

## تأثیر تیمار با بخار آب روی ویژگی‌های شیمیایی خردکهای چوب صنوبر

حمید هاتفنا<sup>۱\*</sup>، علی اکبر عنایتی<sup>۲</sup>، کاظم دوست حسینی<sup>۲</sup> و محمد آزاد فلاخ<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>\*- مسئول مکاتبات، دانشآموخته کارشناسی ارشد صنایع چوب، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

پست الکترونیک: hatefnia@gmail.com

- استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

- استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۰

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۸۹

### چکیده

در این مطالعه چوب صنوبر تحت تأثیر بخار آب داغ، تیمار و تغییرات شیمیایی ایجاد شده در ترکیبات اصلی آن بررسی شد. نتایج نشان داد که کاهش مقدار همی‌سلولزها در اثر بخار آب داغ، سریع و به مقدار زیاد اتفاق می‌افتد. تخریب همی‌سلولزها، حذف گروه‌های استیل و تولید اسیدهای آلی با افزایش شدت تیمار زیاد می‌شود. افزایش این اسیدها همزمان با افزایش شدت تیمار، تخریب همی‌سلولزها و نیز بخشی از مناطق آمورف سلولز را تسريع کرده و می‌تواند باعث کاهش مقاومت‌های چوب تیمار شده شود. همچنین تعدادی از واحدهایی از لیکنین که وزن مولکولی پایین دارند تخریب می‌شوند. مقادیر مواد استخراجی، مواد قابل حل در آب داغ و مواد قابل حل در محلول گرم هیدروکسید سدیم یک درصد، با افزایش شدت تیمار زیاد می‌شود. همچنین نتایج طیفسنجی FT-IR تغییرات ساختاری در پلیمرهای آروماتیک و گستالت گروه‌های استیل همی‌سلولزها و تولید اسیدهای آلی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: تیمار گرمایی با بخار، ترکیبات شیمیایی چوب، طیفسنجی IR

می‌دهد، مانند تبخیر آب و کاهش ترکیبات فرار از قبیل مونوتربین‌ها. اما با افزایش دما، تخریب ترکیبات ساختاری چوب و تولید مواد جانی رخ می‌دهد. تخریب همی‌سلولزها در دمای بالای ۱۵۰ درجه سیلیسیوس به طور معنی‌داری افزایش می‌یابد و منجر به تولید متانول، اسید استیک، ترکیبات هتروسیکلی فرار(مانند فوران‌ها، ۷-والرولاکتون) و غیره می‌شود (Hill, 2006). فورفورال (از پنتوزان‌ها) و هیدروکسی متیل فورفورال (از هگزوزها) از محصولات اصلی تخریب همی‌سلولزها به شمار می‌آیند

### مقدمه

تیمار گرمایی یکی از روش‌های شناخته شده برای بهبود پایداری ابعاد و افزایش مقاومت در برابر تخریب زیستی چوب و فراوردهای ساخته شده از آن می‌باشد. تغییرات شیمیایی که در اثر تیمار گرمایی در دیواره سلولی چوب روی می‌دهد، نقش کلیدی را در تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و دوام آن بازی می‌کند. این تغییرات به شرایط تیمار گرمایی وابسته است. معمولاً در دمای حدود ۵۰ درجه سیلیسیوس، تغییرات اندکی در چوب رخ

بنزن-الکل با افزایش زمان تیمار و فشار بخار افزایش می‌یابد، pH نمونه‌ها در اثر تیمار با بخار کاهش می‌یابد. Yilgor و همکاران (۲۰۰۱) کاهش زیاد مقدار همی‌سلولرها و افزایش مقدار نسبی لیگنین را گزارش کردند. Tjeerdsma و Militz (۲۰۰۵) تغییرات شیمیایی به وجود آمده در چوب در اثر تیمار گرمایی دو مرحله‌ای را در دمای ۱۹۵-۱۶۵ درجه سیلیسیوس با طیف-سنجد FT-IR بررسی و به این نتیجه رسیدند که کربنیک اسیدها و عمده‌تاً استیک اسید با شکسته شدن گروه‌های استیل همی‌سلولرها در چوب تشکیل می‌شوند. به طوری که در دمای بالا (۱۸۵ درجه سیلیسیوس) تقریباً همه گروه‌های استیل قابل دسترس شکسته می‌شوند. همچنین، با تیمار در دمای بالا تراکم گروه‌های هیدروکسیل در دسترس کاهش می‌یابد. Nupponen و همکاران (۲۰۰۵) در بررسی تیمار چوب با بخار آب داغ با کمک طیف-سنجد UVRR، تشکیل ساختارهای کربونیل جدید در نمونه‌های چوب و مواد استخراجی آن را مشاهده کردند. این ساختارها احتمالاً از تخریب همی‌سلولرها و لیگنین به وجود آمده‌اند. Esteves و همکاران (۲۰۰۷) گزارش دادند که در اثر تیمار حرارتی خشک در دمای تا ۲۰۰ درجه سیلیسیوس (به مدت ۲-۲۴ ساعت) و تیمار با بخار آب داغ در دمای ۱۹۰-۲۱۰ درجه سیلیسیوس (به مدت ۲-۱۲ ساعت) همی‌سلولرها (عمده‌تاً آرابینوز و زایلوز) اولین ترکیباتی هستند که تخریب می‌شوند. البته تخریب لیگنین به مقدار کم صورت می‌گیرد. سلولز هم به مقدار خیلی اندک تحت تاثیر تیمار حرارتی قرار می‌گیرد و مقدار مواد استخراجی در اثر تیمار، ابتدا افزایش و بعد کاهش نشان داد. Windeisen و همکاران (۲۰۰۷) با بررسی تغییرات شیمیایی چوب راش طی فرایند ترموموود،

