PROTECCIÓN CONTRA EL DETERIORO BIÓTICO Y ABIÓTICO DE MADERA MEDIANTE EL USO DE SISTEMAS SILANO/NANOPARTÍCULAS

WOOD PROTECTION AGAINST BIOTIC AND ABOTIC DETERIORATION BY THE USE OF SILANE / NANOPARTICLE SYSTEMS

Alfeiri, Paula V. [(1)] *; Mohamed, Cintia S. [(2)]; Canosa, Guadalupe [(3)]

Paula V. Alfieri[1*], Cintia S. Mohamed[2] y Guadalupe Canosa[3]

[(1)] Dra., Investigadora Adjunta. LEMIT, La Plata, Argentina
[(2)] Ing., Universidad Tecnológica Nacional, La Plata, Argentina
[(3)] Dra. Investiogadora Adjunta, Universidad Tecnológica Nacional, La Plata, Argentina

* Contacto: paulaalfieri@gmail.com

CÓDIGO: 4609791

Resumen

La madera, por su composición química, es muy susceptible a la acción de agentes bióticos y abióticos: se pueden mencionar como los tres principales, hongos xilófagos, humedad y fuego. Por ello, en este trabajo se formularon dispersiones de nanopartículas (nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice) en soluciones basadas en silanos (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano) para ser usados como impregnantes protectores. Dado que todso los componentes de las formulaciones tienen la capacidad de cargarse según el pH del medio, las soluciones se formularon con los dos perfiles de pH=3 y pH=8 (los cambios de pH se manejaron con el agregado de HCl o NH4OH en el momento de ser aplicado) y se analizó la capacidad de interacción. Las dispersiones de las nanopartículas son de base alcohólica y las concentraciones variaron del 1 al 10% m/v formuladas sobre soluciones Silano/silano =0,5. Las impregnaciones se realizaron por inmersión. Los resultados indicaron que todos los sistemas formulados generaron una buena protección contra los hongos y redujeron significativamente la absorción de agua debido a la modificación química y estructural de la pared celular. Además, mostraron a través de ensayos en Cabina Horizontal-Vertical y en una Cámara OI una buena eficiencia retardante del fuego debido a la carga inorgánica agregada y a la generación de un char más resistente dado fundamentalmente por la capacidad de absorción de energía de las nanopartículas.

Palabras-clave: maderas- protección-silanos-nanoparticulas

Abstract

Wood, due to its chemical composition, is very susceptible to the action of biotic and abiotic agents: the three main ones are wood decay fungi, humidity and fire. For this reason, in this paper, nanoparticle dispersions (nanosilver, copper nanoxide, nanozinc and nanosilics) were formulated in silane-based solutions (methyltriethoxysilane and n-octyltriethoxysilane) to be used as protective impregnants. Since all the components of the formulations have the capacity to be charged according to the pH of the medium, the solutions were formulated with the two profiles of pH = 3 and pH = 8 (the pH changes were managed with the addition of HCl or NH4OH in the moment of being applied) and the capacity for interaction was analyzed. The dispersions of the nanoparticles are alcohol-based and the concentrations varied from 1 to 10% m / v formulated on Silane / silane solutions = 0.5. The impregnations were did by

immersion. The results indicated that all the formulated systems generated good protection against fungi and significantly reduced water absorption due to the chemical and structural modification of the cell wall. In addition, they showed through tests in Horizontal-Vertical Cabin and in an OI Chamber a good fire retardant efficiency due to the added inorganic load and the generation of a more resistant char, mainly given by the energy absorption capacity of the nanoparticles.

Keywords: wood-protection-silanes-nanoparticles

1. INTRODUCCIÓN

La madera, por su composición química, es muy susceptible a la acción de agentes bióticos y abióticos: se pueden mencionar como los tres principales, hongos xilófagos, humedad y fuego. La acción de agentes biológicos; su ataque ocurre en diferentes partes de la pared celular dependiendo del tipo de organismo agresor y de sus características metabólicas. El biodeterioro de la madera es un fenómeno complejo que implica alteraciones de las propiedades físico-químicas y mecánicas de la misma. A ello hay que añadirle las modificaciones del aspecto estético que se producen en los objetos afectados. La intensidad de las alteraciones, se produce en función de los componentes orgánicos disponibles según el tipo de sustrato y de las condiciones ambientales. .

Por último, como es conocido, la eficacia de las nanopartículas está esencialmente influenciada por el medio en el que están dispersas, el tamaño de las partículas en dispersión y la estabilidad de la dispersión. La principal limitación la dispersión puede resolverse mediante la identificación de un medio adecuado (Faria et al. 2012, 2014).

