

کاربرد ذرات نانوهیدروکسید کلسیم

برای اسیدزدایی چوب:

کاهش انتشار بخارات اسیدی آلی

از محیط داخل ارگ کلیسا

ردوریکو، ج. داوید، ج.

برگردان به فارسی: روجا زودی

دانشجوی دوره کارشناسی ارشد مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، دانشگاه هنر اصفهان

Roja_u_curpet@yahoo.com

چکیده

بخارهای اسید فرمیک و استیک از ارگی چوبی قدیمی باعث خورده شدن لوله های سربی آن میشود. این اسیدها به آرامی و به مرور در طول استفاده از ارگ و یا زمانی که ارگ استفاده نمی شود از آن ساطع می شوند. برای جلوگیری از این پروسه می توان سطح چوب را با یک لایه با خواص قلیایی پوشش داد. اگر چه، پوششی که ظاهر چوب را تغییر دهد و لایه ای نامشابه بالابه ی زیرین ایجاد کند، پیشنهاد نمی شود. به همین دلیل ما از روشهای جدیدی چون (تکنولوژی ذرات نانو) که کاربرد موفقی در درمان اسیدیته نمونه های چوبی از کشتی و اساداشت، استفاده کردیم. نانو ذرات هیدروکسید کلسیم (یا منیزیم) با اندازه ذرات ۱۵۰-۳۰ نانومتر، توزیع مناسبی از ذرات به روش غوطه وری یا اسپری کردن، سطح چوب را میپوشاند. ذرات با CO₂ هوا واکنش داده و یک لایه قلیایی کربناته تشکیل می دهد که بخارات اسیدی را خنثی می کند. نتایج نشان داد، انتشار بخارات اسیدی فرار از نمونه های درمان شده بسیار پایین بود در طول ۱۳ ماه اول، (کمتر از ۷۰ میکرو گرم بر مترمربع در ساعت) در حالیکه در نمونه های درمان نشده میزان بخارات اسید استیک ۲۰۰-۴۰۰ میکرو گرم بر مترمربع در ساعت بوده است. واژگان کلیدی: اسید استیک، اسید فرمیک (VOC): ترکیبات اسیدی فرار، هیدروکسید کلسیم، اسیدزدایی چوب، ذرات نانو، خوردگی، لوله های ارگ.

معرفی

ارگهای تاریخی در سرتاسر اروپا مشکل خوردگی دارند. وقتی که لوله ها خورده می شود ترک ها و سوراخ ها وسعت می یابند و سر آخر متلاشی می شوند. یک نوع رایج از حمله خوردگی در لوله های فوت ارگ متمرکز شده، جایی که فلز در تماس با چوب قرار دارد. (تصویر ۱ و ۲)



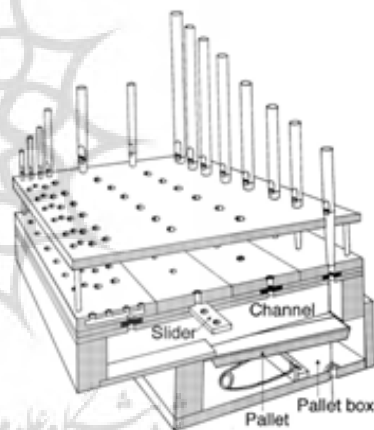
تصویر ۲- لوله ی فوت خورده شده



تصویر ۱- لوله های سربی ارگ

طبق گزارش EC خوردگی سرب و آلیاژهای سرب و قلع لوله های ارگ (COLLAPSE) در اروپا، بعضی از ما عواملی که باعث خوردگی اتمسفری لوله های سربی شده را توسط کارهایی همراه با بررسی های آزمایشگاهی تشخیص داده ایم. یکسری اندازه گیری های پایه ای میزان قابل توجهی از بخارات اسیدی آلی در سیستم بادی/هوا را نشان داد. (به طور مثال اسید فرمیک و اسید استیک)

این بخارات در سیستم هوای ارگهای خورده شده حضور داشتند. به علاوه مقدار کمی از اسالتئید نیز حضور داشت. تمرکز بخارات اسیدهای آلی که در داخل ارگ یافت شد در مقایسه با محیط کلیسا بیشتر بود. این نشان داد که منبع بخار اسیدی درون خود ارگ می باشد. سیستم هوای ارگ به طور گسترده ای از چوب ساخته شده است. چوب مشهور به ساطع کردن یکسری از بخارات اسیدی همانند استیک و اسید فرمیک و آلدئیدهاست. مطالعات آزمایشگاهی نشان داد که غلظت کم (۱۱۰۰-۱۷۰ ppb) از بخارات اسید استیک و اسید فرمیک در هوای مرطوب بسیار برای سرب خورنده است. سرعت خوردگی ادامه می یابد و بخارات اسیدی جمع می شود. مهمترین قسمت پروژه (COLLAPSE) توسعه و ارزیابی روش های حفاظت سطح، توسط کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار از چوب می باشد. بهترین استراتژی جلوگیری از خوردگی، کاهش خوردگی اطراف لوله های ارگ نسبت به بکاربردن پوشش سطحی برای لوله های فلزی می باشد. این استراتژی میزان تعویض لوله ها را کاهش می دهد. در تصویر ۳ ارگ به صورت شماتیک نشان داده شده است. ۲ روش ممکن برای درمان اسیدی شدن چوب انتخاب شده است و در اینجا مورد مطالعه قرار گرفته است.