Yilgor و Nuopponen et al., 2004 و Hill, 2006) ۲۰۰۱ (et al., 2001). حضور آب یا بخار آب در تیمار گرمایی باعث تشکیل سریع اسیدهای آلی و نیز جلوگیری از رخدادن واکنش‌های اکسایشی می‌شود. در جریان تیمار گرمایی، تخریب سلولز در دماهای بالاتر از تخریب همی‌سلولرها اتفاق می‌افتد. مناطق آمورف سلولز حساسیت بیشتری در مقابل تخریب گرمایی از خود نشان می‌دهند، اما سلولز کریستالی معمولاً در دماهای بالاتر (۳۰۰-۳۴۰ درجه سیلیسیوس) تخریب می‌شود. میزان تخریب سلولز در حضور آب کم است که تصور می‌شود به علت افزایش توانایی مناطق آمورف برای تغییر ساختار و ایجاد مناطق کریستالی پایدار در برابر حرارت باشد (Hill, 2006). همچنین برای کاهش درجه پلیمریزاسیون (DP) سلولز دماهای مختلفی گزارش شده است. فنگل و وگنر دماهای بالای ۱۲۰ درجه را برای کاهش درجه پلیمریزاسیون سلولز در گونه نوئل بیان کرده‌اند. لووگلوکوزان به عنوان محصول اولیه نتیجه تخریب سلولز شناخته شده است. اما انیدروگلوکزها، فوران و مشتقان فوران نیز تولید می‌شود. لیگنین پایدارترین ماده دیواره سلولی در برابر حرارت است (Windeisen et al., 2007)؛ با وجود این، مقداری تخریب در دماهای نسبتاً پایین در آن رخ می‌دهد و ترکیبات حاصل از تجزیه مواد فنولی ایجاد می‌شود. اولین تغییر گرمایی در لیگنین چوب در دمای بالای ۱۵۰ درجه سیلیسیوس و واکنش‌های تخریبی مهم آن در دماهای ۲۸۰ درجه سیلیسیوس و بالاتر رخ می‌دهد (Shi, 2006). و همکاران (۱۹۹۶) با مطالعه روی تغییرات شیمیایی چوب بعد از پیش تیمار با بخار دریافتند که مقدار مواد استخراجی قابل حل در آب و

دماهی بخاردهی: در چهار سطح دما (۱۵۵، ۱۶۵، ۱۷۵ و ۱۸۵ درجه سیلیسیوس).

زمان بخاردهی: در سه سطح زمان (۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه).

**اندازه‌گیری ویژگی‌های شیمیایی خرددهای چوب**  
مقداری از خرددهای چوب هر تیمار، با آسیاب آزمایشگاهی به آرد چوب تبدیل و پس از عبور از الک ۴۰ مش و رسیدن به رطوبت تعادل با محیط، مقادیر لیگنین، سلولز، هولوسلولز، مواد استخراجی در حلال آلی، مواد استخراجی در آب داغ و مواد قابل حل در محلول گرم هیدروکسید سدیم یک درصد براساس روش‌ها و استانداردهای مذکور در جدول ۱ تعیین شد. نتایج بدست آمده در قالب طرح کاملاً تصادفی و آزمون فاکتوریل به کمک تجزیه واریانس مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت.

تخربی پلی اوزها در اثر تیمار گرمایی را تأیید کردند. Kocaefe و همکاران (۲۰۰۸) با استفاده از طیفسنجی FT-IR و IGC<sup>1</sup> تغییرات شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی چوب تیمار شده را مطالعه کردند. Ates و همکاران (۲۰۰۹) نیز تغییرات ترکیبات شیمیایی چوب در اثر تیمار حرارتی را بررسی کردند. در این مقاله، تغییرات ایجاد شده در مقادیر ترکیبات شیمیایی چوب صنوبر طی تیمار گرمایی (با بخار داغ آب) و شناسایی تغییرات ساختاری آن با استفاده از طیفسنجی FT-IR ارائه می‌شود.

## مواد و روش‌ها

در این تحقیق از چوب صنوبر (*populous alba*) با سن حدود ۱۵ سال که از منطقه طالقان قطع شده بود استفاده گردید.

**تیمار گرمایی:** خرددهای چوب صنوبر با استفاده از دستگاه بخارزن آزمایشگاهی و با در نظر گرفتن متغیرهای زیر تیمار شدند:

جدول ۱- روش یا استاندارد اندازه‌گیری ویژگی‌های شیمیایی

ویژگی مورد اندازه‌گیری	روش یا استاندارد
لیگنین نامحلول در اسید	استاندارد ۹۸ T 222 om- TAPPI آئین نامه
لیگنین محلول در اسید	اندازه‌گیری جذب در طول موج ۲۰۵ نانومتر (TAPPI UM-250)*
سلولز	روش کروشتر و هافر (اسید نیتریک غلیظ و الكل اتانول)**
هولوسلولز	روش کلریت***
مواد استخراجی	استاندارد ۹۹-T 280 pm- TAPPI آئین نامه****
مواد محلول در آب داغ	استاندارد ۹۹-T 207 cm- TAPPI آئین نامه
مواد قابل حل در محلول یک درصد هیدروکسید سدیم	استاندارد ۹۸-T 212 om- TAPPI آئین نامه

\* اندازه‌گیری جذب با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV (مدل TB-85,UV-2100) انجام شد.

\*\* استخراج سلولز با کمک اسید نیتریک ۶۵٪ و الكل اتانول ۹۶٪ طی ۳ مرحله انجام شد.

\*\*\* در این روش، با کمک اسید استیک و کلریت سدیم (NaClO<sub>4</sub>) طی ۶ مرحله لیگنین از الیاف حذف و هولوسلولز باقی ماند.