El conocido auge de la nanotecnología lleva ya sus años pero el enfoque de usar nanomateriales para proteger la madera es muy reciente. Se están llevando a cabo estudios para desarrollar nuevas formulaciones nanometales y nanoóxidos metálicos como conservantes de la madera y / o la incorporación de nanomateriales en madera y recubrimientos conservantes para mejorar su (Donath et al., 2006; Cubillo et al. 2006; Nair et al. 2017; Oliver et al. 2015; Percival et al. 2005; Schupper, 2009)

El uso de nanometales y nanoóxido de metal se justifica en tiene varias ventajas sobre sus contrapartes elementales. El tamaño extremadamente pequeño aumenta la superficie efectiva total que a su vez incrementa la reactividad y eficacia (Faria et al. 2012, 2014). Otra ventaja que estas presentan es que su tamaño es menor que el tamaño de los poros y radios de las madera (400-600 nm). Esto hace que la penetración completa de la formulación (Nair et al. 2017). Se han realizado varios estudios para evaluar la eficacia de varias nanopartículas para la conservación y protección de la madera. Por ejemplo, el óxido de zinc (ZnO) es ampliamente utilizado en aplicaciones debido a su estabilización UV, antimicrobiano y antibacteriano (Oliver et al. 2015; Percival et al. 2005; Schupper, 2009). Más de estos estudios estaban en el análisis de dispersiones comercialmente disponibles evaluando sus propiedades de resistencia a hongos, termitas y lixiviación.

Por ello, en este trabajo se formularon dispersiones de nanopartículas (nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice) en soluciones basadas en silanos (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano) para ser usados como impregnantes protectores.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Impregnantes

Se formularon dispersiones de nanopartículas (nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice) en soluciones basadas en silanos (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano) para ser usados como impregnantes protectores.

La soluciones impregnantes se realizaron a un pH= 8±0.2, ya que la tasa de hidrólisis alcóxidos de silicio presenta un mínimo a pH = 3 ±0.2 y aumenta exponencialmente tanto a pH más bajo como más alto, contrariamente a la condensación que a ese pH presenta una tasa máxima. Siendo la hidrólisis la que regula el proceso sol gel, se aseguró que los silanos no reaccionen fuera de la madera manteniendo una tasa mínima de esta. Además, como otra regulación, se utilizó un r bajo para asegurar que haya ramificación, formando así un film y no un agregado particulado.

Además, las nanopartículas tienen la capacidad de cargarse según el pH del medio, por ello también se formularon con los dos perfiles de pH mencionados.

Los cambios de pH se manejaron con el agregado de HCl o NH_4OH en el momento de ser aplicado, para que la modificación de las tasas se produzcan dentro de la madera.y se analizó la capacidad de interacción. Las dispersiones de las nanopartículas son de base alcohólica y las concentraciones variaron del 1 al 10% m/v formuladas sobre soluciones Silano/silano =0,5. Las impregnaciones se realizaron por inmersión, Tabla 1.

Tabla1. Las formulaciones impregnantes a base de silanos/nanocompuestos

Id.	**Agente**	**Solvente**	**Concentración**
MTES/nSi	Metiltrietoxisilano/nanoSiO_2	80/20 % v/v etanol/Hidróxido de amonio	Silano/nano =0,3 Silano/nano =0,5 Silano/nano =0,8
MTES/nAg	Metiltrietoxisilano/nanoAg		
MTES/nZn	Metiltrietoxisilano/nanoZn		
MTES/nCu	Metiltrietoxisilano/nanoCuO		
OTES/nSi	n-octiltrietoxisilano/nanoSiO_2		
OTES/nAg	n-octiltrietoxisilano/nanoAg		
OTES/nZn	n-octiltrietoxisilano/nanoZn		
OTES/nCu	n-octiltrietoxisilano/nanoCuO		

2.2 Estudio de la modificación química: FT-IR

La forma de estudio más utilizada para evidenciar que ha habido una reacción química con los componentes de la madera es la espectroscopia infrarroja por transformada de Furier (FT-IR). Los espectros de FT-IR se realizaron en el CIDEPINT, a temperatura ambiente, con un rango de lectura de longitud de onda entre 4000 y 600 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1}. Estos espectros fueron realizados por reflectancia utilizando el accesorio U-ATR (Attenuated Total Reflactance), el cual permite irradiar la muestra directamente, sin preparación previa. El tamaño de muestra utilizado fue de 200x200x200mm. Este análisis se utilizó para evidenciar la existencia de una reacción química entre la madera y los impregnantes. Esto se demuestra mediante los cambios revelados en las bandas características de los grupos hidroxilo de la pared celular de la madera de forma comparativa entre las muestras tratadas y sin tratar. Para esto se identificó las bandas características de la madera sin tratar y se tuvo en cuenta aquellas de cada uno de los componentes.

2.3 Resistencia al biodeterioro

Las muestras de madera se expusieron a especies de hongos xilófagos, representando a cada una de las pudriciones en condiciones de laboratorio, dos de estos agentes son autóctonas (*T. versicolor*, *P. chaquensis* y *C. globosum*). La exposición de la madera a los agentes degradantes se realizó siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM D 2017. La evaluación del comportamiento se determinará gravimétricamente por pérdida de peso y por observación a micro y macro escala del estado del sustrato. Además se realizó un análisis visual del tipo de efecto biocida de los tratamientos: se determinó que un tratamiento era fungiestático cuando hay desarrollo en etapas tempranas del cultivo pero este no prolifera en el tiempo y fungicida cuando hay inhibición inmediata del crecimiento

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Estudio de la modificación química: FT-IR

Se identificó las bandas características de la madera sin tratar y se tuvo en cuenta aquellas de cada uno de los componentes. Esto último se realizó utilizando los espectros brindados de la caracterización comercial. Las bandas características de los –OH de la pared celular de la madera son: a 3400 cm^{-1} de fuerte absorción y una banda de menor absorción a los 2950 cm^{-1} que representan el estiramiento de enlace O-H, otra a los 1.650 cm -1 la cual representa la banda de deformación de –OH y por último, se observa una banda ancha en el intervalo de 1.000-1.200 cm^{-1} debido a la flexión O-H de grupos hidroxilos primarios y secundarios de celulosa (Fengel et al., 1995), Figura 1.