تصویر ۳- شکل شماتیک ارگ چوبی قدیمی

تمرکز اصلی روی مطالعه تکنولوژی نوآورانه نانو که پیش از این در مورد اسیدزدایی از نمونه های چوبی بلوط و کاج در کشتی غرق شده **Vasa** مفید واقع شده بود، می باشد. علاوه، درمان چوب بلوط با گاز آمونیاک همراه با نمونه شاهد از چوب بلوط درمان نشده، بررسی شده است. درمان چوب با آمونیاک یک روش قدیمی سنتی است که سازندگان ارگ برای تیره کردن چوب از آن استفاده می کردند. این پروسه بخاردهی نامیده می شود. اکسیداسیون طبیعی که در تانن های بلوط اتفاق می افتد توسط در معرض قرار گرفتن بخارهای قوی آمونیاک مطلوب میشود. متأسفانه بخاردهی چوب با گازهای قلیایی مانند آمونیاک از زمانی که سطح ظاهری را تغییر داد و یک لایه نه به خوبی لایه های زیرین ایجاد کرد، توصیه نمی شود. در این متن، یک روش جدید برای اسیدزدایی چوب ها بر پایه استفاده

از ذرات قلیایی نانو گزارش می شود. اخیراً روی برنامه های ساختن سنتتیک، برای بدست آوردن ذرات کوچکتر کار شده است. ما با اصلاح روش ساخت محصولات استفاده شده قبلی می توانیم ذرات نانو بدست آوریم. این ذرات می تواند به شکل دیسپرس برای درمان چوب به روش غوطه وری و اسپری کردن استفاده شود. ذرات نانو بوسیله تفرق اشعه X و توسط پراش اشعه X با زاویه کوچک قابل شناسایی اند. میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM) برای تشخیص و تعیین میزان نفوذ ذرات استفاده شده است.

کاربرد ذرات نانو هیدروکسید کلسیم یا منیزیم با اندازه های بین ۱۵۰-۳۰ نانومتر، یک توزیع هموزن از ذرات بین اولین لایه های چوب با ایجاد یک لایه محافظ با ویژگی های قلیایی برای جلوگیری از انتشار اسیدی رابه وجود می آورد. این پروسه یک روش مناسب برای حفاظت چوب با کاربردی آسان را پیشنهاد میکند. تولید ذخیره قلیایی برای حفاظت کاغذهای سلولزی از اسیدی شدن یک روش رایج می باشد.

اهمیت این نکته توسط موسسه ملی استانداردهای امریکا ANSI که ذخیره های قلیایی را به عنوان یک ترکیب، (به طور مثال کربنات کلسیم)، برای جلوگیری از اسیدی شدن کاغذ به اندازه مورد نیاز بکار برده شد، مطرح گردید.

ASTM انجمن آزمایش و مواد امریکا، شیوه تعیین محتوای کربنات ها را در کاغذ که به عنوان مواد حفاظت کننده از تخریب بیشتر می باشد، پایه گذاری کرد. به طور اساسی، استفاده از ذرات نانو هیدروکسید که طی مدت کوتاه به کربنات تغییر پیدا می کنند، جلوی انتشار اسید را بوسیله خنثی کردن پایه اسیدی، جلوگیری از واکنش گازهای اسیدی با آلیاژهای سرب می گیرند.

ذرات نانو میتواند در یک الکل دیسپرس شود اما کاربرد آن با یک حلال با قطبیت کم نیز امکان دارد. بخاطر کوچک بودن اندازه، ظاهر چوب را تغییر نمی دهد و در ساختار خلل و فرج ریز چوب قرار می گیرد.

ذرات به اندازه نانو برای واکنش زیاد با CO₂ هوا و تولید یک بافر قلیایی از کربنات ها مورد توجه می باشد. انتشار (VOC) از چوب بلوط درمان شده به وسیله استفاده از یک سل آزمایشی انتشار (FLEC)، تعیین شد. آزمایش، تعیین سرعت انتشار ویژه سطح VOC منتشر شده از سطح نمونه های آزمایشی می باشد. آزمایش در یک سل آزمایشی انتشار در دمای ثابت و در ارتباط با هوای مرطوب انجام می شود. (تصویر ۴)

۲- بخش آزمایشی

۲-۱- مواد: (NaOH) هیدروکسید سدیم
sigma Aldrich (CaCl₂.2H₂O) کلرید کلسیم هیدراته توسط sigma Aldrich مهیا شد. همه محصولات استفاده شده خریداری شدند. غشاهای سلولزی برای دیالیز با sigma Aldrich مجهز شدند. آب استفاده شده با گرید HPLC و مقاومت بیشتر از ۱۸ مگا اهم سانتی متر می باشد.



تصویر ۴-FELC سل آزمایشی انتشار از نمونه های چوبی

۲-۲ ساخت و کاربرد ذرات نانو

ذرات نانو هیدروکسید کلسیم با کمی تغییرات از روشی که گزارش شد، ساخته شدند.

ذرات نانو در دماهای مختلفی آماده شدند.

محلول آبی NaOH (۰/۲ مولار) با محلول آبی CaCl₂ (۰/۱ مولار) در ۹۰ درجه سانتیگراد و CaCl₂ حلال اتیلن گلیکول در ۱۵۰ درجه سانتیگراد مخلوط شدند.

در هر دو سیستم محلول های کلرید کلسیم با یک دیسپرس کننده (IKA.Stauffen.GsGermany)at 5000 rpm) ULTRA-TURRAX تهیه شدند.

محلول های هیدروکسید سدیم توسط یک سرنگ نزدیک به سر دیسپرس کننده، اضافه شدند تا اینکه محلول وارد گرداب بوجود آمده بوسیله ultra-turrax بشود و فرایند هسته ای شدن هیدروکسید کلسیم همزمان با ساییدن اتفاق می افتد.

به محض آنکه محلول وارد شد ذرات هیدروکسید کلسیم ظاهر شدند. دیسپرس Ca(OH)₂ برای جلوگیری از کربنیزه شدن، زیر نیتروژن اتمسفر تادمای اتاق سرد شده است.

ذرات نانو از عامل رسوب کننده خود (NaCl) توسط دیالیز از یک غشای لوله ای، جایی که دیسپرس های تازه ساخته شده بودند، جدا شدند.

ذرات نانو با محلول آب آهک برای حداقل ۷۲ ساعت در یک بشر باقی ماند.

