کیتوزان هیدرولیزشده و کاربرد آن به همراه تانن به‌عنوان ماده‌ی حفاظتی چوب

غزال السادات قاسمی[۱]
یحیی همزه[۲]
داود افهامی[۳*]
علی عبدالخانی[۴]
رقیه حمزه زاده[۵]
داود ربیع[۶]

[۱] دانش‌آموخته کارشناسی‌ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۲] استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۳] استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۴] دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۵] کارشناس ارشد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

[۶] فوق‌لیسانس مهندسی صنایع چوب و کاغذ، مدیرعامل شرکت ربیع چوب، تهران، ایران

مسئول مکاتبات:
efhami@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۳۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹

چکیده

کیتوزان با وزن ملکلولی زیاد قابلیت نفوذ به دیوارۀ سلول‌های چوبی را نداشته و اثرات حفاظتی کمی برای افزایش دوام چوب دارد. از طرفی تانن نیز به‌آسانی از چوب‌های اشباع‌شده شسته شده و نرخ آبشویی بالایی دارد. هدف این پژوهش تولید کوپلیمر تانن –کیتوزان و بررسی مقاومت به پوسیدگی نمونه‌های اشباع شده با آن می‌باشد. از چوب راش در این پژوهش استفاده شد. در ابتدا برای کاهش وزن مولکولی کیتوزان از روش هیدرولیز اسیدی استفاده شد. سپس نسبت‌های مختلفی از کیتوزان هیدرولیزشده و تانن باهم برای یافتن بهترین فرمول‌بندی ترکیب شدند. پس از آبشویی پلیمرهای مختلف، از فرمول‌های نهایی با نسبت تانن به کیتوزان ۲: ۱ و ۱: ۱۰ برای اشباع با روش خلأ –فشار استفاده شد. بعد از اشباع و پخت کوپلیمر تانن/کیتوزان، آزمون آبشویی و مقاومت به پوسیدگی در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی سفید و قهوه‌ای انجام شد. نتایج نشان داد که افزودن هگزامین به کوپلیمر تانن –کیتوزان منجر به کاهش درصد آبشویی ماده‌ی حفاظتی از چوب و تثبیت و ماندگاری مواد می‌شود. همچنین مقاومت نمونه‌های چوبی در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی قهوه‌ای و سفید افزایش یافت. افزایش نسبت کیتوزان در ترکیب تانن/کیتوزان منجر به افزایش آبشویی ترکیب تانن/کیتوزان و کاهش مقاومت به پوسیدگی چوب‌های اشباع شده گردید.

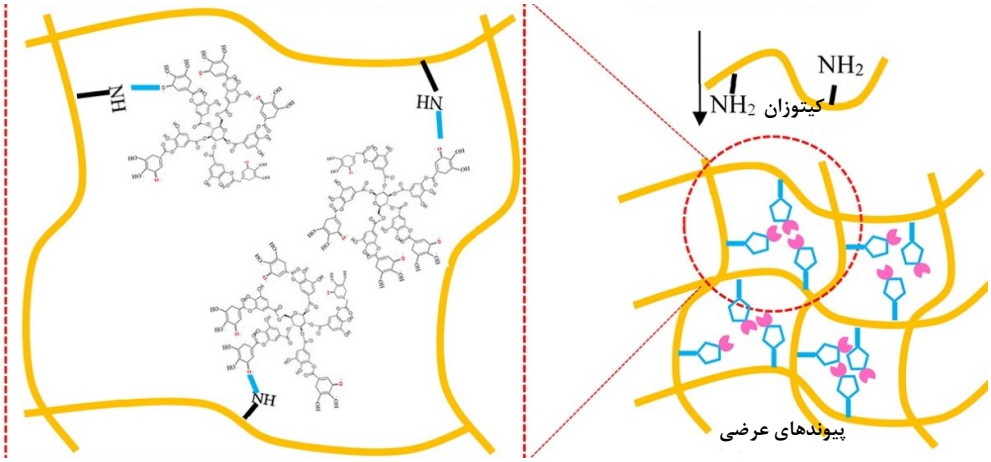
واژگان کلیدی: تانن، کیتوزان، هگزامین، اشباع چوب، پوسیدگی قارچی، آبشویی.

مقدمه

از انواع مواد طبیعی آلی مختلفی مانند اسانس‌های گیاهی، مواد استخراجی چوب‌های خیلی بادوام، مواد استخراجی گیاهان حاوی ترکیبات حفاظتی، موم و بره‌موم زنبورعسل، و کیتوزان و مشتقات آن برای حفاظت چوب استفاده می‌شود که در این میان کیتوزان و موم منشأ حیوانی دارند [۱، ۲]. کیتین یکی از پلیمرهای فراوان در طبیعت است که به‌طور عمده در پوستۀ سخت پوستانی مثل خرچنگ و میگو، کوتیکول حشرات و دیوارۀ سلولی قارچ‌ها یافت می‌شود. کیتوزان مشتقی از کیتین است که

از نظر خواص ضد میکروبی در برابر جلبک‌ها، مخمرها، برخی از باکتری‌ها و قارچ‌ها موثر است [۳]. کیتوزان نه تنها رشد قارچ‌ها را مهار می‌کند، بلکه ممکن است در غلظت‌های بالا به عنوان قارچ‌کش عمل کند [۴]. علاوه بر این، ویژگی‌های بسیار جالب دیگری مانند سازگاری زیستی، تجزیهٔ بیولوژیکی بالا، فعالیت زیستی و غیرسمی بودن برای انسان را دارد [۳، ۴]. کیتوزان را می‌توان به طور شیمیایی و یا آنزیمی اصلاح کرد [۵] تا رفتارهای ضدقارچی الیگومرهای آن (پنتامرها و هپتامرها) را افزایش داد [۶-۳].

تانن یکی از مواد حفاظتی طبیعی چوب است؛ اما یک نقطهٔ ضعف مهم دارد. تانن در چوب تثبیت نمی‌شود و با آبشویی از چوب خارج می‌گردد و اثر حفاظتی آن از بین می‌رود [۷]. روش‌های مختلفی برای تثبیت تانن و بهبود خواص حفاظتی آن در برابر عوامل مخرب چوب استفاده شده است که می‌توان به کاربرد همزمان بورات‌ها (اسید بوریک) و یا پلیمریزاسیون آن با ترکیبات آلی شیمیایی مانند فرم‌آلدئید و هگزامین اشاره کرد [۸]. اما این مواد مشکلات دیگری مانند مقاومت کم در برابر هوازدگی و ایجاد ترک در چوب دارند و همچنین، خود این ترکیبات نیز بر پایه مواد نفتی بوده و اثرات نامطلوب محیط زیستی زیادی دارند [۹]. با توجه به امکان واکنش ترکیبات تانن با کیتوزان به نظر می رسد که می‌توان کیتوزان و تانن را به چوب تزریق کرد و اجازه داد تا واکنش بین آنها صورت گیرد [۱۰، ۱۱]. این واکنش منجر به تشکیل مولکول‌های درشت‌تر شده (شکل ۱) که احتمال تثبیت آنها (هم تانن و هم کیتوزان) را افزایش داده و آبشویی این مواد را کم می‌کند. در عین حال، این دو ماده اثر حفاظتی یکدیگر را تقویت می‌کنند.