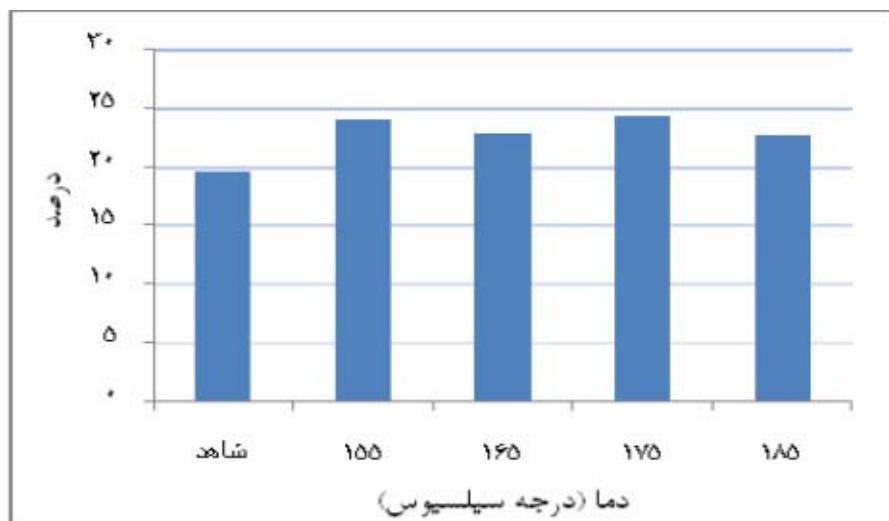
\*\*\*\* حلال آلی استفاده شده استون می‌باشد.

## نتایج

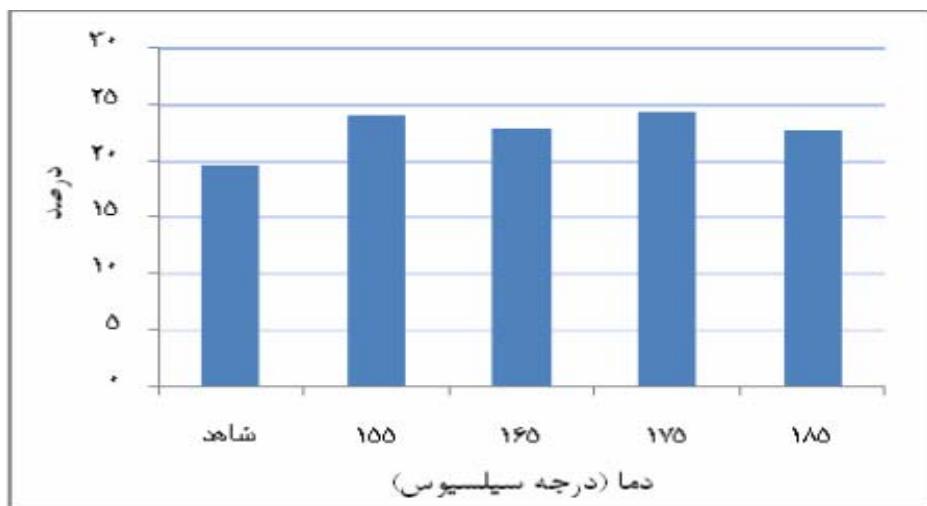
**الف) لیگنین:** شکل‌های ۱ و ۲ اثر مستقل زمان و دمای تیمار گرمایی روی مقدار نسبی لیگنین خرددهای چوب را نشان می‌دهند که در آنها مقدار نسبی لیگنین در مقایسه با نمونه شاهد افزایش یافته است. لازم به ذکر است که درصد لیگنین در دیواره سلولی عناصر چوبی با توجه به مقدار تغییرات سایر ترکیبات دیواره سلولی (به ویژه همی‌سلولزها) دچار تغییر نسبی می‌شود. شکل ۳ هم تأثیر متقابل دما و زمان تیمار گرمایی روی مقدار نسبی لیگنین را نشان می‌دهد.

## طیف‌سنجی زیر قرمز

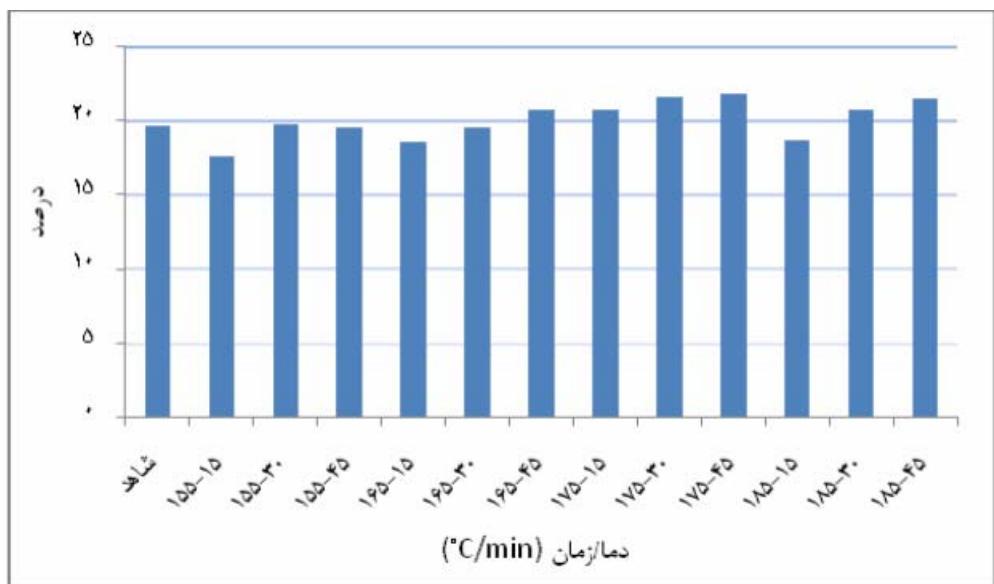
برای شناسایی تغییرات ساختاری پدید آمده (از روی گروه‌های عاملی) در ترکیبات شیمیایی خرددهای چوب طی تیمار با بخار، طیف‌سنجی FT-IR نمونه‌ها پس از تهیه قرص برミد پتانسیم انجام شد. تهیه قرص‌ها با نسبت اختلاط ۱ به ۳۰۰ نمونه‌های آرد چوب آزمون با برومید پتانسیم (KBr) و پرس کردن آنها تحت فشار psi ۱۰۰۰۰ گرفت. قرص‌های تهیه شده در دستگاه اسپکتروسکوپی مدل BRUKER EQUINOX 55 قرار گرفت. نتایج به حالت جذبی در دامنه  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد.