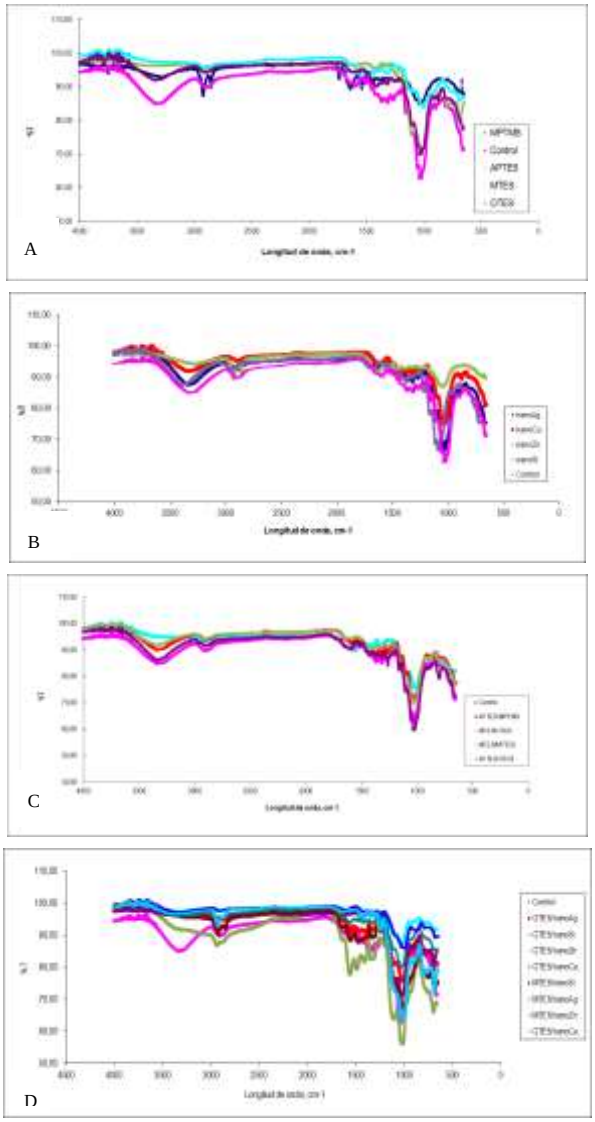

Figura 1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Furier (FT-IR) Maderas tratadas con impregnantes basados en silanos, B) Maderas tratadas con impregnantes basado en nanoparticulas, C) Maderas tratadas con impregnantes basados en mezcla de silanos y D) Maderas tratadas con impregnantes basados en mezcla de silano/nano

En la Figura 1A se muestran los espectros de las maderas tratadas con los silanos. Las bandas típicas de enlaces de celulosa y silanos son detectables, aunque se superponen en gran medida. Las bandas debidas a los silanos son: 800 cm^{-1} (estiramiento simétrico Si-O-Si), 1,070 cm^{-1} (estiramiento asimétrico Si-O-Si), 1,270 cm^{-1} (deformación simétrica

Si-CH_3), 1,108 cm^{-1} (estiramiento Si-O-R, R = grupo etoxi) (Ebadi, 2016). La banda ancha debido a la flexión O-H mencionada, no posibilita una clara atribución de las señales correspondientes a los enlaces Si-O-Si y Si-O-C en el mismo intervalo, aparte de la frecuencia de estiramiento a 1,180 cm^{-1} de unidad Si-O-C, donde el átomo de carbono pertenece a la unidad de glucosa de celulosa , pero se observa una disminución en su intensidad por lo que podría atribuirse a una modificación química debido a las pérdida de detección de las flexiones de los –OH y una no detección de los enlaces Si-O-C, por ser estos reducidos respecto a los –OH, por lo que se produce un enmascaramiento (Parrill, 1992). Esta última confirma la interacción química entre el siloxano y la celulosa.

Los picos a 3400 y 1500 cm^{-1} en el espectro de todas las muestras se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (Clausem et al. 2010), que son principalmente enlaces químicos que interactúan con los silanos como se mencionó anteriormente (Mantanis et al. 2014; Lykidis et al. 2016). Los picos a 1400 cm^{-1} y 1112 cm^{-1} en ambas muestras se atribuyen a la vibración de flexión de los enlaces y la asimétrica estirando la vibración de los enlaces Si- O- Si (Zhang et al., 2013). El nuevo espectro emergente a 600 cm^{-1} se atribuye a la vibración del enlace Si- O- Si (Milani et al. 2007). El pico a 2900 cm^{-1} corresponde al estiramiento y vibración asimétrica de -CH_3 (Mattos and Magalhanes 2017). La aparición de -CH_3 es debido a la hidrólisis y polimerización de entre la madera y los silanos, lo cual muestra que la mezcla de silanos/nanopartículas produce la modificación química más eficiente, Figura 1.D. Por otra parte, el pico de los grupos C-C a 1664 cm^{-1} (Hill and Papadopoulos, 2001), como se ha informado anteriormente, no se ha observado en el espectro de cualquiera de los tipos de madera, lo que indica la ruptura de los enlaces –C-C. (Hübert et al. 2010), demostrando una hidrólisis y condensación completa con los componentes de la madera.