شکل ۱- مکانیسم تشکیل کوپلیمر تانن/کیتوزان [۱۰]

با توجه به امکان واکنش تانن با کیتوزان، می‌توان کیتوزان دپلیمریزه‌شده را به‌عنوان مادهٔ حفاظتی و تثبیت-کنندهٔ تانن در چوب استفاده کرد. پس از تزریق این دو ماده به چوب، واکنش آنها منجر به تشکیل مولکول‌های درشت‌تر شده که در برابر آبشویی مقاومت بیشتری خواهند داشت [۱۰]. باتوجه‌به اینکه هر دوی این مواد اثر حفاظتی دارند، کاربرد هم‌زمان آنها سبب بهبود حفاظت چوب در برابر عوامل مخرب قارچی می‌شود و اثرات حفاظتی آن بر اثر آبشویی و تماس با آب کمتر تحت‌تأثیر قرار می‌گیرد. هدف از این مطالعه کاهش وزن مولکولی کیتوزان از طریق هیدرولیز آن برای تزریق به چوب و کاربرد آن به‌عنوان مادهٔ حفاظتی همراه با تانن است. همچنین نسبت مناسب هر یک از ترکیبات و بررسی خواص حفاظتی این مواد در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی از دیگر اهداف این تحقیق می‌باشد. بدین منظور، ابتدا الیگومرهای تانن/کیتوزان با نسبت‌های مختلف تهیه شده و سپس مقاومت به آبشویی آن موردمطالعه قرار گرفت. در این مطالعه اثر هگزامین به عنوان تثبیت‌کننده بر فرمول تانن / کیتوزان نیز موردمطالعه قرار گرفت. در مرحله بعدی کو الیگومر منتخب با بیشترین مقاومت به آبشویی برای اشباع نمونه‌های چوبی مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

برای این مطالعه از چوب راش (*Fagus orientalis*) فاقد دل‌قرمزی و هرگونه معایب ظاهری برای اشباع نمونه‌ها و انجام آزمون‌های مقاومت به پوسیدگی استفاده شد. کیتوزان سیگما آلدریچ با وزن مولکولی پایین، درصد خلوص ۹۹/۵ درصد، با کد شناسه ۴۴۸۸۶۹ استفاده شد. تانن مصرفی از نوع تانن متراکم میموزا و محصول شرکت Mimosa extract company (PTY) کشور تانزانیا بود. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده، شامل هگزامین، هیدروکسیدسدیم، سولفیت‌سدیم و نیتریت سدیم بودند که از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شدند.

مراحل ساخت محلول‌های اشباع

آماده‌سازی کیتوزان

برای کاهش وزن مولکولی، ابتدا هیدرولیز اسیدی روی کیتوزان انجام شد. برای انجام هیدرولیز اسیدی از روش گزارش شده توسط Khademibami و همکاران [۱۲] استفاده شد. ابتدا ۵ گرم کیتوزان به آرامی به ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید استیک اضافه شد و با همزدن آرام محلول شفاف کیتوزان پس از ۲ ساعت حاصل شد. سپس ۲ گرم نیتریت سدیم در ۴ میلی‌لیتر آب حل شد و به محلول کیتوزان اضافه شد. با اضافه‌شدن نیتریت سدیم، محلول کیتوزان همگن و به رنگ نارنجی زرد به‌دست آمد. محلول آبی تانن نیز به صورت ۲۰ درصد وزنی تهیه شد. هگزامین به عنوان سخت‌کننده، ۷ درصد وزنی پودر تانن خشک به محلول آماده شده تانن/کیتوزان اضافه شد. سپس طبق جدول ۱ فرمول‌بندی‌های مختلفی از ترکیب تانن و کیتوزان تهیه شد.

در نهایت بر مبنای میزان آبشویی پلیمرهای اولیه پنج حالت طبق جدول ۲ انتخاب و برای اشباع چوب استفاده شد. در همه تیمارها محلول تانن ۲۰ درصد و محلول کیتوزان ۵ درصد بود.

جدول ۱- تیمارهای اولیه برای انتخاب نسبت‌های بهینهٔ تانن/کیتوزان به همراه هگزامین (نسبت‌های وزنی)

شمارهٔ تیمار	تانن محلول آبی ۲۰ درصد	کیتوزان محلول آبی ۵ درصد	هگزامین ۷ درصد وزن خشک تانن
۱	۱	۱	-
۲	۲	۱	-
۳	۱	۲	-
۴	۵	۱	-
۵	۵	۲	-
۶	۱۰	۱	-
۷	۱۰	۳	-
۸	۱	۰	-
۹	۰	۱	-
۱۰	۱	-	۷ درصد
۱۱	۱۰	۱	۷ درصد

جدول ۲- ترکیب پلیمری انتخاب شده برای اشباع چوب

ردیف	شرح تیمار	وزن محلول تانن (g)	وزن محلول کیتوزان (g)	هگزامین بر مبنای وزن خشک تانن (٪)
۱	محلول تانن ۲۰ درصد همراه هگزامین	۱۰۰	۰	۷
۲	کیتوزان ۵ درصد	۰	۱۰۰	۰
۳	نسبت تانن (۲)/کیتوزان (۱)	۴۰	۸۰	۷
۴	نسبت تانن (۱)/کیتوزان (۱۰) همراه هگزامین	۱۰	۱۰۰	۷
۵	نسبت تانن (۱)/کیتوزان (۱۰)	۱۰	۱۰۰	۰

اشباع چوب

ابعاد نمونه‌های مورد استفاده mm^3 ۵ × ۱۰ × ۳۰ (مماسی × شعاعی × طولی) بودند که بر اساس ابعاد آزمون مقاومت به پوسیدگی توصیه شده توسط Dickinson [۱۳] تهیه شدند. برای هر تیمار ۱۲ نمونه و برای اشباع آنها از فرایند سلول پر استفاده شد. نمونه‌ها قبل از اشباع در آون با دمای ۱۰۳ درجهٔ سلسیوس خشک و توزین شدند (m_1). سپس در داخل سیلندر، به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ اولیه به میزان ۰/۷ بار قرارگرفتنش تا حباب‌های هوای موجود در چوب خارج شوند. سپس با کمک خلأ محلول رزین به داخل سیلندر وارد شده و تحت‌فشار ۴ بار، و به مدت ۲ ساعت روی نمونه‌ها اعمال شد. پس از این مرحله، خلأ نهایی ۰/۴ بار به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در انتها نمونه‌ها از سیلندر خارج و پس از اندازه‌گیری وزن تر، داخل فویل پیچیده شدند و به آون با دمای ۱۲۰ درجهٔ سلسیوس انتقال یافتند. این مرحله برای پخت کوپلیمر تانن/کیتوزان داخل بافت چوب بود. پس از جداسازی فویل از روی نمونه‌ها، برای اندازه‌گیری وزن خشک (m_2)، داخل آون ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. درصد افزایش وزن[1] (WPG) و همچنین میزان ماندگاری (R) مواد در داخل چوب با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲ محاسبه شد که در آن، m_2 وزن خشک بعد از اشباع (g) و m_1 وزن خشک قبل از اشباع (g) و v حجم خشک نمونه‌ها (mm^3) است.