شکل ۱- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار نسبی لیگنین چوب



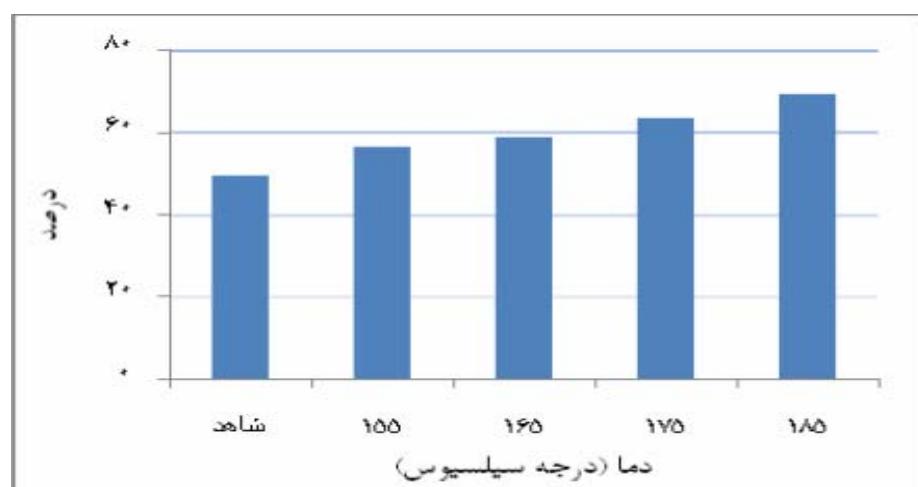
شکل ۲- اثر مستقل دمای تیمار روی مقدار نسبی ليگين چوب



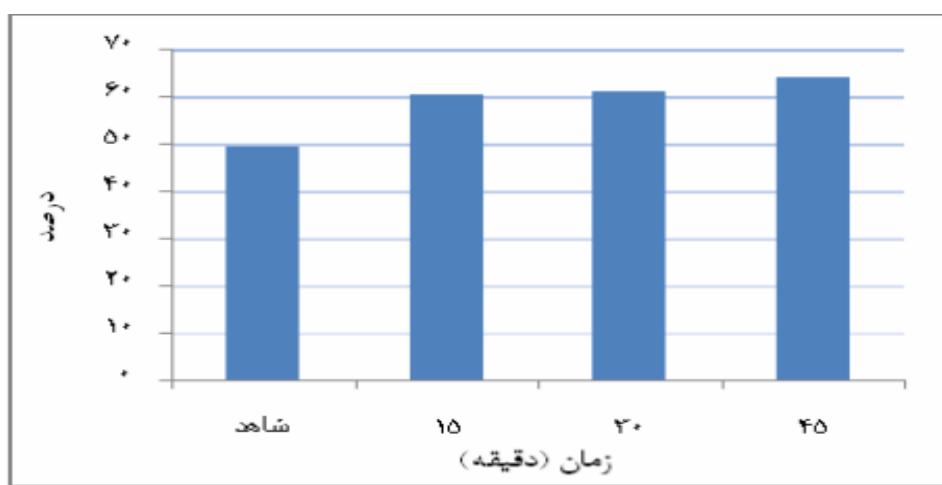
شکل ۳- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار نسبی ليگين چوب

ب) سلولز: شکل های ۴ و ۵ اثر مستقل زمان و دمای تیمار گرمایی روی مقدار نسبی سلولز چوب را نشان می دهند. همچنین تأثیر متقابل دما و زمان تیمار در شکل ۶ نشان داده شده است.

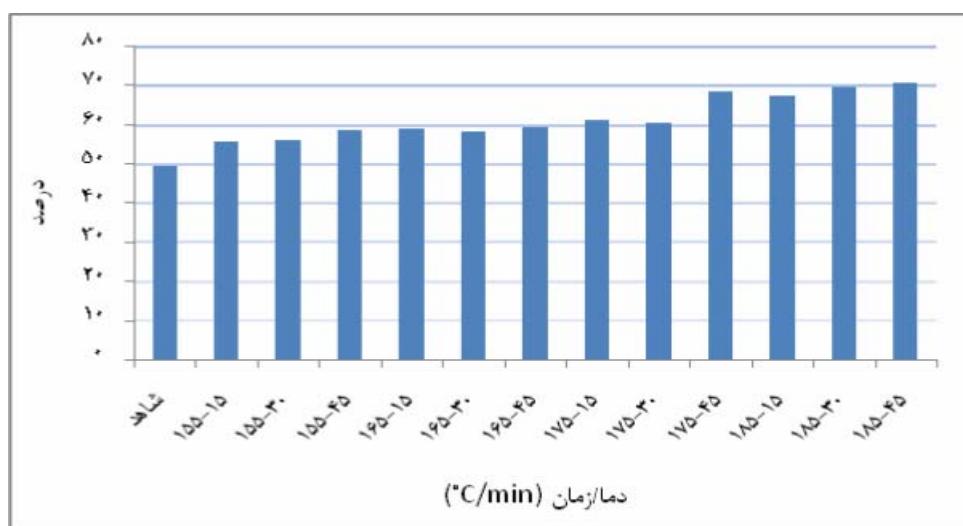
در دمای ۱۸۵ درجه سیلیسیوس کاهش مقدار ليگنین احتمالاً در اثر تخریب واحدهای ليگنین که وزن مولکولی پایینی دارد اتفاق می افتد. این تغییرات نسبی در در سطح ۵ درصد معنی دار می باشد.