3.2 Microanálisis estructural: Microscopia electrónica de Barrido - Espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (SEM-EDAX) y Microscopía óptica (MO)

La Figura 2 muestra las imágenes SEM de la impregnación con silanos/nanopartículas y su respectivo análisis EDAX En este caso, se puede observar cambios estructurales muchos mayores que los sistemas anteriores y más aun con la madera sin tratar. En todos los casos (Figura 2 a-c), menos en el uso de nanozinc (Figura 2 d), se observó formación de microestructuras entre las paredes celulares de las traqueidas de la madera. En el caso del nanozinc, se observó la formación de un recubrimiento, similar a lo que sucedía a pH ácido cuando solo se utilizaba silanos. Esto podría deberse a que el nanozinc reaccionaría rápidamente con el cambio de pH al agregar en la formulación el NH_4OH reaccionando con los silanoles por lo que en este caso, solo los silanos estarían reaccionando con los –OH de la madera generando esta distribución uniforme. En cambio, las otras nanopartículas, generarían anclajes celulosa-silano/silano-celulosa, generando una red polimérica mayor, por ello puede evidenciarse mediante microscopia electrónica. También se puede observar que hay una mayor formación polimérica en todas las muestras, lo que conlleva a pensar que se produjo un mayor ingreso de moléculas a la madera. Esto podría deberse a que, en la formulación la presencia de los silanos generan una estabilidad de la emulsión por reducción de la energía superficial

que tienen las nanopartículas, por formación de enlaces no covalentes (puentes de hidrogeno y dipolo-dipolo).

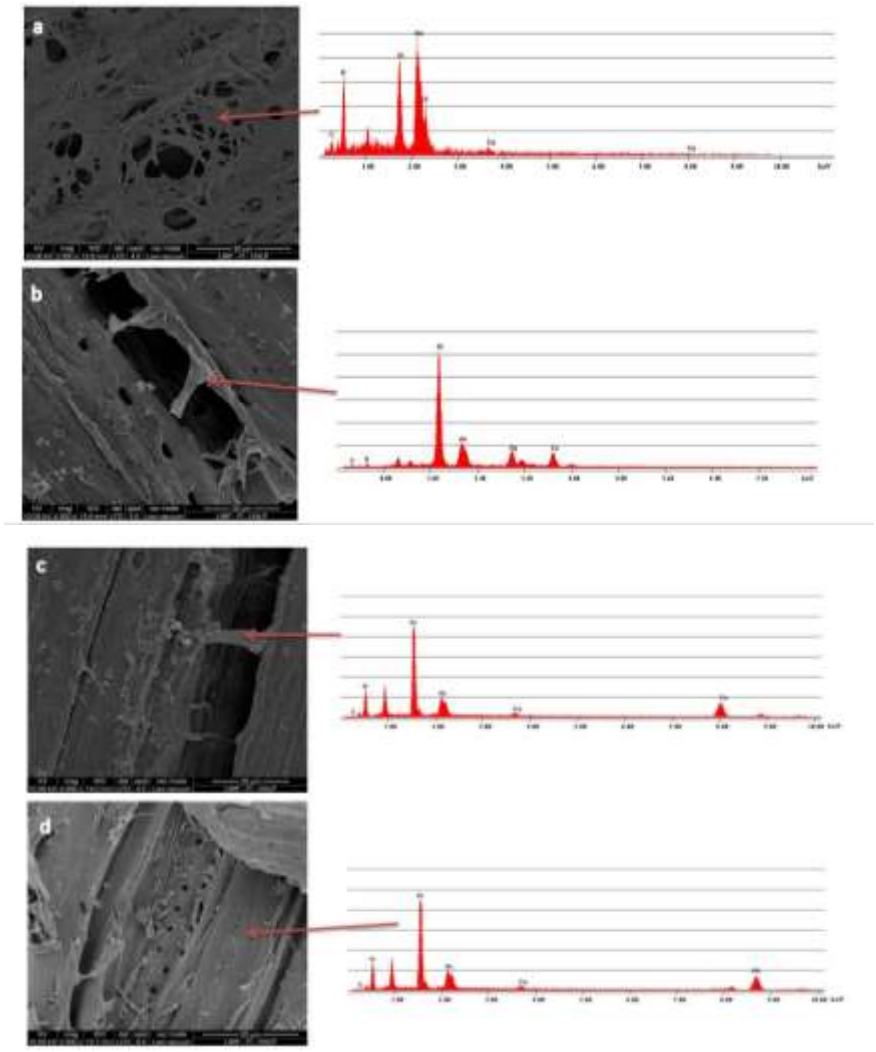

Figura 2. SEM-EDAX de impregnantes basados en Silanos y nanopartículas: madera impregnada con MTES y a) nanoSi, b) nanoAg, c) nanoCu y d) nanoZn.

