

اثر پیش‌ماده سنتز نانوذرات اکسیدروی به روش هیدروترمال بر ساختار و خواص فیزیکی چوب صنوبر

الهام حاتم‌زاده^۱، مریم قربانی^{۲*} و پوریا بی‌پروا^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم و منابع طبیعی ساری

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیکی: ghorbani_mary@yahoo.com

۳- استادیار، گروه علوم پایه، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳ تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۴

چکیده

در این پژوهش اثر پیش‌ماده‌های قلیایی سود و آمونیاک به‌عنوان معرف نهشت نانوذرات اکسیدروی به روش هیدروترمال در بافت چوب صنوبر (*Populus deltoides*) بر خواص فیزیکی فرآورده حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های آزمون فیزیکی بر اساس استاندارد ASTM-D4446-05 به ابعاد $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ تهیه و در سه سطح شاهد، پیش‌ماده نمکی کلریدروی/سود و پیش‌ماده نمکی کلریدروی/آمونیاک در غلظت ثابت ۰/۰۵ مولار و $\text{pH}=10$ گروه‌بندی شدند. نمونه‌های آزمونی در سیلندر آزمایشگاهی، به روش خلأ- فشار با پیش‌ماده نمکی اشباع شد و بعد به‌منظور تنظیم pH، آمونیاک و سود اضافه گردید. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تغییر در نوع پیش‌ماده نهشت، سبب ایجاد دو ساختار مختلف از نانوذرات اکسیدروی شد. ماندگاری نانو اکسیدروی سنتز شده، تغییرات دانسیته، جذب آب، واکنش‌دهی و اثر ضد واکنش‌دهی نمونه‌ها پس از سنتز اندازه‌گیری شد. ماندگاری در سطح پیش‌ماده کلریدروی با تنظیم‌کننده اسیدیته آمونیاک و سود به ترتیب ۴/۴۳ و $1/71 \text{ kg/m}^3$ گزارش شد. جذب آب سطوح تیمار در ساعات اولیه غوطه‌وری، افزایش و بعد کاهش یافت. کمترین میزان واکنش‌دهی و جذب آب و بالاترین اثر ضد واکنش‌دهی در سطح حاوی کلریدروی با تنظیم‌کننده اسیدیته آمونیاک مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: پیش‌ماده کلریدروی، نانو اکسیدروی، فرایند هیدروترمال، خواص فیزیکی، صنوبر.

مقدمه

نانو ساختارها، به علت خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد، توجه بسیاری از دانشمندان و محققان را به خود جلب کرده‌اند. با استفاده از فناوری نانو می‌توان پایداری در برابر رطوبت، پرتو فرابنفش، تخریب زیستی، مقاومت در برابر آتش را بهبود بخشید. Clausen (۲۰۰۷) گزارش کرد که نانوذرات نقره، روی و مس با توزیع

یکنواخت حفاظت چوب‌های سخت اشباع را میسر ساخت. مطالعه نحوه توزیع نانوذرات در چوب نشان داد که تثبیت نانو از طریق رسوب در حفره‌های سلولی و لایه سوم دیواره ثانویه سلول چوب رخ می‌دهد (Matsunaga et al., 2007). Hochmannova و Vytrasova (۲۰۰۹) در بررسی اثرات ضد میکروبی نانو اکسیدروی در فرمول‌بندی رنگ‌های فضاهای داخلی دریافتند که نانو اکسیدروی دارای کارایی

مکانیکی و زیستی برخی گونه‌های چوبی اثبات شده است، اما تاکنون تحقیقی پیرامون امکان سنتز نانوذرات در ساختار چوب و اثر آن بر ویژگی‌های چوب صنوبر (*Populus deltoids*) انجام نشده است. در تحقیقات گذشته نانوذرات با استفاده از روش‌های فیزیکی در بافت چوب جای می‌گرفت؛ اما مسئله قابل تأمل، تمایل به کلوخه‌ای شدن نانوساختارها و لزوم استفاده از پایدارکننده‌های درشت‌مولکول برای ممانعت از آن است که هر دو حالت به کاهش نفوذ منتهی خواهد شد. همچنین سائز کوچک نانوذرات، مشکلات بهداشتی را برای کارگران تیمارگر به همراه خواهد داشت. در این پژوهش اثر پیش‌ماده‌های قلیایی سود و آمونیاک به‌عنوان معرف نهشت نانو ذرات اکسیدروی به روش هیدروترمال در بافت چوب صنوبر (*Populous deltoides*) بر خواص فیزیکی فراورده حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

کلریدروی^۱، هیدروکسیدسديم^۲ و آمونیاک^۳ محصول شرکت Merck استفاده شدند.