شکل ۴- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار سلولز چوب



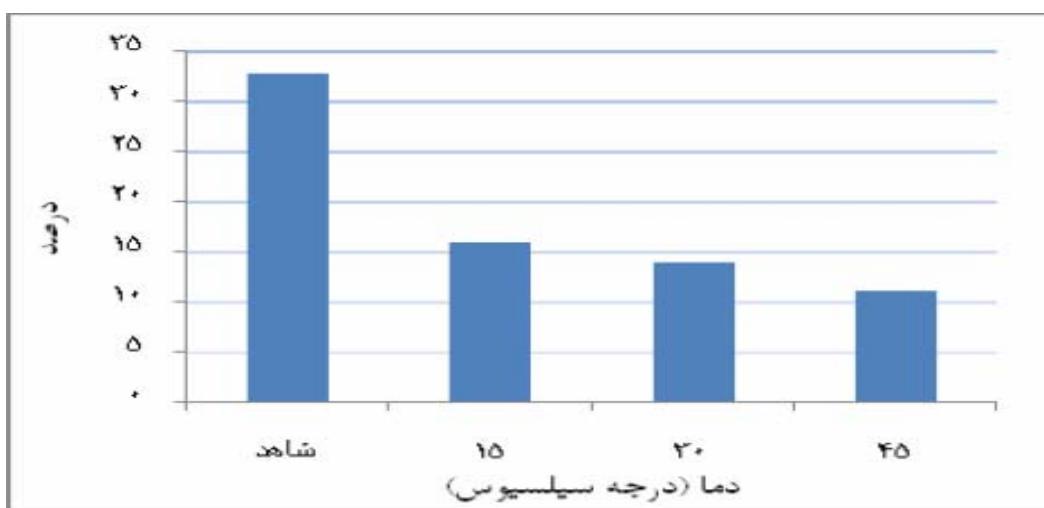
شکل ۵- اثر مستقل دمای تیمار روی مقدار سلولز چوب



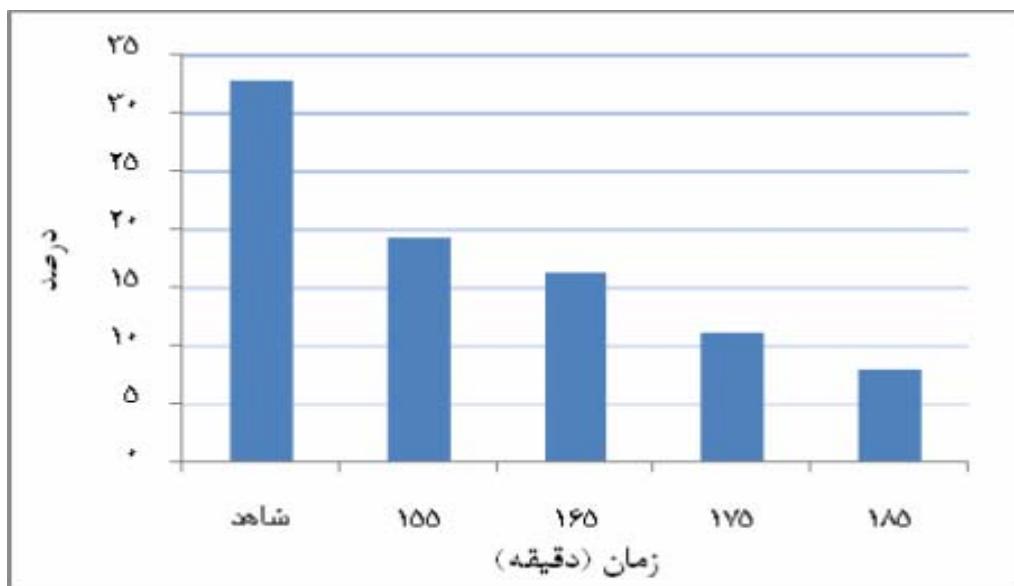
شکل ۶- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار سلولز چوب

ج) همی‌سلولزها: شکل‌های ۷، ۸ و ۹ اثر مستقل و مقابله دما و زمان تیمار گرمایی روی مقدار همی‌سلولزهای چوب را نشان می‌دهند. بر اثر تیمار گرمایی، مقدار همی‌سلولزهای چوب به طور معنی‌داری دچار افت می‌شود ( $P < 0.05$ ) طوری که در شدیدترین تیمار (دما ۱۸۵ درجه سیلیسیوس و زمان ۴۵ دقیقه) مقدار آن از ۳۲/۹ درصد در نمونه تیمار نشده به ۷ درصد در نمونه تیمار شده می‌رسد.