$$WPG\% = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1}\right) \times 100 \quad (۱)$$

$$R\ (kg/m^3) = \left(\frac{m_2 - m_1}{V}\right) \times 10^6 \quad (۲)$$

[1] Weight percentage gain

آزمون‌های انجام‌شده روی نمونه‌های چوبی اشباع‌شده

آزمون آبشویی

آبشوئی نمونه‌های چوبی اشباع‌شده طبق استاندارد EN 84 انجام شد. نمونه‌ها در آب مقطر با نسبت ۵ برابر حجم غوطه‌ور شدند و به مدت ۲۰ دقیقه تحت خلاء ۴ کیلوپاسکال قرار گرفتند. در ادامه، نمونه‌ها به‌مدت ۲ ساعت قبل از اولین تعویض در آب باقی ماندند. سپس نمونه‌ها به‌مدت ۱۴ روز در آب مقطر غوطه‌ور شده و ۹ مرتبه دیگر آب مقطر در این دوره تعویض شد. بعد از آزمون آبشوئی، نمونه‌ها جهت مشروط‌سازی تا وزن ثابت، در کلیمای استاندارد (رطوبت نسبی ۶۵٪ و دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد) قرار گرفتند. بعد از مشروط‌سازی، وزن خشک بعد از آبشویی نمونه‌ها (خشک شدن در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد (m_3). مقدار کاهش وزن نمونه‌ها بعد از آبشویی (LR%) با استفاده از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$LR\% = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100 \quad (۳)$$

همچنین مقادیر آبشویی وزن خشک ماده حفاظتی (LR*%) نیز با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد.

$$LR^*\% = \frac{(m_4 - m_5)}{m_4} \times 100 \quad (۴)$$

که در آن m_4 وزن ماده خشک جذب شده و m وزن ماده باقی‌مانده پس از آبشویی است. برای به دست آوردن وزن ماده خشک جذب شده، اختلاف وزن خشک نمونه‌های چوبی قبل و بعد از تیمار در نظر گرفته شد. همچنین به‌منظور دسترسی به وزن ماده باقی‌مانده پس از

آبشویی، تفاضل وزن خشک نمونه تیمار نشده و وزن خشک بعد از آبشویی محاسبه شد. البته دراین‌رابطه باید از خطای حاصل از شستشوی مواد استخراجی چوب چشم‌پوشی کرد.

آزمون مقاومت به پوسیدگی

آزمون مقاومت به پوسیدگی بر اساس راهنمای کلی استاندارد اصلاح شده (۱۹۹۶) EN 113 انجام گرفت. اما برای تسریع در زمان انجام آزمون از ابعاد و زمان گفته شده در مطالعهDickinson [۱۳] استفاده شد. این آزمون به روش غربال‌گری معروف بوده و در میان پژوهشگران حوزه حفاظت چوب بارها استفاده شده است. در این مطالعه از قارچ‌های *Trametes versicolor* (مولد پوسیدگی سفید) و همچنین قارچ *Gloeophyllum trabeum* (مولد پوسیدگی قهوه‌ای) استفاده شد. کشت قارچ‌ها بر روی محیط مالت-آگار (۴۰ گرم در لیتر مالت و ۲۰ گرم در لیتر آگار) انجام شد. بعد از رشد کامل قارچ در محیط کشت، نمونه‌ها به‌مدت ۸ هفته در دمای ۲۲ درجهٔ سلسیوس و رطوبت نسبی ۷۰ درصد در مجاورت قارچ قرار گرفتند. برای استریل نمونه‌های چوبی از اتوکلاو استفاده شد. آزمون مقاومت به پوسیدگی بر روی نمونه‌های آبشویی‌شده و آبشویی نشده انجام شد. داخل هر ظرف یک نمونه شاهد، یک نمونهٔ تیمارشدن قبل از آبشویی و یک نمونهٔ تیمارشدن بعد از آبشویی قرار گرفت. وزن خشک نمونه‌های چوبی قبل از در معرض قرارگیری اندازه‌گیری شد (W_1). بعد از آزمون، میسیلیوم‌ها از روی نمونه‌ها پاک شد و جهت اندازه‌گیری درصد رطوبت (MC%)، وزن تر (W_2) آنها اندازه‌گیری شد (رابطهٔ ۵). در نهایت وزن خشک نمونه‌ها (W_3) بعد از قرارگیری در آون با دمای ۱۰۳ درجهٔ سلسیوس به‌دست آمد. کاهش وزن نمونه‌ها (WL%) برمبنای وزن خشک اولیه به‌عنوان معیار مقاومت به پوسیدگی قارچی با استفاده از رابطهٔ ۶ محاسبه شد. در پایان از مقادیر کاهش وزن بدست آمده مطابق با اطلاعات استاندارد (۲۰۰۶) EN 350 برای طبقه‌بندی دوام نمونه‌ها استفاده شد.

$$MC\ \% = \frac{W_2 - W_1}{W1} \times 100 \quad (۵)$$

$$WL\ \% = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100 \quad (۶)$$

جدول ۳ طبقه‌بندی مقاومت به پوسیدگی طبق استاندارد EN 350:2016 با استفاده از مقادیر کاهش وزن

درصد کاهش وزن (٪)	شرح کلاسه‌بندی
۵ > کاهش وزن	بسیار بادوام
۱۰-۵	بادوام
۱۵-۱۰	دوام متوسط
۳۰-۱۵	کم دوام
۳۰ < کاهش وزن	بی‌دوام

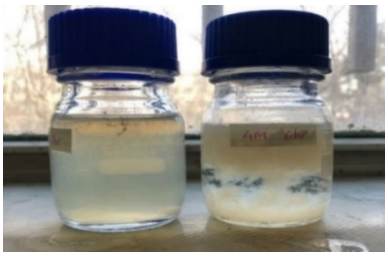
آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

از طیف‌سنجی FTIR برای بررسی واکنش بین تانن، کیتوزان و اجزای چوب کمک گرفته شد. به این منظور از چوب‌های تیمارشدن و همچنین چوب تیمار نشده نمونه‌گیری و برای آزمون FTIR استفاده شد. نمونه‌ها بعد از پودری شدن داخل آون ۷۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و داخل ظرف بسته به آزمایشگاه مربوطه انتقال یافتند. آزمون FTIR با استفاده از دستگاه مدل II TENSOR ساخت کمپانی BRUKER آلمان انجام شد. طیف‌سنجی در دامنهٔ عدد موجی cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ و ۶۵ پیمایش در هر ثانیه انجام شد.

نتایج و بحث

در شکل ۱ به‌طور واضح تفاوت مخلوط‌های کیتوزان‌های تهیه‌شده با وزن‌های مولکولی زیاد و کم

نمایش داده شده است. عدم کاهش وزن مولکولی در نمونه با وزن مولکولی زیاد، باعث شده است که کیتوزان به‌طور کامل حل نشده و به‌صورت توده در محلول باقی بماند.