تهیه نمونه‌های آزمونی

نمونه‌های آزمونی از چوب گونه صنوبر (*Populous deltoides*) که راست‌تار و فاقد هرگونه معایب رشد بودند، تهیه شد. برای رسیدن به رطوبت تعادل محیط، گرده‌بینه‌ها به الوار تبدیل و حدود یک ماه در محیط کارگاه قرار گرفتند. سپس الوارها برای تعیین خواص فیزیکی و اندازه‌گیری وزن مخصوص بر اساس استاندارد ASTM-D4446-05 به ابعاد $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ تبدیل شدند. نمونه‌ها در آون تحت دمای 103 ± 2 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. وزن خشک نمونه‌ها با ترازویی با دقت 0.001 گرم و ابعاد توسط کولیس با دقت 0.1 میلی‌متر اندازه‌گیری شدند.

ضدمیکروبی در برابر طیف وسیعی از باکتری‌ها و قارچ‌ها بود. Kartal و همکاران (۲۰۰۹) در ارزیابی مقاومت در برابر تخریب قارچی و موربانه زیرزمینی در چوب کاج زرد جنوبی تیمار شده با نانوذرات مس، روی و بور اظهار داشتند که نانوذرات در مقایسه با اکسیدهای فلزی مقاومت بالاتری ایجاد کردند. Tazakor Rezaei و همکاران (۲۰۱۰) از نانوذرات نقره برای افزایش دوام طبیعی چوب صنوبر دلتوئیدس استفاده کردند. Shah و همکاران (۲۰۱۰)، در بررسی اثر نانوذرات مس و آهن بر تولید آنزیم‌های مخرب لیگنوسولولزی در قارچ پوسیدگی سفید اظهار داشتند که نانوذرات اثر منفی معنی‌داری بر تولید آنزیم‌های مخرب سلولزی داشتند. Sahin و Mantanis (۲۰۱۱) با مطالعه روی اثر نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم ترکیب شده با نانو-اکسیدروی بر تغییرات ابعاد چوب راش دریافتند که ثبات ابعاد نمونه‌های تیمار شده بهبود یافت. Moradi و همکاران (۲۰۱۳) دریافتند که نانو نقره موجب افزایش مقاومت زیستی چوب صنوبر شد. Hossienzadeh و همکاران (۲۰۱۴) در ارزیابی عملکرد نانوذرات کلئیدی سیلیس حاصل از سبوس برنج بر ثبات ابعاد و جذب آب چوب صنوبر اظهار داشتند که این تیمار به افزایش جذب آب و کاهش واکنش‌دهی انجامید.

سنتز نانو ساختارها به روش‌های مختلفی از جمله تبخیر حرارتی، رسوب بخار شیمیایی، فرایندهای شیمی‌تر، رسوب-دهی، هیدروترمال، سولوترمال و ... انجام می‌شود (Fan & Lu, 2005; Wang, 2004; Yi et al., 2005; Seo et al., 2007). یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات اکسیدروی، روش هیدروترمال است که به صورت تک-مرحله‌ای بدون هرگونه فرایند اضافی نظیر کلسینه کردن و آسیا کاری، با خلوص بالا، بدون آلودگی، با هزینه کم و توزیع یکنواخت ذره قابل انجام است. علاوه بر آن، روش هیدروترمال به دلیل دمای واکنش پایین در آب تحت شرایط کنترل شده، روش دوستدار محیط‌زیست نیز است (Ramimoghdam et al., 2012).

اثر مثبت استفاده از نانوذرات اکسیدروی بر خواص فیزیکی،

1- ZnCl₂

2- NaOH

3- NH₄

آماده‌سازی پیش‌ماده‌های نمکی

سطوح اصلاح به ۳ گروه شاهد، پیش‌ماده نمکی کلریدروی/آمونیاک و کلریدروی/سود تقسیم گردید. در ابتدا محلول ۰/۰۵ مولار از نمک کلریدروی در آب مقطر در دمای محیط تهیه شد. برای تنظیم اسیدیته در $\text{pH}=10$ ، مقدار هیدروکسیدسدیم و آمونیاک لازم در پیش‌آزمون تعیین شد و پس از ورود پیش‌ماده نمکی به ساختار چوب اضافه گردید.

