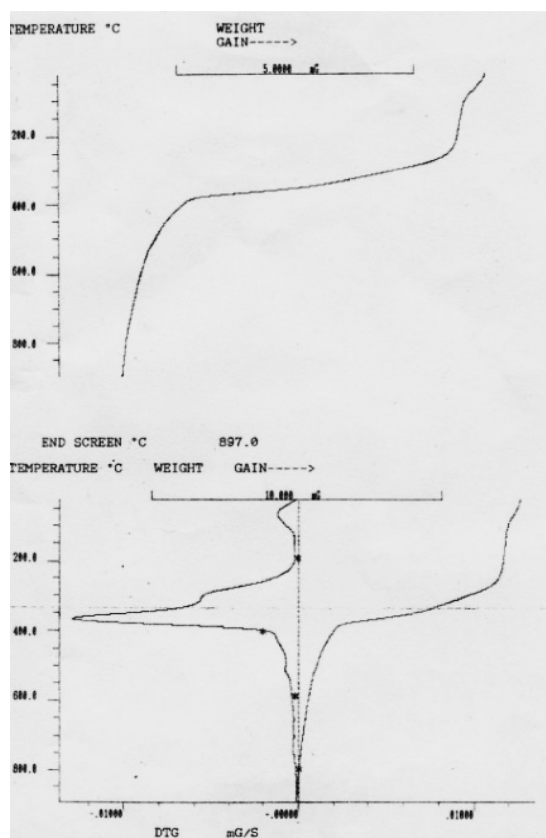
"رنج حرارتی از 21°C (دمای محیط) تا 900°C ، وزن نمونه $2 - 5\text{ mg}$ ، میزان حرارت 10°C/min ، جریان N_2 100 ml/min ، تخریب اسیدی، توسط مکانیسم هیدرولیز به سرعت صورت می‌گیرد و پلیمر سلولز به اولیگومر با وزن مولکولی کمتر تبدیل می‌شود. تجزیه حرارتی در این ترکیب نیاز به انرژی کمتری دارد و به همین دلیل پیرولیز حرارتی مقدار کمتری تغییرات را نشان می‌دهد" (Giorgi et al, 2006: 568-569). آنالیز حرارتی برای تعیین میزان موثر بودن اسیدزدایی چوب پس از درمان با نانو ذرات قلیائی انجام شد. نمودار آنالیز حرارتی هر یک از نمونه‌ها در زیر دیده می‌شود:



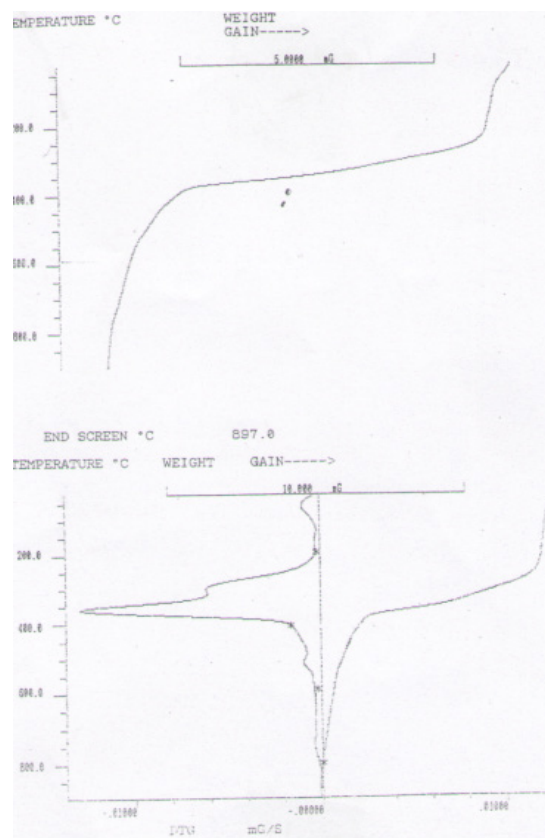
تصویر ۸. نمودار DTG نمونه درمان شده با محلول هیدروکسید باریم که نمونه یک پیک پیرولیز در دمای 354.3°C دارد (با یک اختلاف دمای $8/6^{\circ}\text{C}$ (ΔT) نسبت به نمونه شاهد)



تصویر ۹. نمودار DTG نمونه شاهد که پیک پیرولیز سلولز در 345.7°C رخ می‌دهد.