Esta situación, haría que las nanopartículas y los oligómeros de silanos se mantengan estables en la emulsión, evitando su aglomeración y precipitado. Una vez que se produce el ingreso a la madera, este equilibrio se perdería en primera instancia, por la presencia de moléculas de agua que dan inicio a las reacciones de hidrolisis y

condensación y en un segundo plano, por atracción de los –OH de la celulosa que acaba de ser atacada por el pH de la solución y la reactividad de las nanopartículas.

Este aumento de la energía entrópica del sistema hace que todo el sistema tienda a disminuirla generando enlaces covalentes entre las nanopartículas, la celulosa y los silanos en proceso de condensación, generando un composite trimétrico orgánico-inorgánico-nanometal (Liu et al., 2015; Fransman et al., 2016; Hsieh et al., 2011; Ding et al., 2011; Scheffer et al., 1998)

Para observar la estructura de la pared celular, se realizó cortes ultradelgados, con fijación química y contraste, Figura 3. En las imágenes se puede observar la formación polimérica sin contraste con el anclaje nanoparticulado en las capas internas de la pared celular (a-c) menos en el caso del nanozinc que se observa la formación de una película que recubre la capa S_3 localizándose en el lumen celular (d). En este último se observa la formación de una película que recubre la capa S_3 localizándose en el lumen celular (d). En los cortes delgados, se observa un lumen obliterado y una falta de delimitación entre las traqueidas debido a la formación de la mencionada red polimérica madera-silano-nanopartícula intra e intercelular (e-f).

Las imágenes entonces corroboran lo antes planteado en cuanto a sitio de modificación y cantidad de moléculas que ingresaron a la madera. En todos los casos, las imágenes fueron de similar estructura, por ello se muestra solo algunos ejemplos relevantes.

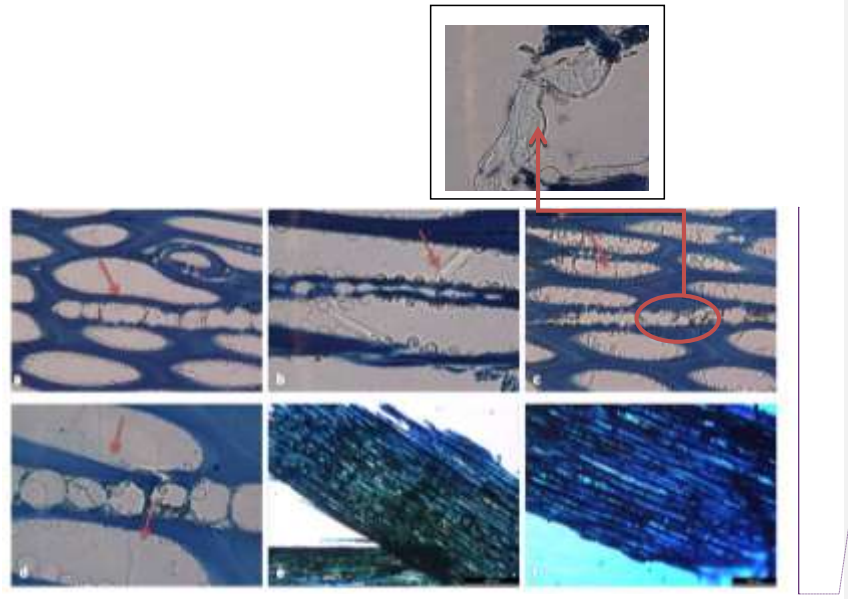

Figura 3. Microscopia óptica de preparados ultradelgados con fijación, deshidratación, inclusión en resinas epoxi, ultramicrotomía, contraste de tratamientos con silanos/nanoparticulas a pH alcalino a) OTES/nanoSi, b) OTES/Ag, c) OTES/Cu, d) OTES/Zn y preparados de cortes delgados de OTES/nanosilice (e) y OTES/nanoplata (f). Las flechas indican sitio donde se produjo la modificación química

Comentado [GB1]: FALTA MADERA SIN TRATAR PARA USAR COMO BLANCO TESTIGO A FIN DE HACER ESTUDIOS COMPARATIVOS

En resumen, se puede decir que todos los tratamientos y métodos de aplicación propuestos generaron la modificación química de la madera

3.3 Resistencia al biodeterioro

Los resultados se muestran en la Figura 4, donde se representa el porcentaje de pérdida de peso de cada tratamiento a las 16 semanas de exposición de cada una de las especies que representan los tres tipos de pudrición más importantes. Se puede observar que en todos los casos los tratamientos redujeron la pérdida de masa de todas las probetas, independientemente de la especie a la que fue expuesta, por lo tanto, se puede afirmar que todos los tratamientos tienen la capacidad de proteger a la madera de la degradación fúngica, independientemente del tipo de pudrición que este produzca. Esto último, lleva a pensar que la modificación química efectivamente se produce en las diferentes capas de la pared celular, ya que la diferencia de pudrición, está dada básicamente por el polímero que los hongos atacan (Filho and Alves, 2012; Verdejo et al. 2012; Stéfani et al. 2011; Panov et al. 2009; Broda and Mazela, 2017).