اشباع نمونه‌ها

نمونه‌ها با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار نمک کلریدروی به روش خلأ- فشار در سیلندر آزمایشگاهی اشباع شدند. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ ۰/۷ بار قرار گرفتند. در ادامه پس از افزودن محلول، به مدت یک ساعت فشار ۱۰ بار اعمال گردید. پس از اتمام این مرحله، ماده تنظیم‌کننده اسیدیته (آمونیاک و یا سود)، وارد مخزن شده و مجدداً فشار ۱۰ بار به مدت یک ساعت وارد شد. با حذف فشار و به منظور سنتز نانوذرات به روش هیدروترمال، دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه اعمال گردید. در پایان، نمونه‌ها از سیلندر خارج و در آون تحت دمای 2 ± 103 درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. به منظور تعیین دانسیته و ماندگاری، نمونه‌ها مجدداً توزین و ابعاد آنها اندازه‌گیری شد.

حضور نانو در ساختار چوب

تأیید حضور نانوذرات در نمونه‌های چوبی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) ساخت شرکت TSCAN کشور جمهوری چک مدل MIRA3 دانشگاه کردستان انجام گردید. با نشاندن لایه نازکی از طلا بر سطوح نمونه‌های غیرهادی، هدایت الکتریکی ایجاد شد و با دفع الکترون‌های سطحی، وضوح تصاویر بهبود یافت.

آزمون فیزیکی

در آزمون فیزیکی تغییرات دانسیته، ماندگاری نانوآکسید- روی، تخلخل، جذب آب، تغییر ابعاد و اثر ضدواکسیدگی (ASE) در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. طبق استاندارد، پس از تعیین وزن و حجم خشک، نمونه‌ها در آب غوطه‌ور و در بازه‌های زمانی مختلف، با اندازه‌گیری وزن و ابعاد، جذب آب، تغییرات ابعاد، اثر ضدواکسیدگی نمونه‌ها محاسبه شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. گروه‌بندی میانگین‌ها نیز با آزمون چند دامنه‌ای دانکن انجام گردید.