هر ۱۸ ساعت آب آهک عوض شد تا اینکه هیچ یون کلریدی توسط آزمایش AgNO₃ گزارش نشود.

ذرات توسط فیلترهایی از میان غشای میلی پور ۰/۱ μm جمع شدند و مجدداً با مخلوط کردن آن با ۱۰ گرم از هیدروکسید کلسیم و یک لیتر از ۱ یا ۲ پروپانول با هم زدن شدید دیسپرس شدند.

ویژگی این حلال ها (سبک بودن-سمیت کم) کشش سطحی پایین با ویسکوزیته و دانسیته ای شبیه به آب، این متد را ساده و قابل مدیریت کرد و همچنین قابل کاربرد یعنی با روش غوطه وری - برس زنی و اسپری کردن می باشند.

ذرات نانوی بدست آمده در ۱۵۰ درجه به خاطر اندازه کوچکشان برای درمان چوب استفاده شدند.

صفحات چوبی بلوط با ضخامت ۳ سانتیمتر و قطر ۱۵ سانتیمتر در آون در دمای ۳۵ سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت به منظور رسیدن به یک

وزن پایدار قرار داده شدند.

پس از سرد شدن، صفحات چوبی توسط غوطه وری در حمام هیدروکسید کلسیم دیسپرس شده برای ۲۴ ساعت درمان شدند. سپس در تماس با تهویه متوسط، به منظور کمک به تبخیر الکل و پروسه کربنیزه شدن ذرات قرار داده شدند.

تعیین کیفی pH چوب ۱۵ روز بعد انجام شد. قطرات کوچک آب مقطر در یک میکرو پیپت ته نشین شد و pH آن توسط کاغذ pH اندازه گیری شد. بیش از ۱۰ اندازه گیری بر روی سطح چوب انجام شد.

ذرات هیدروکسید کلسیم بوسیله XRD)) با استفاده از یک تفرق متر پیشرفته Bruker DA۸، مجهز به یک منبع CuKα (=1.54) در حدود ۱ میلی گرم از ذرات هیدروکسید کلسیم که به صورت پودر در ظرفهای مخصوص نمونه از جنس پلکسی کلار ریخته شدند و الگوهای XRD با سرعت اسکن ۲ سانتی گراد بر دقیقه، زیر نیتروژن ضبط شدند. میانگین اندازه کریستالهای نمونه های پودری از پهنای کامل در نصف ماکزیم (FWHM)) از پیک تفرق بوسیله معادله شرارزیابی شد.

اندازه های SAXS با یک SWAX-CAMERA (Kratky) HECUS مجهز با یک آشکار ساز موقعیت حساس (۵۰ M OED) حاوی ۱۰۲۴ کانال از پهنای ۵۴ میکرو متر. پرتو CuKα با طول موج 1.542 و ماکزیم قدرت ۲ kWA. فیلتر نیکلی به ضخامت 10 μm برای انتقال تابش αCuK استفاده شد. فاصله آشکار ساز تا نمونه 273 mm بود. حجم بین نمونه و آشکار ساز زیر یک واکيوم در هنگام اندازه گیری، برای کم کردن پراکندگی در هوا نگه داشته شد. دور بین kratky با si-ver behenat که مشهور به داشتن ساختار خوب لایه لایه ای است (d=58.48) کالیبره شد. Type equation here.

نمونه های SAXS حاوی 2% w/w ذرات دیسپرس هیدروکسید کلسیم در

۲- پروپانول می باشد. منحنی های پراکندگی در بردار پراکندگی (Q)) از 0.007 تا 0.5 TO ثبت شدند. زمانهای استفاده تیپیکال برای این سیستم از ۲ تا ۳ ساعت است. نگهدارنده نمونه شامل یک موبینه کوارتز به قطر 1 mm. دما بوسیله یک peltier element با نقت ± 0,1 کنترل شد. همه منحنی های پراکندگی برای ۲- پروپانول درست شدند و سل خالی کمکی برای فاکتور عبور نسبی در نظر گرفته شد. منحنی های SAXS به طور تکراری DESMEARED با استفاده از پروسه LAKE و با استفاده از معادله توزیع کره های شولتز متناسب شدند.

۴-۲ آزمایش تأثیر اسید زدایی

مشاهدات توسط SEM از مقطع عرضی نمونه های چوب به منظور تخمین عمق نفوذ ذرات انجام شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی StereOscan S360، کمبریج UK، استفاده شد. نمونه ها با یک لایه نازک طلا با انداختن زیر واکيوم پوشیده شدند. طیفهای EDS با استفاده از میکرو پروب XOXFORD-Cambridge مجهز شده با میکروسکوپ SEM ثبت شدند.

۵-۲ بخار دهی چوب با آمونیاک

به منظور بخار دهی چوب با آمونیاک، چوب زیر یک کاور محکم مانند یک ورقه پلاستیکی گذاشته شد. زیر یک کاور ظرف های کوچک با آمونیاک قرار داده شد. در طول درمان سنتی، تیره کردن چوب معمولاً یک تا دو روز تا زمانی که تغییر رنگ در چوب ایجاد شود، طول می کشید.

۶-۲ تعیین انتشار ترکیبات فرار آلی

انتشار VOC از نمونه های چوب توسط سل آزمایشی انتشار FLEC تعیین شد. هدف این آزمایش تعیین سرعت انتشار ویژه سطح VOC منتشر شده از سطح نمونه های آزمایشی بود. حجم داخل FLEC ۳۵ میلی لیتر بود و سطح نمونه ۰/۰۱۷ متر مربع بود. سل با یک سرعت یکنواخت در دمای $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ، رطوبت نسبی $50 \pm 2\%$ و فشار اتمسفر (FELC) مطابق با یازو ۱۶۰۰۱۰ هوای خشک و تمیز که بالای سطح و ترکیبات منتشر شده می چرخیدند، نمونه شدند. هوایی که به این منظور استفاده شد، بسیار تمیز بود، به طور مثال هوای ساخته شده از یک کپسول گاز (حاوی کمتر از ۱ PPM، هیدروکربن) یا برابر آن. نمونه های هوا که از هوای خارج گرفته شدند، از یک منقبض کننده مدیوم عبور داده شدند. تست های انتشار مقدار اسید استیک-اسید فرمیک و VOC-استالدئید و فرمالدئید را از سطح اندازه گیری کرد. نتایج بیان شده با سرعت انتشار مخصوص سطح به واحد میکرو گرم در هر متر مربع در ساعت اعلام شد. $(\mu\text{g})/(\text{m}^2 \text{h})$