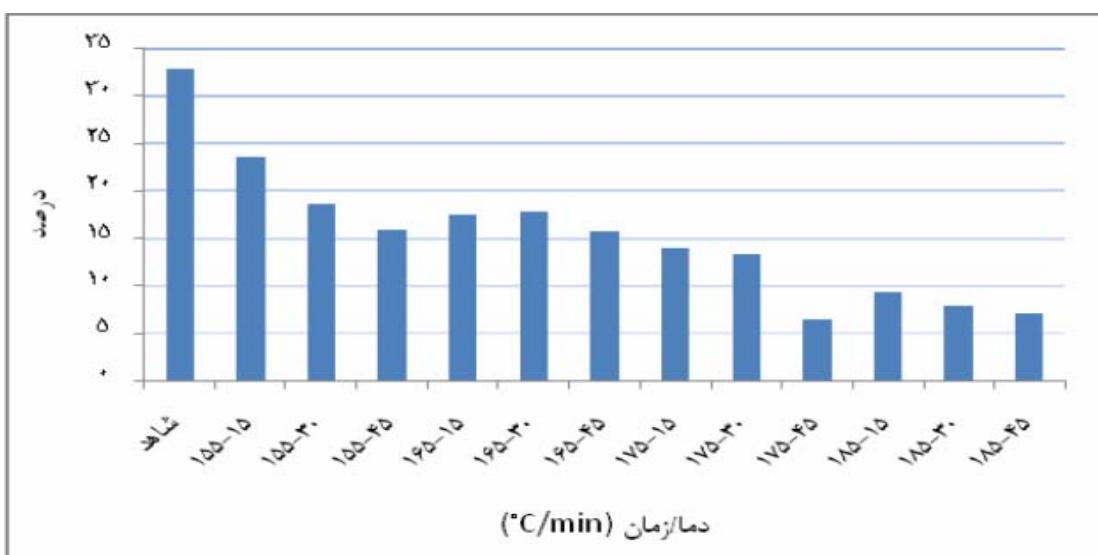
همان طور که در شکل‌های فوق مشخص است مقدار نسبی سلولز خردنهای چوب در اثر تیمار گرمایی، افزایش معنی‌داری ( $P < 0.05$ ) یافته است. بالاترین مقدار نسبی سلولز در چوب تیمار شده در دما ۱۸۵ درجه سیلیسیوس و زمان ۴۵ دقیقه مشاهده شد. قابل ذکر است که افزایش مشاهده شده مانند مقدار لیگنین حالت نسبی دارد و این حالت به علت تخریب همی‌سلولزها بر اثر تیمار به وجود آمده است.



شکل ۷- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار همی‌سلولزهای چوب



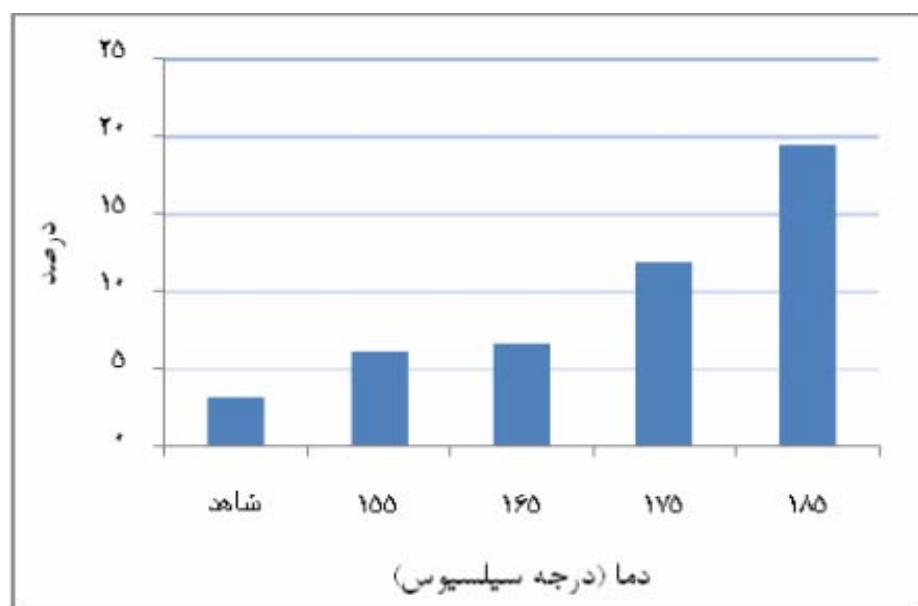
شکل ۸- اثر مستقل دما تیمار روی مقدار همی‌سلولزهای چوب



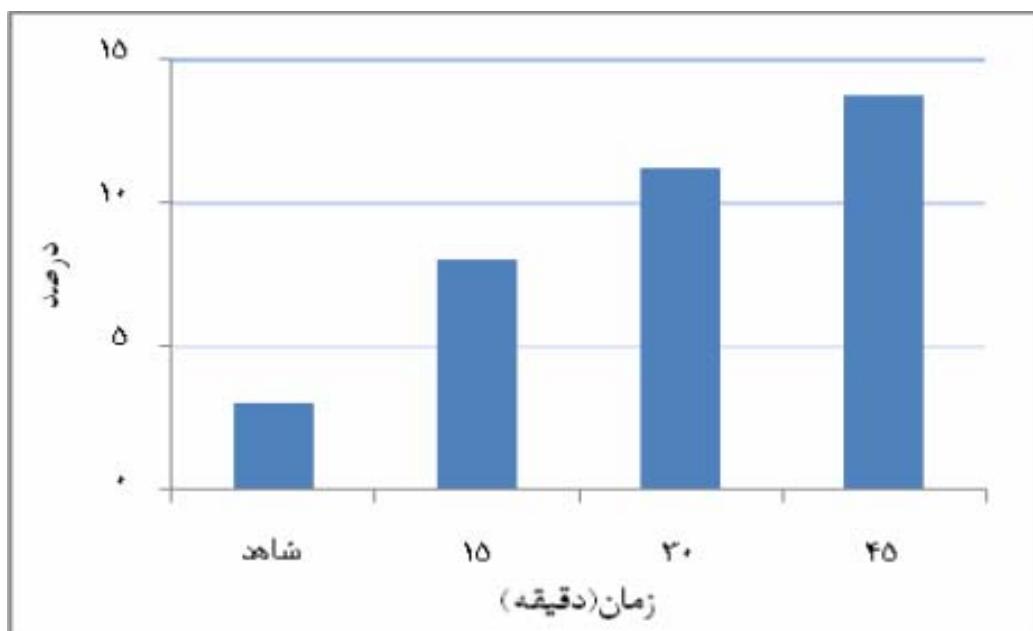
شکل ۹- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار همی‌سلولزهای چوب

به ۲۴/۸ درصد می‌رسد، یعنی مقدار آن بیش از ۷ برابر شده است که حل محصولات تیمار گرمایی چوب در استون باعث افزایش مقدار آن شده است. استیبلن‌ها، لیگنان‌ها، اسید دهیدروابتیک، اسیدهای رزینی و اسیدهای چرب نیز از موادی هستند که در استون حل می‌شوند.