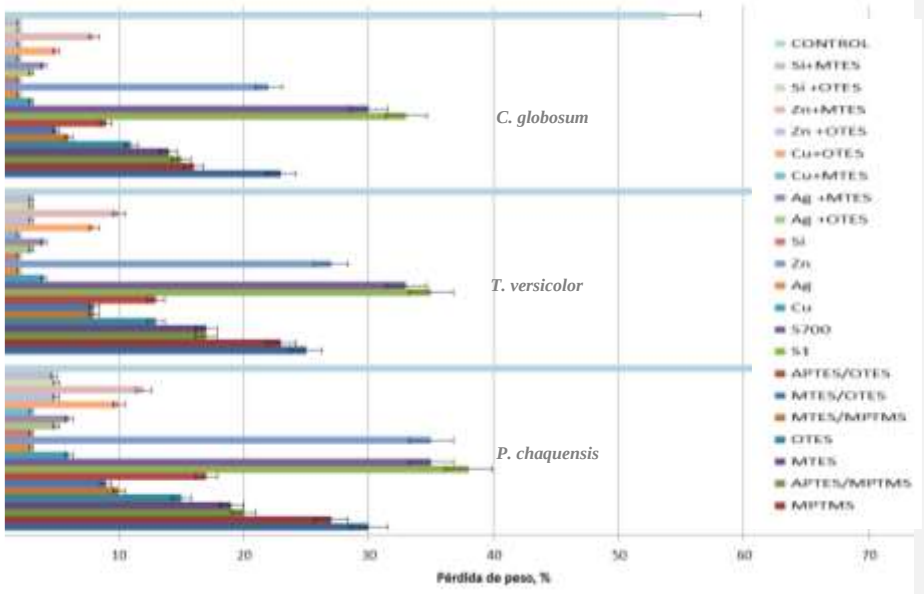

Figura 4. Porcentaje de pérdida de peso de cada tratamiento a las 16 semanas de exposición de cada una de las especies que representan los tres tipos de pudrición más importantes.

Dentro de las especies, se puede observar analizando la pérdida de peso diferencial de los controles según a la especie que fue expuesta que la más agresiva es *P. Chaquensis* (Pudrición blanca degrada lignina), seguido de *T. versicolor* (Pudrición parda o cubica degrada celulosa) y por ultimo *C. globosum* (pudrición blanda, degradación de laminillas medias). Este orden se condice con el tipo de pudrición identificada q estos producían.

De un análisis global por tipo de impregnante implementado se pudo discriminar que grupo se obtiene mejor performance en resistencia a la degradación biológica, Figura 5.

En el gráfico se muestra el promedio obtenido de la pérdida de masa luego de las 16 semanas de exposición de las variables de principios activos de las formulaciones. Para esto se promediaron las pérdidas de peso de las tres pudriciones para cada variable de formulación. Este análisis permite discriminar que la mejor performance en cuanto a resistencia fúngica está dada por la mezcla de silanos/nanocompuestos, seguido de los nanocompuestos, luego por los silanos y por último por lo siloxanos.

En la Figura 5. se puede observar que las formulaciones siguen el mismo patrón de performance, independientemente del tipo de pudrición: la menor pérdida de masa son las basadas en la mezcla de silanos/nanocompuestos (con pérdidas de 3,13±2,34%; 2,45±2,23% y 1,58±0,96% *para P. chaquensis, T. versicolor* y *C. globosum* respectivamente), seguido por las formulaciones basadas en nanocompuestos (con pérdidas de 8,65±1,73%; 5,81±3,2% y 4,65±0,49 % para P. chaquensis, T. versicolor y aquel no identificado respectivamente) seguido los silanos (con pérdidas de 12,10±6,17%; 9,98±3,42% y 7,55±0,96% para *P. chaquensis, T. versicolor* y *C. globosum* respectivamente), y por último los siloxanos (con pérdidas de 29,31±3,84; 26,81±8,60 y 9,88±1,06% para *P. chaquensis, T. versicolor* y *C. globosum* respectivamente).

En este caso la performance de los tratamientos frente agentes bióticos, se observa un efecto sinérgico al igual que en la hidrorrepelencia: cuando en la formulación se conjugan los silanos y los nanocompuestos, ya que se comportan con una performance mayor que la sumatoria de cada uno individualmente. Esto permite inferir, que la modificación química de la madera es la que estaría otorgando la resistencia a la degradación y no así la presencia de los compuestos.

Esto quiere decir, que la protección en este caso se logra por el cambio en la estructura química y física de la madera, impide que el hongo pueda utilizarla como fuente de carbono: el cambio estructural y químico de los polímeros de la madera hace que no se produzca la hidrólisis enzimática, debido a que sus baterías no los "reconocerían" como sustratos enzimáticos (modelo llave-cerradura, el complejo enzima-sustrato, es muy específico, por lo cual cualquier cambio impide su función), impidiendo su desarrollo (De Vetter et al., 2009a-b; Liu 2016; Youming, et al. 2015).