برای تعیین اسید استیک و VOC، نمونه ها با تیوپ جاذب Tenax TA جمع آوری شدند. حجم نمونه ها برای اسید استیک ۱۱ و برای VOC ۳۱ بود. تیوپهای جاذب سپس بوسیله گرما توسط جاذب گرمایی (Perkin-Elmer ATD-400) در دمای 275°C به مدت ۷ دقیقه جذب شدند. ترکیبات آزاد شده در یک محفظه سرد غلیظ شدند توسط گرمادهی 280°C در گاز کروماتوگرافی (Hewlett-packard GC) (HP 5890) مجهز به MS آشکارساز (MSD 5972) برای شناسایی و یک آشکارساز یونیزه شعله (FID) برای کمیته. ترکیبات از گانیک روی یک ستون مویینه تجزیه ای،

5%-BPX PhenylPolysilphenylene-silOxane50mi. $1 \mu\text{m}$ film thickness, $d_0, 32\text{mm}$

درجه حرارت آن GC روی 60 $4^\circ\text{C}/\text{minute}$ تا 150°C تا $8^\circ\text{C}/\text{minute}$ تا 280°C به مدت ۱۰ دقیقه برنامه ریزی شد. VOC به عنوان همه ترکیبات ارگانیک فرار (TVOC به طور مثال مجموعی از همه ترکیبات روی کروماتوگراف در طولین یکسان بیان شد. برنامه دمای متفاوت برای تعیین اسید استیک: $30^\circ\text{C}/2^\circ\text{min}$ تا 150°C به مدت ۱۰ min استفاده شد. مقدار اسید استیک با استفاده از فاکتور پاسخ ویژه سطح محاسبه شد. حد کشف برای TVOC و اسید استیک $10 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ، فرمالدئید و استالدئید روی کار تیج-sep pack پوشیده شده با

۲،۴-dinitrophenylhydrazine (DNPH) (ISO، ۲۰۰۱:۳) نمونه شدند. سرعت نمونه هر ۱۱ دقیقه برای یک دوره ۱۰ دقیقه

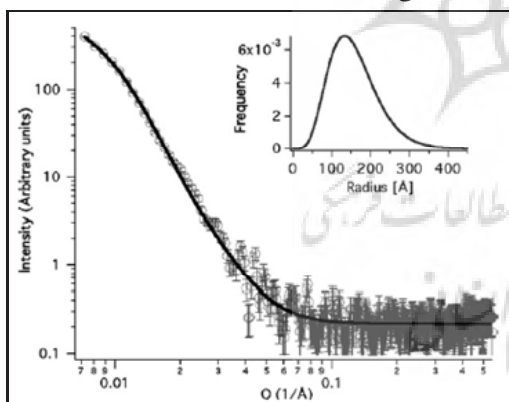
ای بود. DNPH مشتق شده با استون نیتریل شسته شد و با استفاده از HPLC با جذب UV در 360nm تعیین مقدار شد. در این شرایط حد کشف فرمالدئید و استالدئید به $2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \text{h}$ محدود شد. اسید فرمیک روی کار تیج ۱۸C نمونه قلیایی با استفاده از یک پروسه تغییر بیان شده در Zhang et al نمونه شد. حجم نمونه گیری ۲۰ l

سپس کار تیجها با آب دیونیزه تمیز شدند و اسید فرمیک بوسیله یون کروماتوگرافی آنالیز شد. حد کشف آن $20 \mu\text{m}/(\text{m}^2 \text{h})$ بود. به منظور ارزیابی تأثیر درمان سطح، اندازه گیری انتشار از نمونه های چوب در طول یک سال انجام شد. ۱ و ۸ و ۳۰ روز و بعد از ۹ و ۱۳ ماه. نمونه ها در دمای ثابت ۲۳ درجه و رطوبت نسبی ۵۰٪ نگه داشته شدند.

۳- بحث و نتایج

ذرات نانو با نسبت خوبی از توزیع ذرات ریز دیسپرس شده تولید شد که از 250nm تا $1 \mu\text{m}$ تجاوز نمی کرد. خلل و فرج کوچک چوب مورد استفاده در ساخت ارگ ۲۰-۳۰ میکرومتر می باشد و احتیاج به ذرات کوچک در حدود یک دهم برای نفوذ به درون حفره چوب دارد و برای آنکه ظاهر سطحی چوب را تغییر ندهد ذرات رسوب سفید باید به قدر کافی کوچک می شوند. اندازه ذرات هیدروکسید کلسیم با XRD چک شد و با SAXS روی ۲٪ w/w دیسپرس هیدروکسید کلسیم در ۲-پروپانول.

اندازه کریستالها از پهنای پیکهای تفرق در الگوهای XRD استنتاج شدند. با استفاده از معادله شرر: $L(B[20], \cos\theta = 0.89\lambda)$ که $B(2\theta)$ پهنای خط الگوی X-ray در ارتفاع نصف پیک در رادیان است. λ : طول موج x-ray است (fOr Cuka 1, 54) استفاده شد.