شکل ۱- مخلوط کیتوزان فرآوری‌شده در وزن‌های مولکولی بالا (راست) و پایین (چپ)

آبشویی رزین‌های تانن/هگزامین (تعیین فرمول‌بندی‌های اولیه)

در جدول ۳ مقادیر آبشویی پلیمرهای مختلف تانن و کیتوزان یا کوپلیمر آنها با نسبت‌های مختلف آمده است. نتایج نشان داد که استفاده از نسب بالای کیتوزان منجر به آبشویی شدید کوپلیمر تانن/کیتوزان شده و مقاومت چندانی در برابر آبشویی نداشت. شبکهٔ پلیمری تانن بدون هگزامین نیز دوام چندانی در برابر آبشویی نداشت و در حدود ۹۰ درصد کوپلیمر پخته‌شده در آب حل شد و از چوب خارج شد. نسبت‌های کمتر کیتوزان باعث کاهش آبشویی شبکه تانن شد (ردیف ۶ و ۷ جدول ۳). افزودن هگزامین به ترکیب پایهٔ تانن باعث مقاومت به آبشویی قابل توجهی شد و مقدار آبشویی کوپلیمر پخته‌شده تانن را تا ۸۰ درصد حالت بدون هگزامین کاهش داد (ردیف ۱۰). افزودن کیتوزان به این ترکیب نیز باعث افزایش آبشویی کوپلیمر پخته‌شده شد (ردیف ۱۱). تاثیر هاردنرهای مختلف بر روی مقاومت به آبشویی کوپلیمر پخته‌شده بر پایه تانن توسط محققین دیگر نیز مطالعه شده است. Tondi (۲۰۱۷) گیرایی و مقاومت به آبشویی تانن را با انواع هاردنرها شامل فرمالدهید، هگزامین، گلیوکسال، مالئیک انیدرید، فورفورال و فورفوریل الکل ارزیابی کرد و نشان داد که pH محیط اثر زیادی بر مقاومت به آبشویی کوپلیمر پخته‌شده دارد [۱۴]. بیشترین مقادیر مقاومت به آبشویی با هاردنر فرمالدهید به‌دست آمده است. کوپلیمرهای پخته‌شدهٔ تانن/هگزامین نیز در pH قلیایی ۷۰ تا ۷۵ درصد مقاومت به آبشویی نشان دادند. ahmadi و همکاران (۲۰۲۲) نیز اثر فورفورال را بر روی مقاومت به آبشویی کوپلیمرهای تانن پایه بررسی کردند و نشان دادند که کوپلیمر پخته‌شده بین ۲۰ تا ۷۰ درصد آبشویی می‌شوند و حالت بهینه با نسبت ۵۰ درصد فورفورال در pH ۴/۵ بدست می‌آید [۱۵]. در خصوص پلیمر تانن/کیتوزان اغلب تحقیقات در خصوص تشکیل فیلم‌های زیست پایه و یا نانو کپسول‌های تحویل دارو بوده است. برای مثال در تحقیق Aelenei و همکاران (۲۰۰۹) میکروذرات تانن/کیتوزان مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج نشان داد که ۸۰ درصد تانن در ۴ تا ۱۰ ساعت اولیه از شبکه کامپوزیتی تانن/کیتوزان رهایش می‌یابد [۱۶].

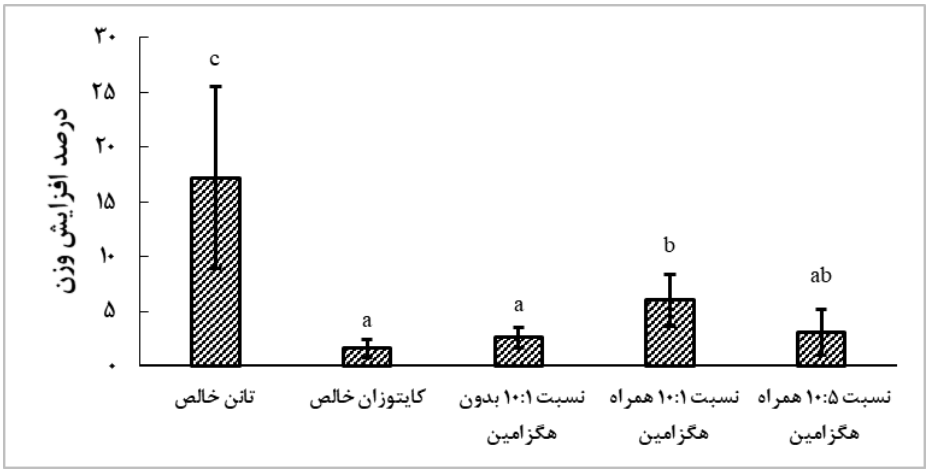
درصد افزایش وزن و میزان ماندگاری

در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نتایج مربوط به درصد افزایش وزن و میزان ماندگاری مربوط به بارگذاری مواد داخل چوب خلاصه شده است. اشباع نمونه‌های چوبی با تانن ۲۰ درصد منجر به بیشترین مقدار افزایش وزن و ماندگاری ماده در چوب شد. اما در محلول‌های تانن/کیتوزان به دلیل غلظت کمتر محلول، مقادیر افزایش وزن کمتری بدست آمد. اشباع با محلول کیتوزان ۵ درصد هیدرولیزشده منجر به افزایش وزن ۱/۶ درصدی شد.

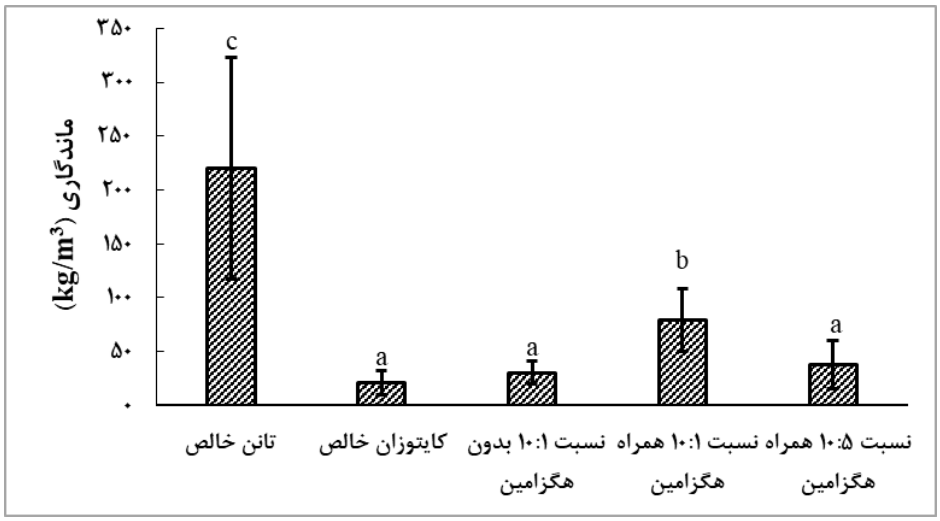
جدول ۳- نتایج اندازه‌گیری مقاومت به آبشویی کوپلیمرهای تانن/کیتوزان تهیه‌شده در شرایط مختلف

ردیف	تانن (محلول ۲۰ درصد)	کیتوزان (محلول ۵ درصد)	هگزامین (۷ درصد وزن خشک تانن)	درصد آبشویی کوپلیمر پخته‌شده
	نسبت وزنی			
۱	۱	۱	۰	۹۱/۶۴±۴/۱۸
۲	۲	۱	۰	۸۵/۴۱±۲/۴۸
۳	۱	۲	۰	۹۴/۹۱±۶/۰۴
۴	۵	۱	۰	۸۹/۰۱±۱/۲۵
۵	۵	۲	۰	۹۲/۳۲±۴/۴۳
۶	۱۰	۱	۰	۶۷/۱۶±۳/۸۶
۷	۱۰	۳	۰	۸۳/۵۵±۶/۷۳
۸	۱	۰	۰	۹۰/۳۲±۲/۱۴
۹	۰	۱	۰	۹۵/۴۳±۱/۲۲
۱۰	۱	-	*	۳۰/۶۲±۶/۰۴
۱۱	۱۰	۱	*	۳۹/۸۵±۶/۰۴

مقادیر درصد افزایش وزن و ماندگاری اختلاف معنی‌داری بین تیمارهای مختلف داشت. Thevenon و همکاران (۲۰۰۹) مقادیر ماندگاری پلیمر تانن- هگزامین را با توجه به غلظت محلول تانن (۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد تانن و ۰/۶، ۱/۲ و ۱/۸ برای هگزامین) ۵۶-۱۴۰ kg/m^3 اعلام کردند [۱۷].