تصویر ۱۰. نمودار DTG نمونه درمان شده با نانو ذرات هیدروکسید منیزیم. پیک پیرولیز سلولز در ۳۴۷/۳ رخ می‌دهد (با یک اختلاف دمای 20°C + نسبت به نمونه شاهد).



تصویر ۹. نمودار DTG نمونه درمان شده با نانو ذرات هیدروکسید کلسیم. پیک پیرولیز سلولز در دمای ۳۵۸/۷ رخ می‌دهد (با یک اختلاف دمای 13°C + نسبت به نمونه شاهد).

داد که استفاده از نانو ذرات برای اسیدزدایی توانسته است به خوبی نمونه‌ها را در برابر روند فساد چوب ناشی از تخریب اسیدی حفظ کند.

داده‌های خلاصه شده DTG (ماکزیمم درجه حرارت، Tmax، مربوط به پیرولیز سلولز) در نمونه چوب‌های درمان شده با هیدروکسید باریوم-متانول، نانو ذرات هیدروکسید کلسیم، نانو ذرات هیدروکسید منیزیم و نمونه شاهد (قطعه چوب قدیمی مطالعاتی قبل از درمان اسیدزدایی) در زیر آمده است. این ارقام بین $345/7^{\circ}\text{C}$ تا $367/3^{\circ}\text{C}$ هستند، که اختلاف دمای پیرولیز سلولز و میزان کاهش تخریب سلولز را در میان نمونه‌های درمان شده نشان می‌دهد.

میزان دمای پیرولیز در نمونه B بالاتر از نمونه A و در نمونه C بالاتر از نمونه B و در نمونه D بالاتر از نمونه C است. با توجه به نمودارهای آنالیز، نتیجه می‌شود که پس از کاربرد مواد اسید زدا، استحکام چوب بالا می‌رود و نمونه‌های درمان شده با دیسپرسیون الکلی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و منیزیم رفتار دمایی بهتری را نشان می‌دهند.

در مقایسه با نمونه شاهد (نمونه A)، در ۲ میلی‌متری زیر سطح کاملاً با مواد پوشیده شده‌اند و خلل و فرج بافت چوب پر شده است. پس می‌توان نتیجه گرفت که در هر سه نمونه در ناحیه ۲ میلی‌متری زیر سطح اسیدزدایی به خوبی انجام شده است.

تصاویر SEM از فضای ۸ میلی‌متری زیر سطح بیانگر این است که هر سه نمونه در این فضا با مواد اسیدزدا پوشیده شده‌اند و در این ناحیه اسیدزدایی به خوبی در سه نمونه انجام شده است.

در فضای ۱۵ میلی‌متری زیر سطح نیز پوشاندگی در هر ۳ نمونه وجود دارد و خلل و فرج با مواد پر شده است، اما در نمونه B₃ ذرات سفید رنگ که می‌توان گفت نشان‌دهنده ذخیره قلیایی است، وجود ندارد.

تصاویر SEM فضای پایین‌تر از ۱۵ میلی‌متری نشان دهنده این است که در این ناحیه در نمونه C₄ و D₄ همچنان پوشاندگی وجود دارد، اما در نمونه B₄ مواد اسید زدا به این ناحیه رسوخ نکرده‌اند و خلل و فرج پر نشده است.