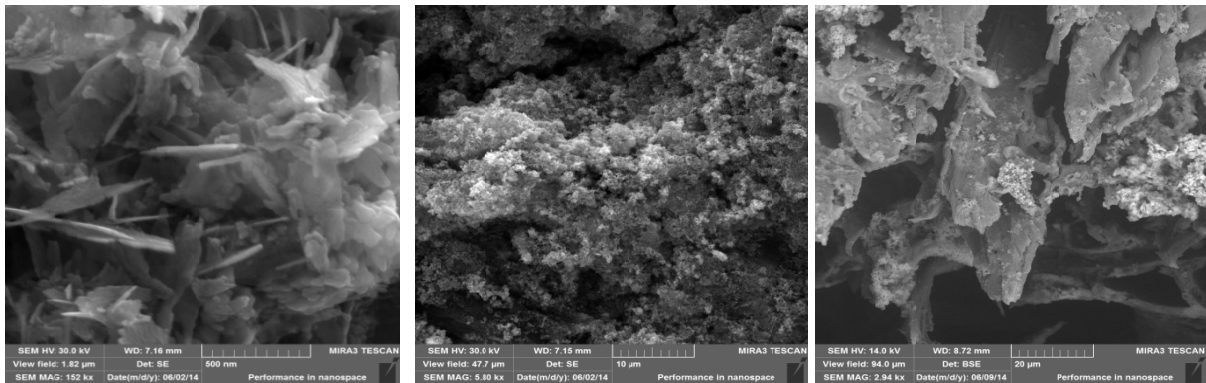
نتایج

الکترونی روبشی

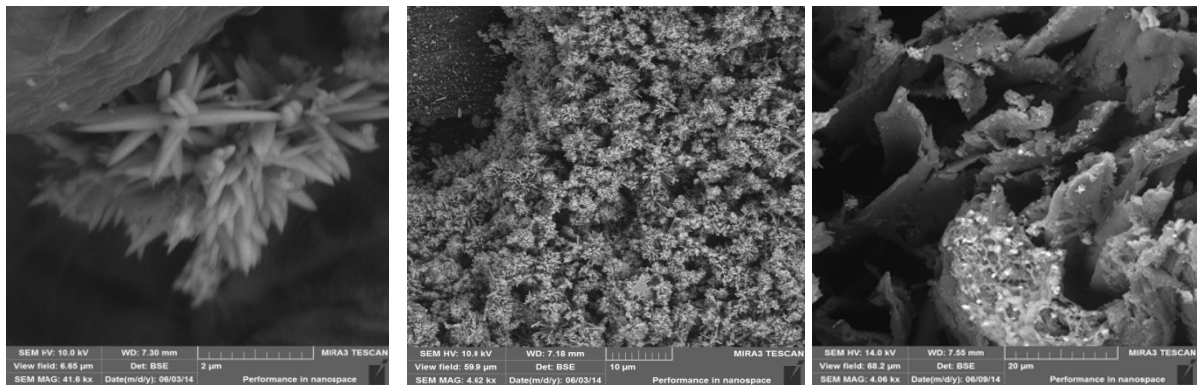
بررسی مورفولوژی داخلی ساختار چوب با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. شکل ۱ و ۲ تشکیل نانوذرات در ساختار چوب در سطوح مختلف تیمار با دو پیش‌ماده نهشت متفاوت را نشان می‌دهد که حضور نانو در ساختار داخلی چوب را تأیید می‌کند. با تغییر نوع ماده تنظیم‌کننده pH ، شکل نانوی تشکیل شده از حالت گل در سطح حاوی آمونیاک به صفحه‌ای در سطح حاوی سود تغییر یافت.

ماندگاری، تغییرات دانسیته و تخلخل

بر اساس نتایج، بین نمونه‌های شاهد و تیمار شده در سطح اعتماد ۹۹ درصد تفاوت معنی‌داری مشاهده شد. با توجه به جدول ۱، بیشترین ماندگاری نانوآکسیدروی در سطح کلریدروی و آمونیاک kg/m^3 ۴/۴۳ اندازه‌گیری شد. دانسیته خشک نمونه چوب از gr/cm^3 ۰/۳۴ در سطح شاهد به ۰/۳۶ و gr/cm^3 ۰/۳۵ به ترتیب مربوط به سطح کلریدروی/آمونیاک و کلرید روی/سود افزایش یافت. البته در سطح کلریدروی و آمونیاک بالاترین ماندگاری و کمترین تخلخل اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانواکسیدروی سنتز شده، سطح کلریدروی و سود با بزرگنمایی مختلف



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانواکسیدروی سنتز شده، سطح کلریدروی و آمونیاک با بزرگنمایی مختلف

جدول ۱- میانگین دانسیته، ماندگاری و فضای خالی سطوح مختلف تیمار

فضای خالی (%)	ماندگاری (Kg/m ³)	دانسیته (g/cm ³)	آزمون سطح تیمار
۷۷/۵۲	-	۰/۳۴	شاهد
۷۵/۹۴	۴/۴۳	۰/۳۶	کلریدروی/آمونیاک
۷۶/۹۷	۱/۷۱	۰/۳۵	کلریدروی/سود

جذب آب و واکنشیدگی حجمی

رابطه بین واکنشیدگی حجمی و جذب آب نمونه‌های تیمار شده و شاهد در شکل ۳ طی غوطه‌وری در آب نشان داده شده است. بر اساس مقایسه میانگین‌ها، بین سطوح شاهد و تیمار شده اختلاف معنی‌داری وجود دارد. با سنتز درون‌بافتی نانوذرات، جذب آب در ساعات اولیه غوطه-

وری، افزایش و با طولانی‌شدن بازه غوطه‌وری، کاهش یافت. در کل زمان غوطه‌وری، واکنشیدگی حجمی سطوح تیمار کمتر از شاهد بود. در طولانی‌ترین زمان غوطه‌وری، هریک از سطوح کلریدروی/آمونیاک و کلریدروی/سود به ترتیب ۲۱/۶۱ و ۱۰/۰۱ درصد کاهش واکنشیدگی و ۱۷/۲۲ و ۸/۷۲ درصد کاهش جذب آب نسبت به سطح

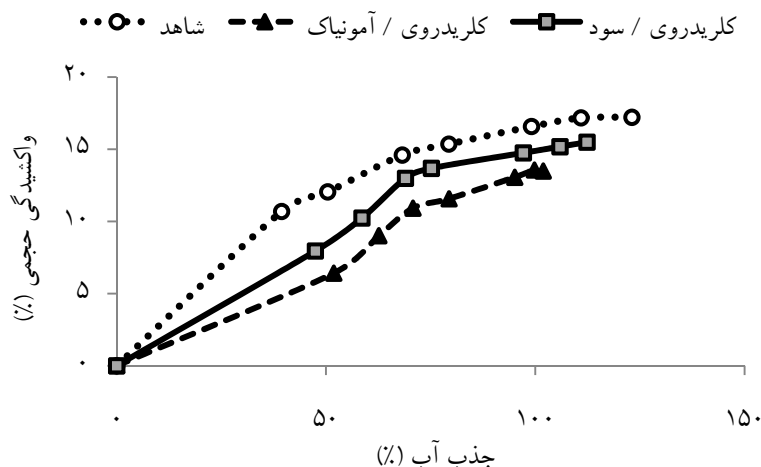
نسبت به سطح حاوی نانوذرات واکشیدگی حجمی و جذب آب بالاتری داشت و کمترین واکشیدگی و جذب آب در سطح کلریدروی و آمونیاک مشاهده شد.