شکل ۲- درصد افزایش وزن در نمونه‌های تیمارشدن با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان

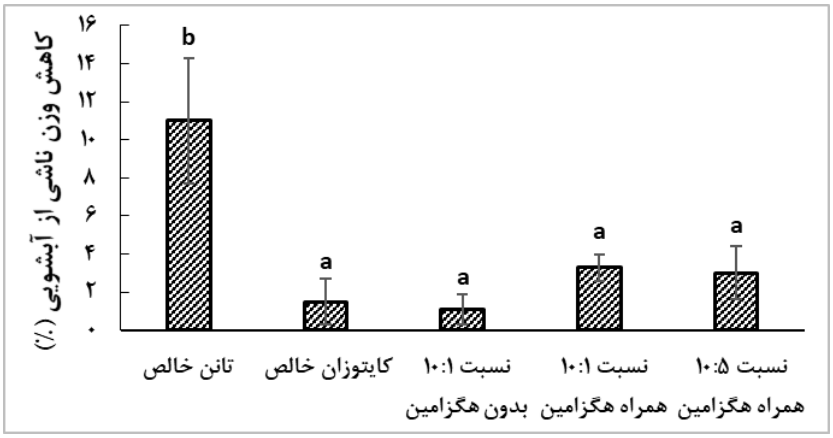


شکل ۳- نتایج ماندگاری در نمونه‌های تیمارشدن با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان

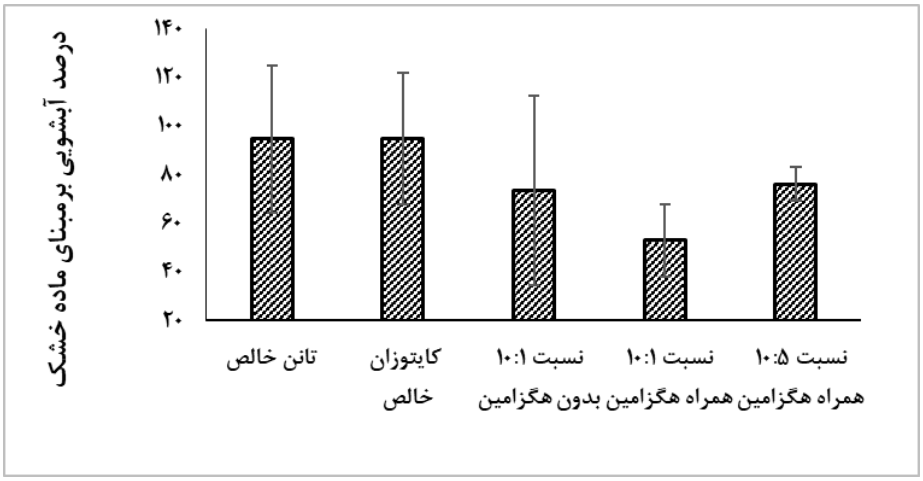
آبشویی مواد از چوب‌های تیمار شده

شکل ۴ درصد کاهش وزن نمونه‌های چوبی تیمارشدن ناشی از آبشویی را نشان می‌دهد. آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه برای مقادیر مواد آبشویی‌شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار بود. شکل ۵ نیز درصد آبشویی بر مبنای مادهٔ خشک را نشان می‌دهد. تانن خالص پس از قرارگیری در معرض آبشویی تقریباً به طور کامل از چوب شسته و خارج شد (۱۱٪ کاهش وزن نمونه چوبی). شکل ۵ نشان می‌دهد که در تیمار تانن خالص، ۸۰ درصد مقدار تانن واردشده به چوب در اثر آبشویی خارج شده است. در تیمار کیتوزان خالص نیز نتیجه مشابه بود. نمونه‌های اشباع شده با کیتوزان خاص حدود ۱/۵ درصد کاهش وزن داشتند که با افزایش وزن آنها پس از اشباع برابر بود.

ترکیب تانن و کیتوزان با یا بدون هگزامین منجر به تثبیت تانن در چوب شده و آبشویی آن ۲۳ تا ۴۳ درصد را کاهش داد. افزایش نسبت کیتوزان در فرمولاسیون تاثیر معنی‌داری بر کاهش آبشویی تانن از چوب نداشت. آنالیز تجزیه واریانس یک‌طرفه برای نتایج میانگین درصد آبشویی بر مبنای ماده خشک در تیمارهای مختلف معنی‌دار نبود. Thevenon و همکاران (۲۰۰۹) بیان کردند که مقادیر ماندگاری در چوب‌های تیمارشدن در مرحلهٔ قبل از آبشویی بیشتر از نمونه‌های آبشویی شده بود، که نشان‌دهنده آبشویی ترکیبات واکنش نیافته از چوب است [۱۷]. پلیمر تانن- هگزامین در حالت قلیایی یا خنثی محلول همگنی است که با تغییر اسیدیته آن هنگام اشباع چوب تبدیل به پلیمر غیر قابل آبشویی می‌شود [۱۸].



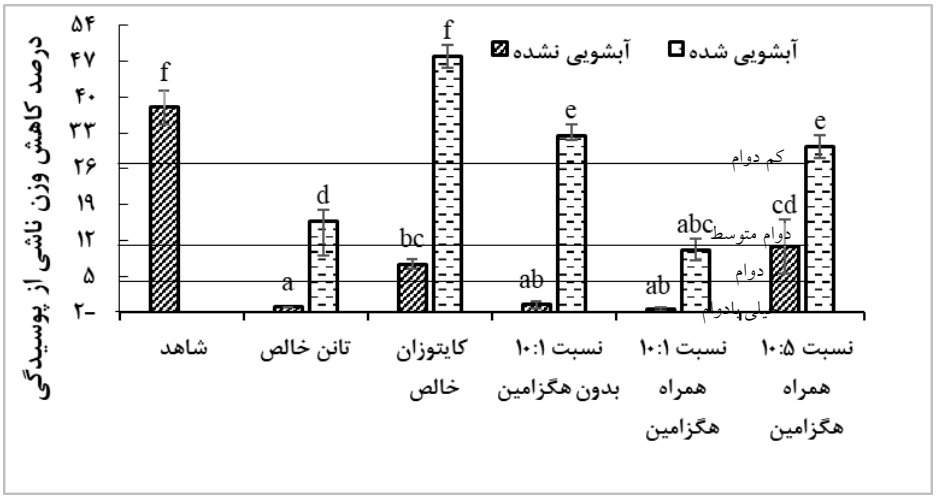
شکل ۴- درصد کاهش وزن ناشی از آبشویی در نمونه‌های تیمارشدن با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان



شکل ۵- درصد کاهش وزن ناشی از آبشویی (برمبنای مادهٔ خشک) در نمونه‌های تیمارشدن با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان

مقاومت به پوسیدگی در برابر قارچ پوسیدگی قهوه‌ای (*Gloeophyllum trabeum*)