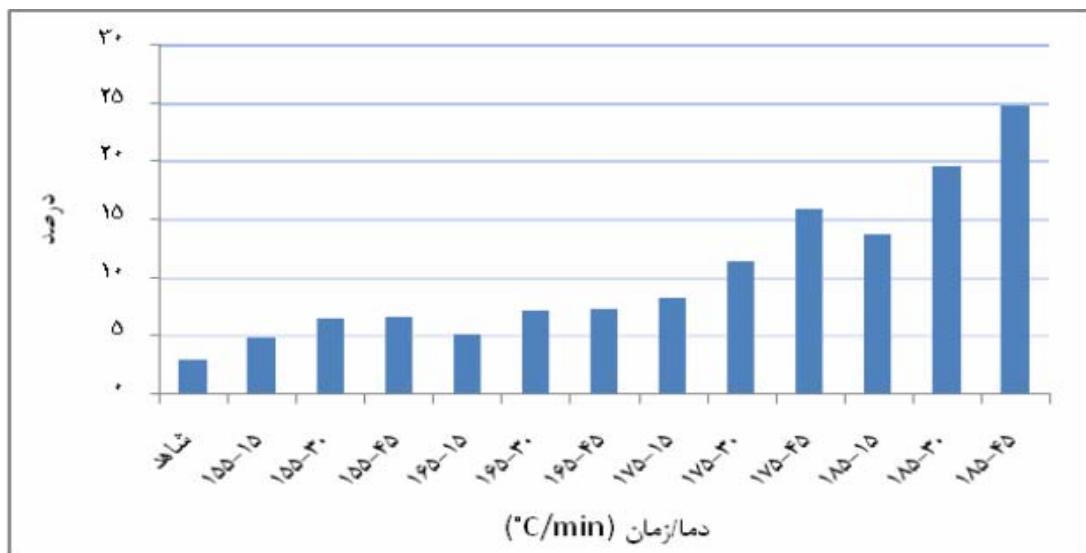
د) مواد استخراجی با حلal آلی (استون) همان طور که شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ نشان می‌دهند با افزایش دما و مدت زمان تیمار گرمایی مقدار موادی که با استون استخراج می‌شود افزایش معنی‌داری می‌باید ( $P < 0.05$ )، به گونه‌ای که در نمونه شاهد مقدار مواد استخراجی ۳/۰۶ درصد و در شدیدترین تیمار، مقدار آن



شکل ۱۰- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار مواد استخراجی چوب



شکل ۱۱- اثر مستقل دمای تیمار روی مقدار مواد استخراجی چوب



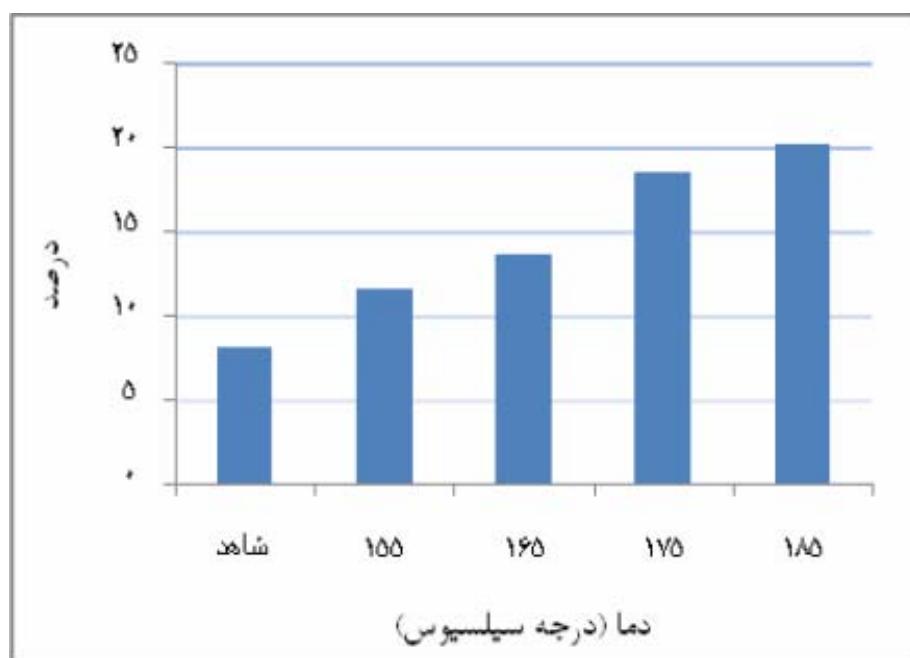
شکل ۱۲- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار مواد استخراجی چوب