شاهد داشتند. در یک جذب آب معین، واکشیدگی حجمی نمونه‌های تیمار شده نسبت به شاهد کمتر بود. این موضوع نمایانگر این است که سطح شاهد در مدت زمان یکسان،

جدول ۲- انحراف معیار و گروه‌بندی دانکن سطوح مختلف تیمار

		زمان غوطه‌وری (h)						
		۷۲	۴۸	۲۴	۱۲	۶	۲	۱
کلریدروی/سود	WA ¹	b (۴/۸۲)	ab (۱/۵۸)	a (۵/۱۴)	a (۳/۲۹)	a (۰/۱۹)	b (۱/۰۸)	b (۱/۷۰)
	VS ²	b (۰/۴۸)	b (۰/۳۳)	b (۰/۵۵)	a (۰/۹۵)	b (۰/۸۶)	b (۰/۸۶)	b (۰/۶۶)
کلریدروی/آمونیاک	WA	c (۵/۵۸)	b (۴/۹۲)	a (۵/۸۵)	a (۴/۶۹)	a (۵/۵۰)	a (۲/۱۹)	a (۲/۰۶)
	VS	c (۱/۱۷)	b (۱/۱۴)	c (۱/۱۳)	b (۱/۰۲)	c (۰/۲۲)	b (۰/۹۴)	c (۰/۶۳)
شاهد	WA	a (۲/۹۷)	a (۲/۰۰)	a (۳/۱۲)	a (۲/۱۶)	a (۱/۵۴)	c (۲/۴۷)	c (۲/۶۴)
	VS	a (۰/۶۰)	a (۰/۷۵)	a (۰/۱۲)	a (۱/۰۷)	a (۰/۱۵)	a (۰/۷۲)	a (۰/۶۸)

اعداد درون پرانتز معرف انحراف معیار است و حروف انگلیسی معرف گروه‌بندی دانکن است.



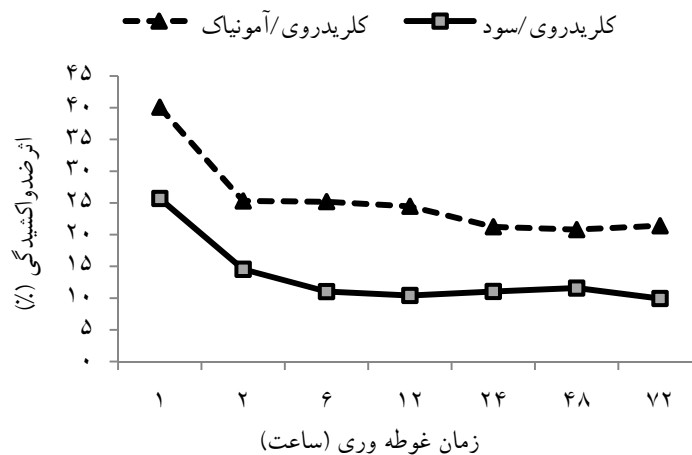
شکل ۳- اثر سطوح مختلف معرف بر جذب آب و واکشیدگی طی آزمون غوطه‌وری طولانی مدت

1- water absorption
2- swelling

اثر ضدواکسیدگی

در شکل ۴ اثر ضدواکسیدگی سطوح تیمار نشان داده شده است. بر اساس مقایسه میانگین‌ها بین سطوح تیمار اختلاف معنی‌داری مشاهده شد. میانگین اثر ضدواکسیدگی

مربوط به سطح کلریدروی و آمونیاک بالاتر از سطح کلریدروی و سود گزارش گردید. در پایان بازه غوطه‌وری، این اثر در سطح کلریدروی و آمونیاک ۱۱۵/۲۳ درصد نسبت به سطح کلریدروی و سود بهبود یافت.