شکل ۶ نتایج کاهش وزن ناشی از پوسیدگی با قارچ *Gloeophyllum trabeum* برای نمونه‌های آبشویی-شده و آبشویی‌نشده را نشان می‌دهد. آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه برای مقادیر کاهش وزن بر اثر پوسیدگی با قارچ *G. trabeum* در سطح اطمینان ۹۹٪ معنادار بود. مقدار کاهش وزن برای نمونه‌های شاهد برابر ۳۷/۹۳ درصد بود که که نشان‌دهندهٔ سالم و فعال‌بودن قارچ مورد استفاده در این پژوهش بود. در حالت قبل از آبشویی، مقادیر کاهش وزن کمتر از ۱۰ درصد به‌دست آمد و در برخی تیمارها مقادیر کاهش وزن منفی بوده‌اند. منفی‌شدن کاهش وزن به این معناست که تغییرات وزنی به خاطر تخریب چوب صورت نگرفته و افزایش وزن به دلیل حضور میسیلیوم‌های قارچ داخل نمونه است. مقادیر کاهش وزن نمونه‌های آبشویی‌شده نسبت به نمونه‌های آبشویی‌نشده به‌طور قابل توجهی افزایش یافت که نشان-دهندهٔ خروج مواد حفاظتی استفاده‌شده از چوب‌های تیمارشدن پس از فرآیند آبشویی است. نتایج طبقه‌بندی دوام نمونه‌ها طبق استاندارد EN 350 در داخل نمودارها نمایش داده شده است. همانطور که مشخص است بعد از آبشویی هیچ فرمول‌بندی در رده خیلی بادوام قرار نمی‌گیرد. البته حضور هگزامین و همچنین استفاده از نسبت ۱ به ۱۰ کیتوزان به تانن اثر مثبتی بر روی پایداری دوام نمونه‌ها بعد از آبشویی داشتند. حضور هگزامین مقادیر کاهش وزن ناشی از پوسیدگی قارچی را ۶۸ درصد کاهش داد. افزایش مقدار کیتوزان در فرمولاسیون تاثیر منفی بر دوام چوب داشته و مقادیر کاهش وزن ناشی از پوسیدگی را افزایش داده است. درحالی که مطالعات قبلی نشان داده‌اند که کاربرد کیتوزان به‌عنوان یک مادهٔ حفاظتی چوب، منجر به کاهش حمله قارچها به چوب تیمارشدن می‌شود [۴، ۱۹]. هر چند مقدار اثربخشی آن به غلظت کیتوزان، نوع قارچ و وزن مولکولی کیتوزان بستگی دارد [۴، ۱۹]. Woźniak و همکاران (۲۰۲۲) بیان کردند که استفاده از کیتوزان خالص با وزن مولکولی متوسط و کم منجر به کاهش وزن ۱۸-۲۸٪ چوب‌های تیمارشدن می‌شود [۲۰]. درحالی که نمونه‌های چوب تیمارشدن با محلول‌های کیتوزان در غلظت ۱ درصد، اثر مقاومتی در برابر قارچ های پوسیدگی قهوه‌ای *C. puteana* و *P. placenta* نشان ندادند. اما، غلظت کیتوزان بیشتر (۵ درصد) باعث محافظت کامل چوب تیمارشدن در برابر این قارچ‌های عامل پوسیدگی قهوه‌ای شد [۱۹]. علاوه بر این، نتایج به‌دست آمده توسط Larnøy و همکاران (۲۰۰۶a) نشان دادند که چوب تیمارشدن با کیتوزان ۵ درصد با وزن مولکولی کم در برابر قارچ‌های *P. placenta* (۱/۶ ٪ کاهش وزن)، *C. puteana* (۴/۹ ٪ کاهش وزن) و *T. versicolor* (۲/۸ ٪ کاهش وزن) عملکرد خوبی دارد [۲۱].

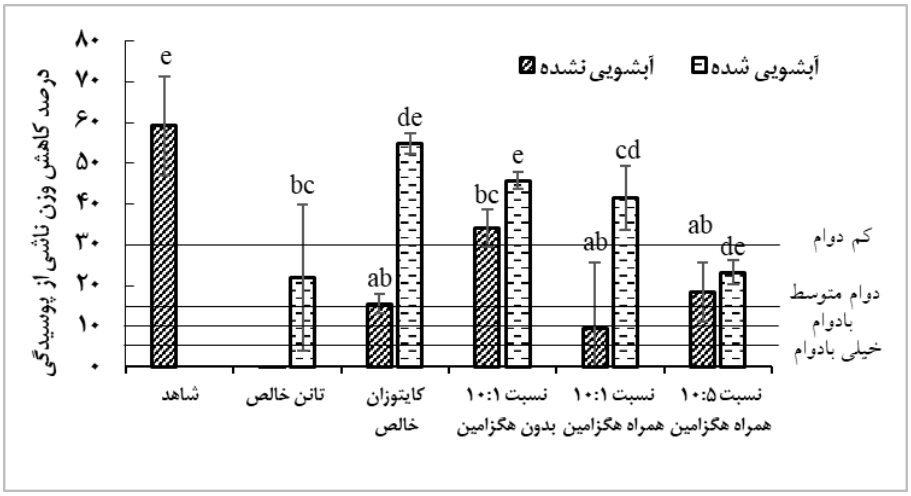


شکل ۶- درصد کاهش وزن ناشی از پوسیدگی پس از قرارگیری در معرض برابر قارچ *Gloeophyllum trabeum* در نمونه‌های تیمارشدن با ترکیبات مختلف تانن-کیتوزان

قارچ مولد پوسیدگی سفید (*Trametes versicolor*)

شکل ۷ نتایج کاهش وزن ناشی از پوسیدگی با قارچ *Trametes versicolor* برای نمونه‌های آبشویی‌شده و آبشویی‌نشده را نشان می‌دهد. آزمون تجزیه واریانس یک طرفه برای مقادیر کاهش وزن ناشی از پوسیدگی با قارچ *T. versicolor* در فاصلهٔ اطمینان ۹۹ درصد معنی‌دار بود. مقدار کاهش وزن برای نمونه‌های شاهد در برابر این قارچ ۵۹/۲۴ درصد درصد بود. در حالت قبل از آبشویی مقادیر کاهش وزن برای تیمار تانن خالص منفی و نزدیک صفر بود. در نمونه‌های آبشویی‌نشده، حضور هگزامین مقادیر کاهش وزن ناشی از پوسیدگی قارچی را به طور چشم‌گیری کاهش داد. مقادیر کاهش وزن نمونه‌های آبشویی‌شده نسبت به نمونه‌های آبشویی‌نشده به‌طور قابل توجهی بیشتر بود. در حالت پس از آبشویی، حضور هگزامین تاثیر قابل توجهی بر مقادیر کاهش وزن ناشی از پوسیدگی قارچی نداشت. همچنین در حالت پس از آبشویی افزایش نسبت کیتوزان در فرمول ترکیب، منجر به افت مقادیر کاهش وزن شد. هیچکدام از فرمول بندی‌های بررسی شده در این مطالعه به استثنای اشباع با تانن خالص در رده خیلی بادوام قرار نگرفت. البته اشباع با تانن خالص نیز بعد از آبشویی اثرگذاری خود را از دست داد. به نظر می‌رسد مایع حفاظتی بر بنیان تانن/کیتوزان اثرگذاری کمتری در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی سفید دارد، به گونه‌ای که بعد از آبشویی طبقه‌بندی دوام همه نمونه‌ها به کم دوام تا بی‌دوام سقوط کرد.