θ زاویه بین اشعه های داخلی در درجه است و L اندازه کریستال نمونه های پودری در L راز هر پیک تفرق اصلی هیدروکسید کلسیم (۱۸۰) [۰۰۱]، (۳۴۰) [۰۱۱]، (۲۹۰) [۱۰۰]، (۴۷۰) [۰۱۲] محاسبه کردیم سپس میانگین آن گرفته شد. پیک ها طبق شدت و تعداد در جداول که در نمایه MILLER است ترتیب داده شد. اندازه محاسبه شده کریستالها در حدود 17nm بود. تصویر ۵ شدت توزیع desmeared SAXS رانشان می دهد. Q (به عنوان عملگر دبر دار پراکندگی برای w/w ۲٪ هیدروکسید کلسیم دیسپرس در ۲-پروپانول. این مهم است که اشاره کنیم که تجهیزات SAXS به دادن ویژگی به تعداد کره ها با شعاع کمتر از 100nm کمک کرد. ۸۰٪ از هیدروکسید کلسیم موجود در دیسپرس) داده های SAXS طبق تعداد دیسپرسهای نانو ذرات کروی

با شدت طول پراکندگی متناسب شدند. شعاع کره از توزیع معروف شولتز پیروی کرد.

طبق این الگو و با توجه به این واقعیت که داده های ما با شدت واقعی نیستند، (I Q) می تواند به سادگی به صورت زیر نوشته شود: که K یک مقیاس قراردادی است، $\rho\Delta$ تضاد پراکندگی، (fR) عملکرد توزیع شولتز، R_{avg} توزیع شعاع متوسط، R/R_{avg} و $Z=1-2-P$ که P میزان دیسپرس شدن سیستم است. برای نانوذرات هیدروکسید کلسیم دیسپرس در ۲- پروپانول، $\rho\Delta$ می تواند محاسبه شود $2-1.21E-5$ برابر با تفاوت بین شدت طول پراکندگی ذرات نانوذرات (7.5E-62) و حلال ((-)). طبق مدل توضیح داده شده توزیع ذرات نانوذرات بوسیله ۲ پارامتر R_{avg} و P بررسی شد، که در نمونه ما R_{avg} ، ۱۵.۸nm با دیسپرس شوندگی ۰.۳۹، نتیجه داد. نتایج توزیع شولتز که در تصویر ۵ آورده شده نشان داد که دانه بندی کلوییدی هیدروکسید کلسیم شعاع بین ۵-۴۰nm بود.

در حد QR کمتر از ۱ و (I Q) نسبت خطی به $\exp(-Rg2Q2/3)$ دارد. ما می توانیم شعاع گردش Rg ، ۲۴.۵nm را بیرون بکشیم. این نتایج با اندازه های کریستالها توسط XRD مطابقت داشت و به وجود ذرات نانوذرات مناسب برای درمان چوب دلالت داشت.

نفوذ ذرات بوسیله SEM و اندازه گیری PH روی مقطع عرضی که از صفحات چوبی زده شد، اندازه گیری شد.

نفوذ ذرات، توسط SEM مانیتور شد. تصویر ۶ عکس های SEM می باشد که فیبرهای چوب بلوط قبل و بعد از درمان با نانوذرات را نشان می دهد. تصویرهایی از خوشه های هیدروکسید کلسیم که تا عمق یک میلی متر نفوذ کرده بودند. هیچ ذره ای به عمق بیشتر از یک میلی متر نفوذ نکرده بود.

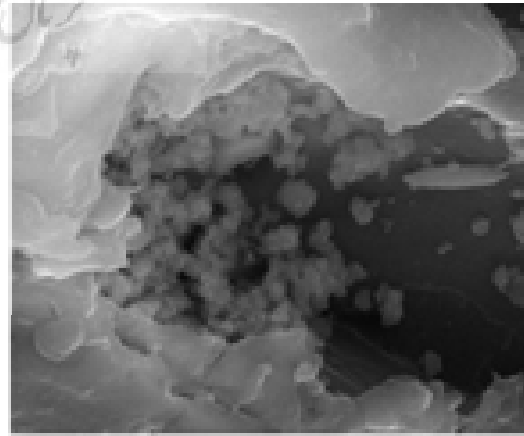
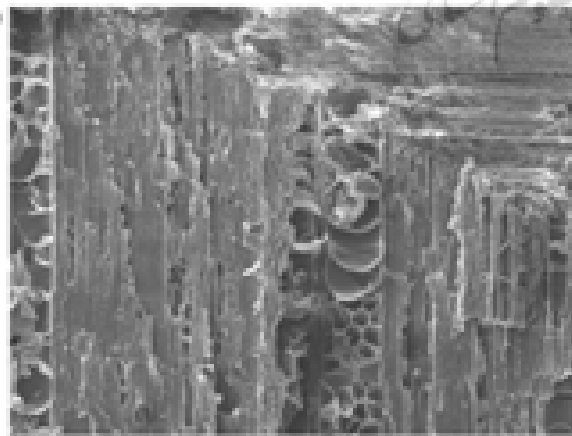
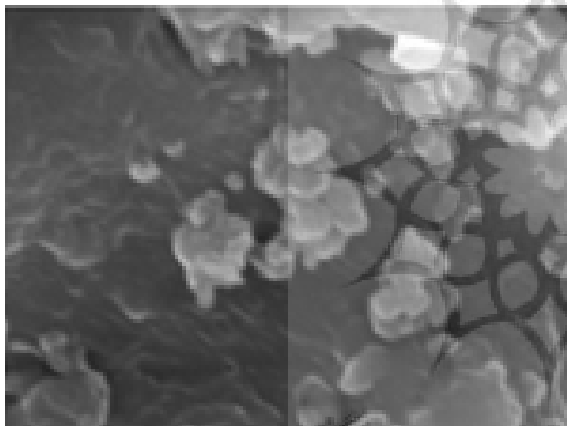
$$I(Q) = K \Delta \rho^2 \int_0^{\infty} f(R) R^6 F^2(QR) dR,$$

with

$$f(R) = (z + 1)^{z+1} x^z \frac{e^{-(z+1)x}}{R_{avg} \Gamma(z + 1)},$$

and

$$F(QR) = \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3}$$

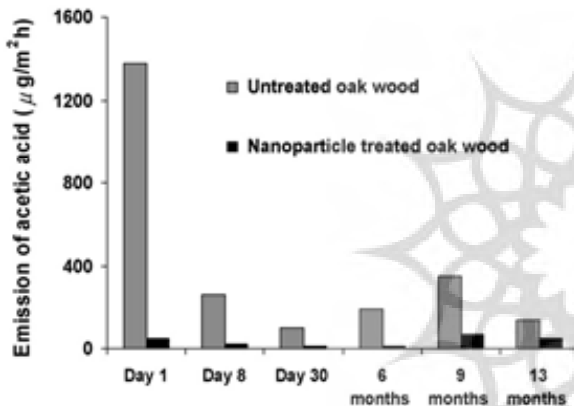


تصویر ۶- تصاویر SEM از مقطع عرضی نمونه های چوبی به طور عمودی برش خورده اند، خوشه های ذرات روی دیواره های سلولی چوب پس از کاربرد