شکل ۴- اثر ضدواکسیدگی سطوح تیمار طی آزمون غوطه‌وری طولانی مدت

بحث

نانوذرات اکسیدروی به دلیل برخورداری از ذرات بسیار ریز و در نتیجه سطح ویژه زیاد، کیفیت و کارایی بالاتری نسبت به اکسیدروی معمولی دارد. تاکنون پژوهش‌های زیادی به روش‌های مختلف و با شرایط متنوع برای تشکیل نانوذرات اکسیدروی انجام شده که در بیشتر موارد نیازمند دماهای بالا و فشارهای زیاد، یا تجهیزات پیچیده و گران‌قیمت و یا استفاده از مواد فعال در سطح و غیره است (Alias et al., 2010; Lee et al., 2012). در این پژوهش با استفاده از حداقل واکنشگرهای شیمیایی با دیدگاه در دسترس بودن و تجاری نمودن و تنها با روش هیدروترمال و متغیر نوع پیش‌ماده نهشت، نانوذرات اکسیدروی سنتز گردید. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تغییر در نوع پیش‌ماده نهشت، سبب ایجاد دو ساختار مختلف از نانوذرات اکسیدروی شده است.

مهمترین نکته در پژوهش انجام شده، همزمانی سنتز

نانوذرات و جاگیری در بافت چوب است که این روش برای اولین بار گزارش شده است. در تحقیقات گذشته تهیه نانوذرات آماده با استفاده از روش‌های فیزیکی در بافت چوب جای می‌گرفت؛ اما مسئله قابل تأمل این است که بیشتر نانوساختارها بعد از ساخته شدن به علت سطح فعال تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند که این امر باعث کاهش نفوذ ذرات در داخل بافت چوب می‌شود. همچنین در بیشتر روش‌های سنتز نانو از پایدارکننده‌های درشت‌مولکول برای ممانعت از به هم چسبیدن ذرات استفاده می‌شود که این مولکول‌ها با ساختن حائل اطراف ذرات، مانع از چسبیدن ذرات و کلوخه شدن آنها می‌شود (Zhang et al., 2009; Sharma et al., 2011). مولکول‌های پایدارکننده با داشتن ساختارهای درشت یا برهم‌کنش با ترکیبات چوب (سلولز، لیگنین، همی سلولز)، مانع از نفوذ مناسب نانوذرات به داخل بافت‌های درونی چوب می‌شود. در این تحقیق با ابداع شیوه‌ای جدید، نانوذرات اکسیدروی در بافت چوب به روش

هیدروکسیل کاهش می‌یابد (Homan *et al.*, 2000). همچنین با تشکیل درون‌بافتی نانوساختارها، قابلیت دسترسی آب به گروه‌های هیدروکسیل ساختار چوب کاهش و ثبات ابعاد بهبود می‌یابد. با کاهش گروه‌های هیدروکسیل، واکنشیدگی کاهش و ثبات ابعاد چوب بهبود می‌یابد.

با توجه به نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی، مقدار نانو ساختار، ثبات ابعاد و اثر ضدواکنشیدگی در تحقیق حاضر، سطح کلریدروی و آمونیاک به‌عنوان سطح پهنه سنتز نانوذرات اکسیدروی معرفی شد. اثر ضدواکنشیدگی در ساعات اولیه غوطه‌وری روند کاهش داشت که احتمالاً به علت خروج بخشی از نمک‌های روی در تخلخل‌های بزرگ‌تر است و پس از این زمان، روند افزایشی را در پیش گرفت.

منابع مورد استفاده

- Alias, S.S., Ismail, A.B. and Mohamad., A.A., 2010. Effect of Ph on ZnO Nanoparticle Properties Synthesized By Sol- Gel Centrifugation. *Journal of Alloys And Compounds*, 499: 231-237.
- Chen, R., and Li., 2006. Wood Preservative Containing Copper and Ammonium Compounds. *Chinese Patent 1883899*, 10 P.
- Clausen, C.A., 2007. *Nanotechnology: Implications for The Wood Preservation Industry*. Madison, Wisconsin 53726. Paper Prepared For The 38th Annual Meeting Jackson Lake Lodge. Wyoming USA, May: 20-24.
- Fan, Z., and J.G. Lu., 2005. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis And Properties, *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology* 5: 1561-1573.
- Ghorbani Kookandeh, M., Akhtari, M. and Taghiyari, H.R., 2013. Effect of Nano-Zinc Oxide on the Physical and Mechanical properties of Paulownia Wood (*Paulownia fortunei*). *Iran scientific association of wood & paper*, (1): 75-82.
- Hochmannova, L. and Vytrasova, J., 2009. Photocatalytic And Antimicrobial Effects of Interior Paints, *Progress In Organic Coatings*, 67: 1-5.
- Homan, W., Tjeerdsma, B., Beckers, E. and Joresen, A., 2000. In *Proceedings of Congress WCTE*, Whistler, Canada, CD-ROM, 35: 1-8.
- Hossienzadeh, S., Ghorbani, M. and Beparva, P., 2014. Effect Of Colloidal Silica Nanoparticles Produced From Rice Husk On Dimensional Stability and Water Absorption Of Poplar Wood (*Populus*