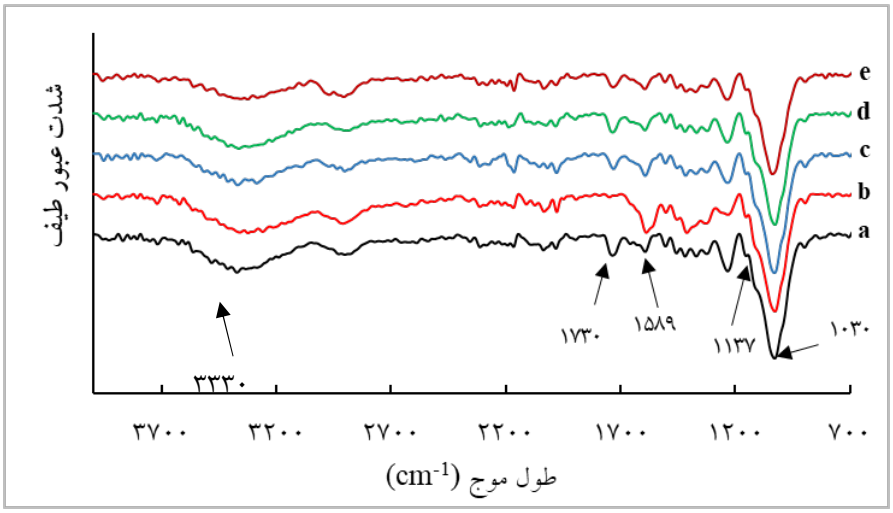
Laks و همکاران (۱۹۸۸) گزارش کردندکه تانن استخراج‌شده از پوست کاج تدا (*Pinus taeda*) در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی اثربخشی محدودی دارند، اما وقتی با مواد حفاظتی دیگر مانند یون مس ترکیب شوند اثربخشی آنها افزایش می‌یابد [۲۲]. همچنین Laks در مطالعهٔ دیگری (۱۹۹۰) گزارش کرد که نوع فرآیند و مادهٔ مورد نیاز برای استخراج تانن بر روی مقاومت به پوسیدگی در برابر قارچ *Trametes versicolor* چوب‌های تیمارشدن موثر است. برای مثال مقدار کاهش وزن نمونه‌های تیمارشدن با تانن استخراج‌شده با استفاده از محلول آبی ۲ درصد استون و ۲ درصد سولفیت با هم متفاوت بوده و به-ترتیب برابر با ۵۹/۱ و ۶۳/۲ درصد بوده است[۲۳]. از سویی دیگر Silveira و همکاران (۲۰۱۷) بیان کردند که اشباع چوب با محلول آبی تانن میموزا ۵ یا ۱۰ درصد می‌تواند مقاومت چوب در برابر قارچ‌های پوسیدگی سفید را افزایش دهد [۲۴]. Thevenon و همکاران (۲۰۰۹) گزارش کردند که افزایش غلظت تانن و هگزامین مقادیر درصد کاهش وزن در برابر قارچ پوسیدگی سفید (*Pycnoporus sanguineus*) را کاهش می‌دهد [۱۷]. آنها بیان کردند که استفاده از تانن متراکم به‌همراه هگزامین پس از فرآیند آبشویی تاثیر چندانی بر روی مقاومت به پوسیدگی قارچی ندارد و حتما باید از یک مادهٔ قارچ‌کش مکمل مانند بوریک اسید استفاده شود.



شکل ۷- درصد کاهش وزن ناشی از پوسیدگی پس از قرارگیری در معرض قرارگیری در برابر قارچ *Trametes versicolor* در نمونه‌های تیمار شده با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

شکل ۸ نتایج طیف‌سنجی FTIR نمونه‌های چوبی تیمارشدن با فرمول‌بندی‌های مختلف تانن-کیتوزان را نشان می‌دهد. پیک cm^{-1} ۳۳۳۰ مربوط به ارتعاش گروه-های هیدروکسیل است که شدت آن در همه تیمارها مشابه بود، اما به‌طور کلی کمترین و بیشترین شدت پیک به‌ترتیب در تیمارهای ۱:۱۰ با هگزامین و شاهد مشاهده شد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که حضور هگزامین در فرمولاسیون (تیمار ۱:۱۰ با هگزامین) منجر به کاهش آبدوستی چوب تیمارشدن می-شود. پیک cm^{-1} ۱۷۳۰ نشان‌دهندهٔ ارتعاش کششی پیوندهای C=O در زایلان در همی‌سلولزها و سلولز است [۲۵، ۲۶]. حضور هگزامین و کیتوزان در چوب‌های تیمارشدن منجر به افزایش شدت این پیک شد. پیک‌های cm^{-1} ۱۰۳۰، ۱۱۳۷ و ۱۱۱۰ به-ترتیب نشان‌دهندهٔ ارتعاش پیوند C-O و ارتعاش نامتقارن COC در همی‌سلولزها و سلولز و حضور گروه‌های C-N باشد [۲۷]. کمترین میزان شدت پیک‌های ذکرشده در تیمار ۱:۱۰ بدون هگزامین و بیشترین آن در تیمار شاهد مشاهده شد. پیک cm^{-1} ۱۵۸۹ در چوب نشان‌دهنده ارتعاش اسکلت حلقوی (C-O و C=C) لیگنین است. شدت پیک‌های cm^{-1} ۱۵۸۹ و ۱۴۰۷ و ۱۴۵۰ در تیمار تانن بسیار بیشتر از سایر تیمارها بود. توندی و همکاران (۲۰۱۳) در مطالعه‌ای بر روی چوب‌های تیمارشدن با تانن-هگزامین بیان کردند که پیک cm^{-1} ۱۴۵۴ در چوب نشان‌دهنده همپوشانی سیگنال‌های لیگنین و کربوهیدرات است، اما در ترکیبات تانن-هگزامین نشان‌دهنده ارتعاش حلقه‌های آریل و پیوندهای عرضی است [۲۸]. آنها همچنین بیان کردند که این پیک نشان‌دهندهٔ حضور مواد حفاظتی بر سطح چوب است.



شکل ۸- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه چوب‌های شاهد و تیمارشدن، a) شاهد؛ b) تانن؛ c) کیتوزان؛ d) نسبت ۱:۱۰ بدون هگزامین؛ e) نسبت ۱:۱۰ همراه هگزامین

نتیجه‌گیری

مطالعه آبشویی پلیمرهای مختلف نشان داد که استفاده از نسبت مناسب تانن و کیتوزان و همچنین هگزامین باعث کاهش آبشویی آن از چوب‌های اشباع شده می‌شود. اشباع نمونه‌های چوبی با تانن ۲۰ درصد منجر به بیشترین مقدار افزایش وزن و ماندگاری ترکیبات حفاظتی مورد استفاده در چوب شد. افزایش نسبت کیتوزان در فرمول‌بندی‌های حفاظتی باعث افزایش مقدار آبشویی مواد از نمونه‌ها شد. فرمول‌بندی‌های بررسی شده در این مطالعه اثرات حفاظتی محدودی در برابر قارچ‌های عامل پوسیدگی سفید و قهوه ای داشتند. مواد حفاظتی طبیعی اگرچه دوست‌دار محیط زیست هستند و نگرانی‌های مربوط به مواد شیمیایی حفاظتی را ندارند اما باید در نظر داشت که اثرات حفاظتی آنها محدود بوده و در کاربردهای پر خطر قابل استفاده نیستند. به نظر می‌رسد استفاده از مواد مکمل حفاظتی با حداقل مسائل مربوط به ایمنی انسان و محیط زیست می‌تواند در تقویت عملکرد مواد حفاظتی طبیعی موثر باشد.

منابع

[1] Reinprecht, L., 2016. Wood deterioration, protection and maintenance. slovakia: John Wiley & Sons.