پیرسازی تسریعی هیدروترمال بر روی نمونه‌ها نشان

جدول ۷. ماکزیمم درجه پیرولیز

نمونه	T _{MAX}
نمونه شاهد	345 / 7 °C
نمونه درمان شده با هیدروکسید باریم	354 / 3 °C
نمونه درمان شده با نانو هیدروکسید کلسیم	358 / 7 °C
نمونه درمان شده با نانو هیدروکسید منیزیم	367 / 3 °C

در آنالیز حرارتی، نمونه‌های اسیدزدایی شده با نانو ذرات هیدروکسید کلسیم و منیزیم دمای پیرولیز بالاتری را نشان دادند و این نشانگر استحکام بخشی بیشتر نمونه‌های اسید زدایی شده با نانو مواد در مقایسه با مواد دیگر است. نانو ذرات کلسیم و منیزیم به آسانی داخل ساختار چوب تا عمق زیر ۱-۲ سانتی متری نفوذ می‌کنند که این باعث بوجود آمدن ذخیره قلیایی در میان الیاف چوب می‌شود. به نظر می‌رسد نانو ذرات هیدروکسید منیزیم نسبت به نانو ذرات هیدروکسید کلسیم، عمق نفوذ بیشتری داشته و موثرتر هستند. این اختلاف، مربوط به یون مثبت فلزی (کاتیون) آنها و نیز اندازه ذرات می‌باشد. اندازه نانو ذرات منیزیم کوچکتر از اندازه نانو ذرات کلسیم است و این کوچکی اندازه، به نانو ذرات هیدروکسید منیزیم برای پیشروی بیشتر در خلل و فرج چوب کمک می‌کند. اندازه نانو ذرات بسیار کوچک است، سایز ذرات بدون تناقض، کوچکتر از "لومن" (حفرات سلولی) چوب هستند، که این خود هر گونه آسیب مکانیکی را ناممکن می‌کند.

نتیجه‌گیری

نتایج بالا آشکارا این حقیقت را تأیید می‌کند که درمان با نانو ذرات در اسیدزدایی، خنثی‌سازی بهتری را انجام می‌دهد، زیرا عمق نفوذ بیشتر و یکنواخت‌تری دارد، ذخیره قلیایی به جا می‌گذارد و از چوب در مقابل آسیب‌های آتی حفاظت می‌کند. نانو ذرات به حدی کوچک هستند که درون خلل و فرج ساختمان چوب نفوذ می‌کنند، سلولز را اسیدزدایی می‌نمایند و مازاد نانو ذرات از لحاظ استوکیومتری تبدیل به فرم کربنات می‌شوند؛ یعنی با دی اکسید کربن یک بافر قلیایی (MgCO_3 یا CaCO_3) تشکیل می‌دهند و یک ذخیره قلیایی در چوب باقی می‌گذارند که نتیجه آن، تضمین مصونیت تقریباً دراز مدت برای چوب است. مزیت اصلی استفاده از ذرات کوچک، نفوذ ژرف و همگن درون خلل و فرج ساختار چوب، و نیز کسب یک ذخیره قلیایی بیشتر با عمق نفوذ بیشتر توزیع شده درون نمونه‌ها است.

روش اسیدزدایی با نانو ذرات بسیار آسان است و نتایج خوب و قابل اعتمادی دارد و به نظر می‌آید یکی از بهترین روش‌های خنثی‌سازی باشد و احتمالاً درمان با نانو ذرات یکی از بهترین روش‌های اسیدزدایی چوب در مقایسه با روش‌هایی که تاکنون مورد استفاده قرار گرفته است.

پی‌نوشت

- 1 – Marineborers
- 2 - Natural aging
- 3 – Polyol
- 4 - Differential Thermo Gravimetric Analysis

۵ - تغییر شیمیایی حرارتی (آتشکافت)