هیدروترمال سنتز شد که با استفاده از آنالیز ریزساختاری حضور آن در بافت چوب تأیید شد.

نتایج بررسی خواص فیزیکی نمونه‌های چوب صنوبر اشباع‌شده با نانو اکسیدروی نشان دادند که ماندگاری در سطح کلریدروی و آمونیاک بالاترین حضور نانو را نشان داده است. البته افزایش دانسیته چوب اصلاح شده، مؤید تشکیل نانوذرات در ساختار متخلخل چوب است.

در ساعات اولیه غوطه‌وری، جذب آب در نمونه‌های تیمار شده نسبت به شاهد افزایش یافت. البته آب‌دوستی نانوذرات تشکیل‌شده، خروج مواد استخراجی محلول در آب و آبشویی نانو اکسیدروی اضافی طی غوطه‌وری ممکن است باعث افزایش جذب آب شده باشد. در واقع، نانوذرات خاصیت جذب آب دارند. زمانی که نمونه‌ها در آب قرار می‌گیرند نانوذرات با سطوح جانبی فوق‌العاده زیاد، مولکول‌های آب را جذب کرده که به افزایش جذب آب در لحظات اولیه غوطه‌وری منتهی شده است. طی این مدت، اثر نانوذرات اکسیدروی در افزایش آب آزاد جذب شده در نانوذرات و فضای ناشی از خروج مواد استخراجی محرزتر از کاهش تخلخل ناشی از سنتز نانو و بلوک کردن گروه‌های هیدروکسیل دیواره سلولی بوده است.

با افزایش زمان غوطه‌وری، جذب آب کاهش و ثبات ابعاد افزایش یافت. Sahin and Mantands (۲۰۱۱) اظهار داشتند که نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم در ترکیب با نانو اکسید-روی، جذب آب و تغییرات ابعاد چوب راش را کاهش داد. قربانی و همکاران (۱۳۹۲) نیز گزارش کردند که نانو اکسید-روی موجب بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی چوب پالونیا گردید.

بهبود ثبات ابعاد چوب طی عملیات هیدروترمال به علت نقش گروه‌های هیدروکسیل همی سلولز در تغییرات ابعاد چوب است. در شرایط معمولی وقتی چوب در شرایط محیطی مرطوب قرار می‌گیرد مولکول‌های آب بین پلیمرهای چوب نفوذ کرده و باعث واکنشیدگی آن می‌شوند. در تولید نانو به روش هیدروترمال در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، دیواره‌های سلولی دستخوش تغییر شده و تعداد گروه‌های