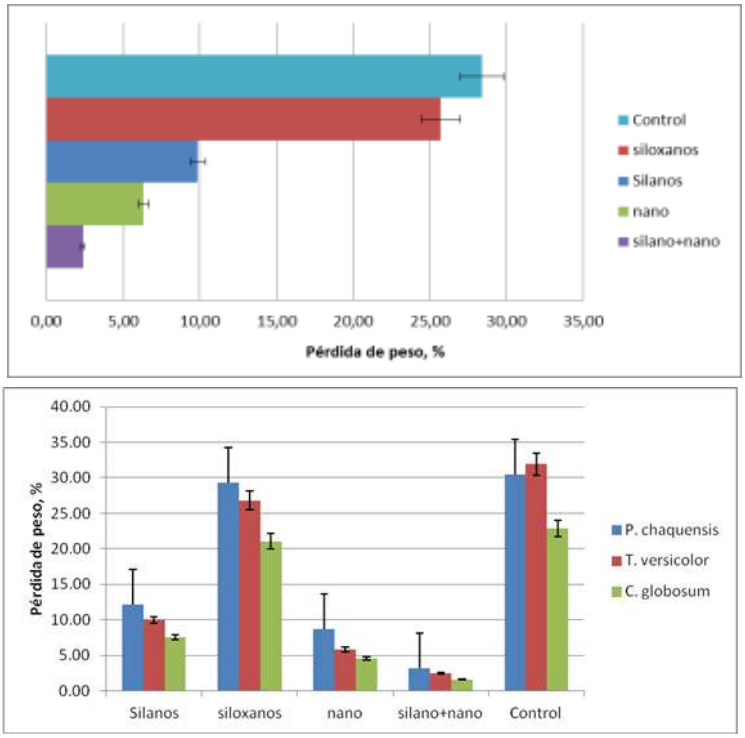

Figura 5. Porcentaje de pérdida de peso a las 16 semanas de exposición los principios activos de las formulaciones para todas las pudriciones (arriba) y discriminando por tipo de pudrición (abajo)

4. CONCLUSIONES

En los sistemas de silanos/ nanopartículas se pudo observar que el efecto sinérgico estaría dado por la polimerización diferencial respecto a los componentes individuales: generarían anclajes celulosa-silano/silano-celulosa, generando una red polimérica mayor, por ello puede evidenciarse mediante microscopia electrónica.

También se puede observar que hay una mayor formación polimérica en todas las muestras, lo que conlleva a pensar que se produjo un mayor ingreso de moléculas a la madera. Esto podría deberse a que, en la formulación la presencia de los silanos generan una estabilidad de la emulsión por reducción de la energía superficial que tienen las nanopartículas, por formación de enlaces no covalentes (puentes de hidrogeno y dipolo-dipolo). Esta situación, haría que las nanopartículas y los oligómeros de silanos se mantengan estables en la emulsión, evitando su aglomeración y precipitado.

Una vez que se produce el ingreso a la madera, este equilibrio se perdería en primera instancia, por la presencia de moléculas de agua que dan inicio a las reacciones de

hidrolisis y condensación y en un segundo plano, por atracción de los –OH de la celulosa que acaba de ser atacada por el pH de la solución y la reactividad de las nanopartículas. Este aumento de la energía entrópica del sistema hace que todo el sistema tienda a disminuirla generando enlaces covalentes entre las nanopartículas, la celulosa y los silanos en proceso de condensación, generando un composite trimétrico orgánico-inorgánico-nanometal.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo realizado en el marco del Proyecto "Estado de conservación del patrimonio arquitectónico: Técnicas de reparación y promoción de posibles circuitos turísticos en localidades, pueblos y ciudades de la provincia de Buenos Aires" subvencionado por el CICPBA dentro del programa "Proyectos de Innovación y Transferencia en Áreas Prioritarias de la Provincia de Buenos Aires Aires ", resolución de directorio N ° 428/16.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Broda, M. Mazela, B. (2017) Application of methyltrimethoxysilane to increase dimensional stability of waterlogged wood Journal of Cultural Heritage 25, 149–156

Clausen, C.A., Green, F., Nami, S.K. (2010) Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide, Nanoscale Res. Lett. 5: 1464–1467, http://dx.doi.org/10.1007/s11671-010-9662-6.

Cubillo, C., Pecharromán, E., Aguilar, J., Santarén, J.S., (2006) Antibacterial activity of copper monodispersed nanoparticles into sepiolite, Journal of Material Science, 41, 5208–5212.

De Vetter L, Depraetere G, Stevens M, Janssen C, Van Acke J. (2009a) Potential contribution of organosilicon compounds to reduced leaching of biocides in wood protection. Ann For Sci.; 66

De Vetter L, Van den Bulcke J, De Windt I, Stevens M, VanAcker J. (2009b) Preventive action of organosilicon treatments against disfigurement of wood under laboratory and outdoor conditions. Int Biodeter Biodegr.;63: 1093–101

Ding, X., Zhou, S., Gu, G., Wu, L. (2011) A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/TiO2nanocompositecoatings with long-term durability, J. Mater. Chem. 21, 6161–6164

Donath et al., (2006) Treatment of wood with aminofunctional silanes for protection against wood destroying fungi Holzforschung 60(2):210-216

Faria A.F. et al. (2014) Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 113, 115– 124

Ebadi S.E (2016) mechanical behavior of hydrothermally treated oil palm wood in different buffured pH media. Wood and fibers science, 48 (3) 1-9.