[2] Singh, T. and Singh, A., 2012. A review on natural products as wood protectant. Wood Science and Technology, 46(5), 851-870.

[3] Casado-Sanz, M. M.-C.-H.-R.-G.-R., 2019. White-rot fungi control on Populus spp. wood by pressure treatments with silver nanoparticles. chitosan oligomers and propolis. Forests, 10(10), 885.

[4] Alfredsen, G. E., 2004. Screening of chitosan against wood-deteriorating fungi. Scandinavian Journal of Forest Research, 19 (sup5), 4-13.

[5] Rabea, E.I., Badawy, M.E.T., Stevens, C.V., Smagghe, G. and Steurbaut, W., 2003. Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. Biomacromolecules 4, 1457–1465.

[6] Silva-Castro, I., Casados-Sanz, M., Alonso-Cortés, A. L., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J. and Acuña-Rello, L. (2018). Chitosan-based coatings to prevent the decay of Populus spp. wood caused by Trametes versicolor. Coatings, 8(12), 415.

[7] Silva-Castro, I., Diez, J. J., Martín-Ramos, P., Pinto, G., Alves, A., Martín-Gil, J. and Martín-García, J. (2018). Application of bioactive coatings based on chitosan and propolis for Pinus spp. protection against Fusarium circinatum. Forests, 9(11), 685.

[8] Hu, J. T., 2017. Tannin-caprolactam and Tannin-PEG formulations as outdoor wood preservatives: biological properties. Annals of Forest Science, 74(1), 18.

[9] Efhamisisi, D. and Hamzeh, Y., 2018. Borates and their applications to preserve wood-based composites. Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 9(3), 411-428.

[10] Sommerauer, L. T., 2019. Effect of hardening parameters of wood preservatives based on tannin copolymers. Holzforschung, 73(5), 457-467.

[11] Yang, J., Li, M., Wang, Y., Wu, H., Zhen, T., Xiong, L. and Sun, Q., 2019.Double cross-linked chitosan composite films developed with oxidized tannic acid and ferric ions exhibit high strength and excellent water resistance. Biomacromolecules, 20(2), pp.801-812.

[12] Khademibami, L., Shmulsky, R., Barnes, H. M. and Nikolic, D. J., 2018. Khademibami, L., Shmulsky, R., Barnes, H. M., Nikolic, D. J. 114th annual AWPA conference (pp. Vol. 114, pp. 24-32). Seattle WA.

[13] Dickinson, D. J., 1974. A new technique for screening fungicides for wood preservation. International Biodeterioration Bulletin, 10(2), 49-51.

[14] Tondi, G., 2017. Tannin-based copolymer resins: Synthesis and characterization by solid state 13C NMR and FT-IR spectroscopy. Polymers, 9(6), 217-223.

[15] Ahmadi, P., Efhamisisi, D., Thevenon, M.F., Zare Hosseinabadi, H., Oladi, R., Gerard, J. 2022. The properties of natural tannin-furfural resin applied to Poplar wood modification. Journal of Wood and Forest Science and Technology, 29 (2), 1-20. DOI: 10.22069/JWFST.2022.20027.1965. (In Persian).

[16] Aelenei, N., Popa, M. I., Novac, O., Lisa, G. and Balaita, L., 2009. Tannic acid incorporation in chitosan-based microparticles and in vitro controlled release. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 20, 1095-1102.

[17] Thevenon, M.F., Tondi, G., Pizzi, A., 2009. High performance tannin resin-boron wood preservatives for outdoor end-uses. Eur. J. Wood. Wood Prod. 67, 89–93.

[18] Pichelin, F., Kamoun, C. and Pizzi, A., 1999. Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. Holz als Roh-und Werkstoff, 57(5), pp.305-317.

[19] Eikenes, M., Alfredsen, G., Christensen, B.E., Militz, H. and Solheim, H., 2005. Comparison of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. Journal of Wood Science, 51, pp.387-394.

[20] Woźniak, M., Gromadzka, K., Kwaśniewska-Sip, P., Cofta, G. and Ratajczak, I., 2022. Chitosan–caffeine formulation as an ecological preservative in wood protection. Wood Science and Technology, 1-17.

[21] Larnøy, E., Dantz, S., Eikenes, M., Militz, H., 2006. Screening of properties of modified chitosan-treated wood. Wood Mater Sci Eng 1, 59–68. https:// doi. org/ 10. 1080/ 17480 27060 08611 18

[22] Laks, P.E., McKaig, P.A. and Hemingway, R.W., 1988. Flavonoid biocides: wood preservatives based on condensed tannins. Holzforschung 42, 299–306.

[23] Laks, P. 1990. Biocidal treatment of materials with catechins. US Pat. 4,906,656.

[24] Silveira, A.G., Santini, E.J., Kulczynski, S.M., Trevisan, R., Wastowski, A.D. and Gatto, D.A., 2017. Tannic extract potential as natural wood preservative of Acacia mearnsii. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 89, pp.3031-3038.

[25] Pandey, K., 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. Journal of Applied Polymer Science. 71(12), 1969-1975.

[26] Ganne-Chédeville, C., Jääskeläinen, A.S., Froidevaux, J., Hughes, M. and Navi, P., 2012. Natural and artificial ageing of spruce wood as observed by FTIR-ATR and UVRR spectroscopy. Holzforschung, 66(2), pp.163-170.

[27] Pena, C., De la Caba, K., Retegi, A., Ocando, C., Labidi, J., Echeverria, J.M. and Mondragon, I., 2009. Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. Journal of thermal analysis and calorimetry, 96, pp.515-521.

[28] Tondi, G., Schnabel, T., Wieland, S., Petutschnigg, A., 2013. Surface properties of tannin treated wood during natural and artificial weathering. Int. Wood Prod. J. 4, 150–157.

Hydrolyzed Chitosan and Its Application with Tannin as a Wood Preservative

G. S. Ghasemi[1]
Y. Hamzeh[2]
D. Effamisisi[3*]
A. Abdulkhani[4]
R. Hamzezadeh[5]
D. Rabie[6]

[1] M.Sc., Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[2] Professor, Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[3] Assistant Professor, Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[4] Associate Professor, Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[5] Senior expert, Department of Science and Wood and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

[6] Master's Educated in Wood and Paper Industry Engineering, CEO of Rabi Choub Company, Tehran, Iran

Corresponding author:
efhami@ut.ac.ir

Received: 2023/10/22
Accepted: 2023/11/10

Abstract

Chitosan of high molecular weight has limited ability to penetrate wood cell walls and enhance wood durability. Conversely, tannin exhibits high leaching rates when used to impregnate wood. Therefore, this study aims to develop a tannin-chitosan polymer and assess its effectiveness in enhancing the decay resistance of treated wood samples using beech wood. Initially, the molecular weight of chitosan was reduced via acid hydrolysis, and various ratios of hydrolyzed chitosan to tannin were blended to determine the optimal formulation. After formulating different polymers, the final formulas with tannin-to-chitosan ratios of 2:1 and 1:10 were used for impregnation using the vacuum-pressure method. Subsequently, water leaching tests and resistance assessments against white and brown rot fungi were conducted. The results revealed that the addition of hexamine to the tannin-chitosan polymer decreased water leaching from the wood, thereby enhancing material fixation and durability. Furthermore, the resistance of the samples to both brown and white rot fungi increased. It was also noted that an increased proportion of chitosan in the blend led to higher leaching and reduced decay resistance in the treated wood.

Keywords: Tannin, chitosan, hexamine, wood impregnation, fungal decay, leaching.