- Template Wetting Process, *Physica E: Low-Dimensional Systems And Nanostructures*, 37: 241-244.
- Shah, V., Dobiasova, P., Baldrian, P., Nerud, F., Kumar, A. and Seal, S., 2010. Influence of Iron And Copper Nanoparticle Powder on The Production of Lignocellulose Degrading Enzymes In The Fungus *Trametes Versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 1-5.
- Sharma, D. and Et Al., 2011. Synthesis of Zn Nanoparticles Using Surfactant Free In-Air And Microwave Method. *Applied Surface Science*, 257: 9661-9672.
- Svegl, F., Skrlep and Kalcher., 2008. The Influence Of Aminosilanes on Macroscopic Properties of Cement Paste, *Cement And Concrete Research*, 38: 945-954.
- Tazakor Rezaei, V., Yosefi, A. and Soltani, M., 2010. The Effect of Nano Silver on The Natural Durability Of *Populus Deltoids*, P 145-146. In: Proceeding of The First National Conference on New Technologies In Wood And Paper Industries. Islamic Azad University of Chaloos, Chaloos, Iran, May 18-1. (In Persian).
- Wang, Z.L., 2004. Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 16: R829-R858.
- Wegner, T. and Zhu, J., 2006. Nanotechnology For The Forest Products Industry. Vision and Technology Roadmap. Agenda 2020 Technology Alliance.
- Yi, G. C., Wang, C. and Park, W.I., 2005. Zn Nanorods Synthesis, Characterization and Applications. *Semiconductor Science And Technology*, 20: S22- S34.
- Zhang, Y. and Et Al., 2009. Preparation of Zn Nanoparticles By A Surfactant-Assisted Complex Sol-Gel Method Using Zinc Nitrate. *Journal of Sol-Gel Science And Technology*, 51: 198-203.
- Deltoides). *Iranian Journal Of Wood And Paper Science Research*, 28(4): 776-787.
- Kang, S.W., Wei, W.C., Tsai, S.H. and Yang, S.Y., 2006. Experimental Investigation of Silver Nano-Fluid On Heat Pipe Thermal Performance. *Applied Thermal Engineering*, 26: 2377-2382.
- Kartal, S., Green, F. and Clausen, C., 2009. Do The Unique Properties of Nanometals Affect Leachability or Efficacy Against Fungi And Termites? *International Biodeterioration And Biodegradation*, 63: 490-495.
- Leach, R.M. and Zhang, J., 2005. Micronized Wood Preservative Formulation, *World Patent* 2005104841, 26 P.
- Lee, S.D. and Et Al., 2012. Synthesis and Photocatalytic Property of Zn Nanoparticles Prepared By Spray- Pyrolysis Method, *Physics Procedia*, 32: 320- 326.
- Matsunaga, H., Kigushi, M. and Evans, P., 2007. Micro-Distribution of Metals In Wood Treated With A Nano-Copper Wood Preservative. *International Research Groupon Wood Protection*, Stockholm, Sweden, IRG/WP/07-40360. 7 P.
- Moradi Malek, B., Ghorbani, M., Taghiyari, H. R. and Mirshokraie, S. A., 2013. Effects of Silver Nanoparticles And Fungal Degradation on Density And Chemical Composition of Heat-Treated Poplar Wood (*Populus Euroamerica*). *Eur. J. Wood Prod*, 71(4): 491-495
- Ramimoghadam, D., M. Hussein, and Y. Taufiq-Yap, 2012. The Effect of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) And Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) on The Properties of Zn Synthesized By Hydrothermal Method. *International Journal Of Molecular Sciences*, 13: 13275-13293.
- Sahin, H.T. and Mantanis, G.I., 2011. Nano-Based Surface Treatment Effects on Swelling, Water Sorption And Hardness of Wood. *Maderas. Ciencia Y Tecnología*, 13(1): 41-48.
- Seo, B.I. and Et Al., 2007. Zn Nanotubes By

Effect of zinc oxide nanoparticles synthesis precursor in hydrothermal preparation method on structure and physical properties of poplar wood

E. Hatam Zadeh Arabi¹, M. Ghorbani^{2*} and P. Biparva³

1- M.Sc., Student, Department of Wood and paper, Natural Resources Faculty, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran.

2* -Corresponding author, Associate Professor, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran, E-mail: ghorbani_mary@yahoo.com.

3-Assistance professor, Department of sciences, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

Received: Jan., 2015 Accepted: April, 2015

Abstract

In this research, the effect of the alkaline precursors (soda and ammonia) as reagent for the deposition of zinc oxide nanoparticles in hydrothermal method on structure and physical properties of poplar wood was investigated. The samples of physical test were prepared with the dimensions of $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ according to ASTM-D4446-05, and at three conditions; control, $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_3$ and $\text{ZnCl}_2/\text{NaOH}$ at 0.05M concentration and $\text{pH}=10$ were divided. Test samples were impregnated with salty precursor in the experimental cylinder using vacuum-pressure method, and in order to adjust the pH, either soda and ammonia was added. Electron microscope images showed, changes in the type of precursor deposition caused different structure of ZnO nanoparticle. Retention of zinc oxide nanoparticles, density changes, water absorption, swelling and anti-swelling efficiency (ASE) were determined. Retention of zinc chloride precursor with ammonia and soda pH adjustment was determined as 4.43 and 1.71 kg/m^3 respectively. Water absorption increased during first hours of immersion, and then decreased. These treatments increased water absorption of wood. Lowest swelling and water absorption, and maximum ASE were measured in $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_3$ condition.

Keywords: Zinc chloride precursor, zinc oxide nanoparticles, hydrothermal method, physical properties, poplar.