6 - Lumen

- ۱ - پی پول، چارلز، جی اون، فرانک، (۱۳۸۵)، مقدمه ای بر نانو تکنولوژی، مترجمان: فرحبخش، ایمان، نعیمی، امین، انتشارات دانشگاه تبریز.
- ۲ - دهقانی، زهرا، (۱۳۸۷)، نقش نانو فناوری در حفظ آثار تاریخی با تاکید بر اسید زدایی کاغذ، پایان نامه، دانشگاه هنر اصفهان.
- ۳ - سلیمی، حسن، (۱۳۸۷)، بانک اطلاعات مرکز تحقیقات نانو فناوری شهید چمران.
- ۴ - عنایتی، علی اکبر، (۱۳۸۵)، فیزیک چوب، انتشارات دانشگاه تهران.
- ۵ - عطاری، مهشید، (۱۳۸۷)، دو فصلنامه مرمت و پژوهش، شماره چهارم، ۲۰.
- ۶ - کریمی، نعیمه، (۱۳۸۶)، اصفهان غبار تالابو زرین فام را می زید، دستها و نقشها، دوره جدید شماره یک، ۳۲.
- ۷ - میونز ویناس، سالوادور، (۱۳۸۸)، نگره نگاهداشت معاصر، مترجمان: فرهنگ مظفر، فاطمه مهدی زاده، حمید فرهنگ بروجنی، انتشارات گلدسته.
- ۸ - اف سو، جان، (۱۳۸۶)، فرایند انتقال سیال در چوب، مترجمان: ابراهیمی، قنبر و ایزدیار، سهیلا، انتشارات دانشگاه تهران.
- ۹ - ویلکینسون، ژاگ، (۱۳۸۶)، حفاظت صنعتی چوب، مترجمان: پارسا پژوه، داوود، فائزی پور، مهدی، تقی یاره، حمید رضا، انتشارات دانشگاه تهران.
- 10- Bicchieri, M., Sodo, A., Piantanida, G.A, (2006), *Analysis of degraded papers by non-destructive spectroscopic techniques*, Journal of Raman spectroscopy, Vol. 37, pp: 1186 – 1192.
- 11- Gindl, M., Tschegg, S., (2002): *Significance of the Acidity of Wood to the Surface Free Energy Components of Different Wood Species*. Langmuir, Vol. 18(8), pp: 3209-3212.
- 12- Giorgi, R., Dei, L., (2002), *Nanotechnologies for conservation of cultural heritage: paper and canvas deacidification*, Langmuir, Vol. 18(21), pp: 8198-88203.
- 13- Giorgi, R., Chelazzi, D., Baglioni, P., (2006), *Conservation of Acid Waterlogged Shipwrecks: nanotechnologies for de- acidification*, Wiley – vch.
- 14- <http://www.cmu.edu/acrc/alkaline.damage.html> (3/11/1387).
- 15- Kohler, H., (2008), *permanence research in the United State*. <http://cool.conservation-us.org/byauth/roggia/barrow/chap07>.
- 16- Soares S, Camino, G., Levchik, S., (1995), *Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper*, Polym. Degrad Stab, Vol. 49, p: 275.
- 17- Salvadori, B., Dei, L., (2001), *Synthesis of Ca(OH)₂ Nanoparticles from Diols*, Langmuir, Vol. 17, p: 2371.
- 18- Toth, T., Borsa, J., Takacs, E., (2003), *Effect of preswelling on radiation degradation of cotton cellulose*, Radiat. phys. chem., Vol. 67, pp: 513 – 515.



Utilizing the Nanoparticles of Calcium Hydroxide and Magnesium Hydroxide for De-acidification of Dry Historic Wooden Objects: Immersion Method

Masomeh Didari* Hamid Farahmand Borojeni** Abbas Abed Esfahani***

Abstract

Having a great cultural background and a splendid civilization., Iran has significant wooden objects among its so many valuable conservation objects. Wood is unstable substance, so it must be kept under conservational situations. Acidifying is one of common defects of wooden artifacts. Utilizing the nanoparticles of Calcium Hydroxide and Magnesium Hydroxide in relevance to Conservation basics and ethics, for managing an up to date efficient restoration method is the main goal of this research.

Wooden samples taken from a historic piece of wood (dated about 10 A.H. /17A.C.) had a 3/98 pH. These uniform pieces were immersed in separate solutions of Calcium Hydroxide and Magnesium Hydroxide for an exact time under controlled situations. The results showed that nanoparticles of Magnesium Hydroxide are more efficient, because they have better identical penetration and adequate alkaline residue, and the cured wood can be more stable in future.

Keywords: Wood, Conservation, De-acidification, Nano-Particles, Cellulose, Calcium Hydroxide, Magnesium Hydroxide

* MA in Conservation of Historic and Cultural Artefacts, Art University of Isfahan.

** PhD Student in Conservation, Lecturer, Art University of Isfahan.

*** PhD Student in Conservation, Lecturer, Islamic Azad University, Khorasgan Branch.