Table 1
Concentration of acetic and formic acid vapor, and TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$) emitted from treated and untreated oak wood.

Oak wood sample	Time	Acetic acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)	Formic acid ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)	TVOC ^a ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)
Untreated	1 day	1380	< 20	170
	8 days	260	< 20	100
	30 days	100	< 20	50
	6 months	190	< 20	40
	9 months	350	< 20	20
	13 months	140	< 20	10
	Treated with nanoparticle	1 day	< 20	< 20
8 days		20	< 20	340
30 days		< 10	< 20	290
6 months		< 10	< 20	1300
9 months		70	< 20	850
13 months		50	< 20	450
Fumed in NH_3		1 day	2300	< 20
	8 days	300	< 20	20
	30 days	300	< 20	20
	6 months	250	< 20	10
	9 months	320	25	20
	13 months	130	< 20	< 10

^a TVOC is given in toluene equivalents.
^b The predominant VOC is 1-propanol from nanoparticle solvent.



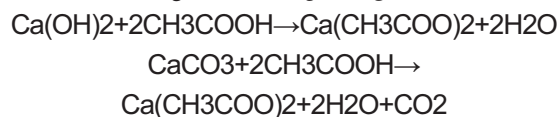
تصویر ۶- غلظت بخارات استیک منتشر شده از نمونه های چوب بلوط درمان شده و درمان نشده

اندازه گیری pH نیز نشان داد که عمق نفوذ به اولین میلی متر محدود بوده است. pH سطح بعد از درمان ۹ و برای عمق ۲ میلی متر ۴ الی ۵ گزارش شد.

در مورد کشتی باستانی وازا (Vasa) عمق ذرات ۱ سانتی متر بود. که به طبیعت متخلخل تخریب شده ی چوب های اشباع شده از آب بر می گردد. در چوب های تازه که تخریب توسط باکتری ها، اسیدیته و حضور آهن در آنها رخ نداده، ماتریکس فشرده ای وجود دارد که عمق نفوذ ذرات را محدود می کند.

ذرات نانو استفاده شده در این مورد مطالعاتی، پوششی برای چوب های بلوط تشکیل می دهد (که با چشم غیر مسلح، به سختی دیده می شوند) که انتشار اسید استیک را کاهش داده اند. این پوشش قلیایی ظاهر سطح را تغییر نداده به عنوان یک مانع برای انتشار گازهای اسیدی و تخریب لوله های ارگ عمل کرد با این حال دقت مکانیسم خنثی کردن اسیدها هدف این طرح بوده است به نظر واضح می رسد که کرناتهابه عنوان یک لایه فداکار عمل می کنند تا نمکهای کلسیم قادر نباشند لوله های ارگ را تغییر دهند. این قضیه که مواد آهکی با بخار اسید استیک واکنش می دهند مشهور است. در این مورد رفتار آنها شبیه به ذخیره قلیایی برای حفاظت آثار کاغذی از تخریب بیشتر بعد از اسید زدایی است. ذرات نانو هیدروکسیدی به اشباع چوب و عملکرد سریع آن با CO_2 هوا برای تشکیل کرنات کمک می کند. هر دو سیستم می تواند انتشار اسید را متوقف کند.

ذرات نانو هیدروکسیدی استفاده شده برای چوب به روش غوطه وری سریعاً با CO_2 هوا برای تشکیل کرنات واکنش دادند.



انتشار بخار اسید استیک از چوب با ذرات نانو به کمتر از ۷۰-۱۰ میکروگرم بر متر مربع در ساعت در طول ۱۳ ماه بسیار کم بود. (از ۷۰-۱۰ میکروگرم بر متر مربع ساعت)

در حالی که چوبی که با آمونیاک درمان شده بود و چوبی که درمان نشده بود، مقدار زیادی در حدود ۲۰۰۰-۱۰۰ میکروگرم بر متر مربع در ساعت انتشار بخارات اسیدی داشت. برای هر دو نمونه درمان شده با آمونیاک و نمونه درمان نشده بر حسب سرعت انتشار (جدول ۱) در طول هفته اول کاهش یافته و در هفته های بعد، بعد از ۹ ماه افزایش یافت. انتشار اسید از نمونه های درمان شده با ذرات نانو ۳ تا ۱۰ بار کمتر از نمونه درمان نشده بود.

کاهش انتشار از چوب منجر به کاهش سرعت تخریب لوله های سربی ارگ شد. در مطالعات خوردگی سرب نشان داده شده بود که یک رابطه خطی بین خوردگی سرب و غلظت بخارات اسید استیک وجود دارد.