Faria, A.F., Martinez D.S.T., Moraes, A.C.M., Maia da Costa, M.E.H., Barros, E.B., Souza A.G., Filho, A.J., Alves, O.L. (2012) Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of Ag nanoparticles,Chem. Mater. 24, 4080–4087

Fengel D, Jakob H, Storobel C (1995) Influence of the alkali concentration on the formation of cellulose. Horzforschung 49: 505-511

Filho, A.J. and Alves, O.L. (2012) Unveiling the role of oxidation debris on the surface chemistry of graphene through the anchoring of Ag nanoparticles,Chem. Mater. 24, 4080–4087

Fransman, W., Bekker, C., Tromp, P., Duis, W. (2016) Potential Release of Manufactured Nano Objects During Sanding of Nano-Coated Wood Surfaces The Annals of Occupational Hygiene, 60 (7), 875–884 https://doi.org/10.1093/annhyg/mew031

Hill C.A.S. and Papadopoulos AN. (2001) A review of methods used to determine the size of the cell wall microvoids of wood. J Inst Wood Sci.; 90:337–45.

Hsieh, C.T., Chang, B., Lin, J. (2011) Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating, Appl. Surf. Sci. 257, 7997–8002.

Hübert, T., Unger, B., Bücker,M. (2010) Sol–gel derived TiO2wood composites, J. Sol-Gel Sci. Technol. 53 384–389

Liu, M., Qing, Y., Wu, Y., Liang, J., Luo, S. (2015) Facile fabrication of superhydrophobic surfaces on wood substrates via a one-step hydrothermal process, Applied Surface Science 330, 332-338

Liu L, Qian M, Pa Song, Huang G, Yu Y, Fu S (2016) Fabrication of green lignin-based flame retardants for enhancing the thermal and fire retardancy properties of polypropylene/wood composites. ACS Sustain Chem Eng 4(4):2422

Lykidis, C., Bak, M., Mantanis, G., Németh, R. (2016) Biological resistance of pine wood treated with nano-sized zinc oxide and zinc borateagainst brown-rot fungi, Eur. J. Wood Wood Prod. 74 (2016) 909–911,http://dx.doi.org/10.1007/s00107-016-1093-3.

Mantanis, G., Terzi, E., Kartal, S.N. Papadopoulos, A.N. (2014) Evaluation of mold,decay and termite resistance of pinewood treated with zinc- and copper-based nanocompounds, Int. Biodeterior. Biodegrad. 90, 140–144, http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.02.010.

Mattos B.D., Magalhaes, W.L.E. (2017) Design and preparation of carbendazim-loaded alumina nanoparticlesas a controlled-release biocide for wood protection International Biodeterioration & Biodegradation 123 (2017) 174-181.

Miliani, C., Velo-Simpson, M.L., Scherer, G.W. (2007) Particle-modifiedconsolidants: a study on the effect of particles on sol-gel properties and consolidation effectiveness, J. Cult. Herit. 8 1–6, http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2006.10.002.

Nair, S., Pandey, K. K., Giridhar, B.N., Vijayalakshmi, G. (2017) Decay resistance of rubberwood (Hevea brasiliensis) impregnated with ZnO and CuO nanoparticles dispersed in propylene glycol International Biodeterioration & Biodegradation 122, 100-106

Oliver, M.K and Martinez, A. J (2014) How resident microbes modulate ecologically-important traits of insects, Current Opinion in Insect Science, 4, 1–7.

Panov, D., Terziev, N. (2009) Study on some alkoxysilanes used for hydrophobation and protection of wood against decayInternational Biodeterioration & Biodegradation 63, 456–461

Parrill T.M. (1992) Transmission infrared study of acid-catalyzed sol-gel silicacoatings during room ambient drying, J. Mater. Res. 7, 2230–2239

Percival, S.L., Bowler, P.G., Russell, D. (2005) Bacterial resistance to silver in wound care, Journal of Hospital Infection, 60, 1–7.

Scheffer, T.C.; Morrell, Jeffrey J. (1998) Natural durability of wood: a worldwide checklist of species Forest Research Laboratory, Oregon State University. Research Contribution 22, 58p.

Schuppler, M. (2009) Antimicrobial Properties of a Novel Silver-Silica Nanocomposite Material, Appl. Environ. Microbiol. 75(9), 2973–2976.

Stéfani, D., Paula, A.J., Vaz, B.G. Silva, R.A., Andrade, N.F., Justo, G.Z. Ferreira, C.V. , Filho, A.G.S., Eberlin M.N., Alves, O.L. (2011) Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon, J. Hazard. Mater. 189 (2011)391–396.

Verdejo, R., Lamorinierea, S., Cottam, B., Bismarck, A., Shaffer, M. (2007) Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes, Chem. Commun. 7, 513–515

Youming D, Xiaoyan S, Shifeng Z, Jianzhang L (2015) Dynamic mechanical properties and thermal stability of furfuryl alcohol and nano-SiO2 treated poplar wood. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 87(1):012027

Zhang, Z., MacMullen, J., Dhakal, H., Radulovic, J., Herodotou, C., Totomis, M., Bennett, N. (2013) Biofouling resistance of titanium dioxide and zinc oxide nanopar-ticulate silane/siloxane exterior facade treatments, Build. Environ. 59, 47–55, doi: dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2012.08.006.