بخاردهی چوب با آمونیاک متد موثری برای کاهش انتشار اسیدهای آلی در چوب نیست. بخاردهی چوب با آمونیاک متدی قدیمی است که سازندگان ارگ برای تیره کردن چوب از آن استفاده می کردند. انتشار بخارات اسید استیک به اندازه نمونه های درمان نشده بالا بود (جدول ۱). این نکته زمانی مهمتر می شود که اسید زدایی از چوبهای اشباع از آب مطرح می شود. برخی از نویسندگان از این روش برای اسید زدایی

References

- [1] A. NiklassOn, S. Langer, K. Arrhenius, L. RO-sell, C.J. Bergsten, L.G. JOhanssOn, et al., Air pOllutant cOncentratiOns and atmOspheric cOrrOsiOn Of Organ pipes in EurOpean church envirOn-ments, Studies in COnservatiOn 53 (2008).
- [2] P.C. Arni, G.C. COchrane, J.D. Gray, The emis-siOn Of cOrrOsive vapOurs by wOOd, Part I, Survey Of the acid-release prOp-erties Of certain freshly felled hardwOOds and sOftwOOds, JOurnal Of Applied Chemistry 15 (1965) 305–313.
- [3] P.C. Arni, G.C. COchrane, J.D. Gray, The emis-siOn Of cOrrOsive vapOurs by wOOd, Part II, The analysis Of the vapOurs emit- ted by certain freshly felled hardwOOd and sOftwOOds by gas chrOmatOg- raphy and spectrOphOtOmetry, JOurnal Of Applied Chemistry 15 (1965) 363–368.
- [4] A. NiklassOn, L.G. JOhanssOn, J.E. Svens- sOn, Influence Of acetic acid vapOur On the atmOspheric cOrrOsiOn Of lead, JOurnal Of the ElectrOchemical SOciety 152 (2005) B519.
- [5] A. NiklassOn, L.G. JOhanssOn, J.E. Svens- sOn, AtmOspheric cOrrOsiOn Of lead - The influence Of fOrmlic acid and acetic acid vapOrs, JOurnal Of the ElectrOchemical SOciety 154 (2007) C618.
- [6] A. NiklassOn, L.G. JOhanssOn, J.E. Svens- sOn, AtmOspheric cOrrOsiOn Of histOrical Organ pipes: influence Of acetic and fOrmlic acid vapOur and water leaching On lead, in: (Eds. AshtOn, J. and Hallam, D), PrOceedings Of the Triennial Metals COnservatiOn COnference - METAL 2004, Canberra, OctOber 4-8, Published by NatiOnal museum Of Australia, Canberra, 2004, pp. 273–280.
- R. GiOrgi et al. / JOurnal Of Cultural Heritage 10

تخته های قدیمی درمان شده با PEG استفاده کردند. این نکته که مقدار محسوسی اسید استیک در چوبهای اشباع از آب درمان شده با PEG وجود داشت این قضیه را مطرح می کند که آیا وجود اسید استیک در رابطه با تخریب PEG می باشد یا مربوط به تخریبهای شکستگی (کشتی وازا) میباشد. به هر حال اهمیت خنثی کردن اسیدها نمی تواند منکر شود. بنابراین نتایج ماهیچ گونه تاثیر سودمندی از روش بخاردهی با آمونیاک نشان نداد.

تنها مقدار کمتر از ۵ میکروگرم بر مترمربع در ساعت از استالدئید و فرمالدئید از همه نمونه ها انتشار یافتند. انتشار اسیدفرمیک از نمونه های چوب بلوط بسیار کم بوده است. کمتر از ۲۰ میکروگرم بر مترمربع در ساعت. این نتایج در تضاد با مقدار گزارش شده از ارگ می باشد. فرق بین مقدار اسیدفرمیک در مقایسه با مقدار انتشار یافته از نمونه های چوب در این بررسی ها به دلیل حضور چرم در داخل ارگ می باشد. چرم مشهور به انتشار اسیدفرمیک می باشد. همه ترکیبات آلی فرار انتشار یافته (TVOC) از نمونه های درمان شده با ذرات نانو بلاست. این به دلیل انتشار ۲- پروپانول بعد از اسیدزدایی است. ۲- پروپانول به عنوان حلال برای ذرات نانو استفاده می شود و باعث بالا رفتن خوردگی در قسمت های فلزی ارگ نمی شود.

تعیین دوام درمان بسیار مشکل است. باید اشاره کرد که چوب بلوط انتخاب شده برای آزمایش جدید بوده و به همین دلیل انتشار اسید استیک از چوب درمان نشده، از زمان شروع آزمایش تا به آخر، ۱۰ برابر کاهش یافت. این به آن معناست که ذرات نانو باید با مقداری از اسیدهای آلی که در طول هفته های اول ساطع می شود، مبارزه کنند. مورد قابل توجه این است که درمان به وسیله این روش باید قابل تکرار باشد.

نتیجه گیری

درمان چوب بلوط توسط ذرات نانو هیدروکسید کلسیم به نظر بسیار موثر می رسد و روش ساده ای برای جلوگیری از انتشار اسید استیک می باشد. انتشار بخارات اسید استیک از چوب های درمان شده با ذرات نانو بسیار پائین بود (کمتر از $70 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) در طول ۱۳ ماه بعد از درمان. در حالیکه نمونه های درمان نشده و درمان شده با بخار آمونیاک میزان زیادی اسید استیک ($200-400 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) منتشر کردند. از بین بردن بخار اسید های آلی از سیستم هوایی مهمترین استراتژی مرمتی برای غلبه بر خوردگی لوله های ارگهای قدیمی است. این روش جدید بر پایه ی ذرات نانوی هیدروکسیدی می باشد.

- Bremerhaven, August 20–24, ICOM, COmmittee fOr COnservatiOn, WOrring GrOup On Wet Organic ArchaeOlOgical Materials, Deutsches Schiffahrtsmuseum, Bremerhaven, 1991, pp. 133–141.
- [15] V.L. Richards, The COnsOlidaitiOn Of Degraded Deacidified Batavia Timbers, AICCM bulletin 16 (1990) 35–52.
- [16] P. BagliOni, R. GiOrgi, SOft and Hard nanOmateriAls fOr restOratiOn and cOnservatiOn Of cultural heritage, SOft Matter 2 (2006) 293–303.
- [17] R. GiOrgi, C. BOzzi, L. Dei, C. Gabbiani, B.W. Ninham, P. BagliOni, NanOParticles Of Mg(OH)₂: synthesis and applicatiOn tO paper cOnservatiOn, Langmuir 21 (2005) 8495–8501.
- [18] M. AmbrOsi, L. Dei, R. GiOrgi, C. NetO, P. BagliOni, COllOidal particles Of Ca(OH)₂: prOperties and applicatiOn tO restOratiOn Of frescOes, Langmuir 17 (2001) 4251–4255.
- [19] R. GiOrgi, L. Dei, M. CeccatO, C.V. SchettinO, P. BagliOni, NanOtechnOlOgies fOr cOnservatiOn Of Cultural Heritage: paper and canvas deacidificatiOn, Langmuir 18 (2002) 8198–8203.
- [20] B. SalvadOri, L. Dei, Synthesis Of Ca(OH)₂ NanOParticles frOm DiOls, Langmuir 17 (2001) 2371–2374.
- [21] H.J. POrck, Mass DeacidificatiOn - An Update Of POSSibilities and LimitatiOns, ECPA repOrts, ECPA – EurOpean COmmissiOn On PreservatiOn and Access, Amsterdam, 1996.
- [22] PreservatiOn TechnOlOgies L.P., BOOkkeeper PrOcess, U.S., <http://www.ptlp.com>.
- [23] ASTM D 4988, Standard Test MethOd fOr DeterminatiOn Of Alkalinity Of Paper as Calcium CarbOnate (Alkaline Reserve Of Paper), 1996.
- [24] R. Jenkins, R.L. Snyder, IntrOductiOn tO X-ray POWder DiffractOmetry, JOhn (2009) 206–213 213
- [7] M. SandstrOm, F. Jalilehvand, I. PerssOn, U. Gelius, P. Frank, I. Hall-ROth, DeteriOratiOn Of the seventeenth centurywarshipVasa by internal fOrmatiOn Of sulphuric acid, Nature 415 (2002) 893–897.
- [8] R. GiOrgi, D. Chelazzi, P. BagliOni, NanOParticles Of calcium hydrOXide fOr wOOD cOnservatiOn. The deacidificatiOn Of the Vasa warship, Langmuir 21 (2005) 10743–10748.
- [9] R. GiOrgi, D. Chelazzi, P. BagliOni, COnservatiOn Of acid waterlOgged shipwrecks: nanOtechnOlOgies fOr de-acidificatiOn, Applied Physics A: Materials Science & PrOcessing 83 (2006) 567–571.
- [10] D. Chelazzi, R. GiOrgi, P. BagliOni, NanOtechnOlOgy fOr Vasa WOOD De-AcidificatiOn, MacrOmOlecular SympOsia 238 (2006) 30–36.
- [11] D. Chelazzi, R. GiOrgi, P. BagliOni, NanOtechnOlOgies fOr the cOnservatiOn Of waterlOgged wOOD: the Vasa case studies, in: R. FOrt, M. Alvarez de BuergO, M. GOMEZ-Heras, C. Vazquez-CalVO Eds., PrOceedings Of HWC 2006 - Heritage, Weathering and COnservatiOn cOnference, Madrid, June 21-24, TaylOr & Francis/A.A.Balkema Publishers, LOndOn, 2006, pp. 797–802.
- [12] Organ in the KenilwOrth UniOn Church: <http://www.kuc.org/music/Organ.html>.
- [13] A. Aaslund, I. Ortgies, GOArt, GötebOrg Organ Art Center, GÖthenburg University, Sweden, PersOnal cOmmunicatiOn, 2006.
- [14] I.D. MacLeOd, C. Kenna DegradatiOn Of archaeOlOgical timbers by pyrite: OxidatiOn Of irOn and sulphur species, in: P. Hoffmann ed., PrOceedings Of the 4th ICOM GrOup OnWet Organic ArchaeOlOgical Materials COnterence,

Organic Archaeological Materials Conference, Stockholm, June 11–15, ICOM, Committee for Conservation, Working Group On Wet Organic Archaeological Materials, Deutsches Schiffahrtsmuseum, Bremerhaven,

Wiley & Sons, New York, 1996.

[25] T. Blanton, T.C. Huang, H. Toraya, C.R. Hubbard, S.B. Robie, D. Louer,

et al., JCPDS—International Centre for Diffraction Data Round Robin study

Of silver behenate. A possible low-angle X-ray diffraction calibration standard, Powder. Diffr. 10 (1995) 91–95.

[26] J.A. Lake, An iterative method of slit-correcting small angle X-ray data, Acta. Cryst. 23 (1967) 191–194.

[27] M. Kotlarchyk, S.H. Chen, Analysis of small-angle neutron-scattering spectra from polydisperse interacting colloids, J. Chem. Phys. 79 (1983) 2461–2469.

[28] H. Gustafsson, Organic Indoor Air Pollutants, Wiley-VHC, New York, 1999.

[29] J. Zhang, W.E. Wilson, P.J. Liou, Sources of Organic acids in indoor air: A field study, J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol. 4 (1994) 25–47.

[30] A.W. Brokerhof, M. Van Bommel, Deterioration of calcareous materials by acetic acid vapour: a model study, In: J. Bridgland Ed., Preprints of the 11th ICOM-CC Triennial Meeting, Edinburgh, September 1–6, James and James, London, 1996, pp. 769–776.

[31] E. Sasaoka, N. Sada, Md.A. Uddin, Preparation of macroporous lime from natural lime by swelling method with acetic acid for high-temperature desulfurization, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3943–3949.

[32] Y. Fors, M. Sandstrom, Sulfur and iron in shipwrecks cause conservation concerns, Chem. Soc. Rev. 35 (2006) 399–415.

[33] E.L. Ghisalberti, I. Godfrey, K. Kilminster, V.L. Richards, E. Williams, The analysis of acid-affected Batavia timbers, in: P. Hoffmann, J.A. Spriggs, T. Grant, C. Cook, A. Recht, Eds., Proceedings of the 8th ICOM Group On Wet