می‌یابد ( $P < 0.05$ ). همانطور که شکل ۵ نشان می‌دهد

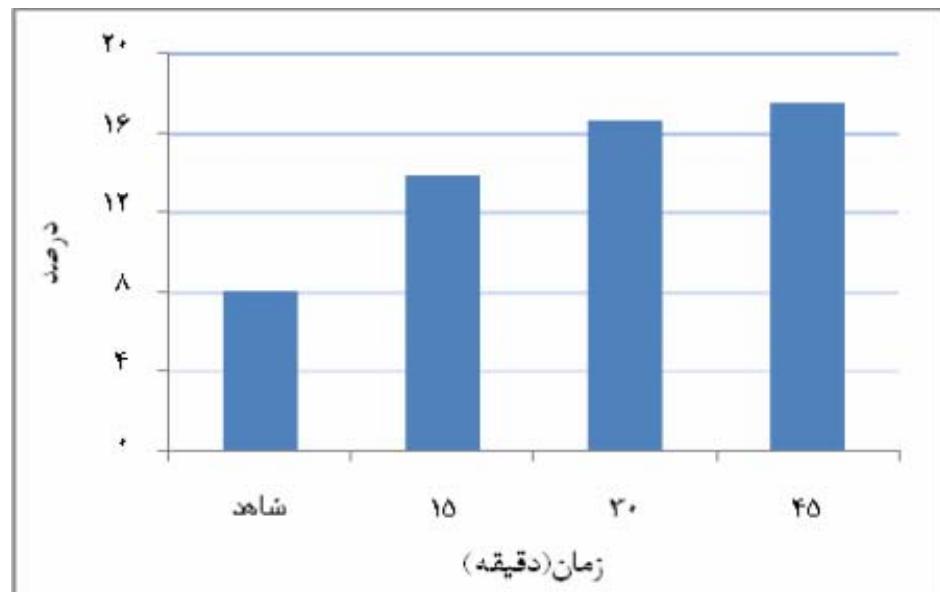
بیشترین مواد قابل حل در آب در دمای ۱۸۵ درجه سیلیسیوس و زمان ۱۵ دقیقه مشاهده شد.

ه) مواد قابل حل در آب داغ:

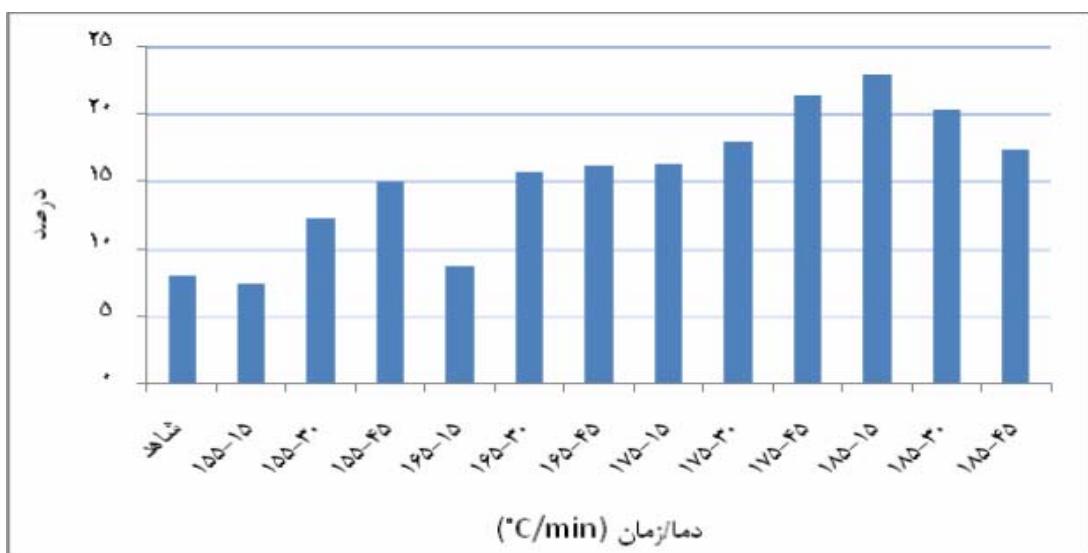
مقدار مواد قابل حل در آب گرم شامل ترکیبات غیر آلی، صمغ‌ها، نشاسته‌ها و قندها هستند. مقدار مواد قابل حل در آب با افزایش دما و زمان تیمار افزایش معنی‌داری



شکل ۱۳- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار مواد قابل حل در آب



شکل ۱۴- اثر مستقل دمای تیمار روی مقدار مواد قابل حل در آب



شکل ۱۵- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار مواد قابل حل در آب داغ

درصد در شکل‌های ۱۶، ۱۷ و ۱۸ نشان داده شده است.

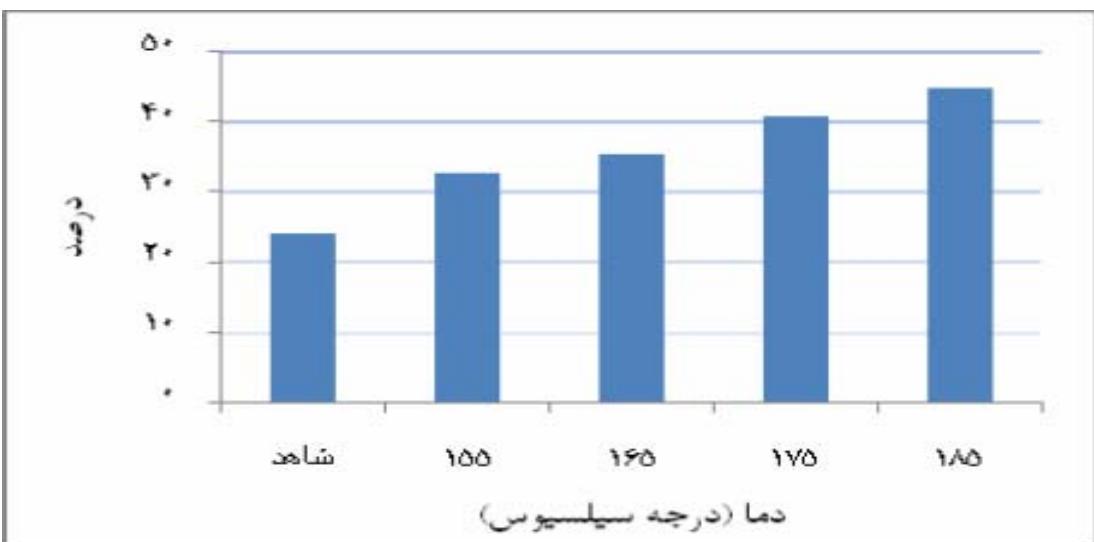
همانطور که مشاهده می‌شود مقدار مواد قابل حل چوب

در محلول هیدروکسید سدیم در اثر تیمار گرمایی افزایش

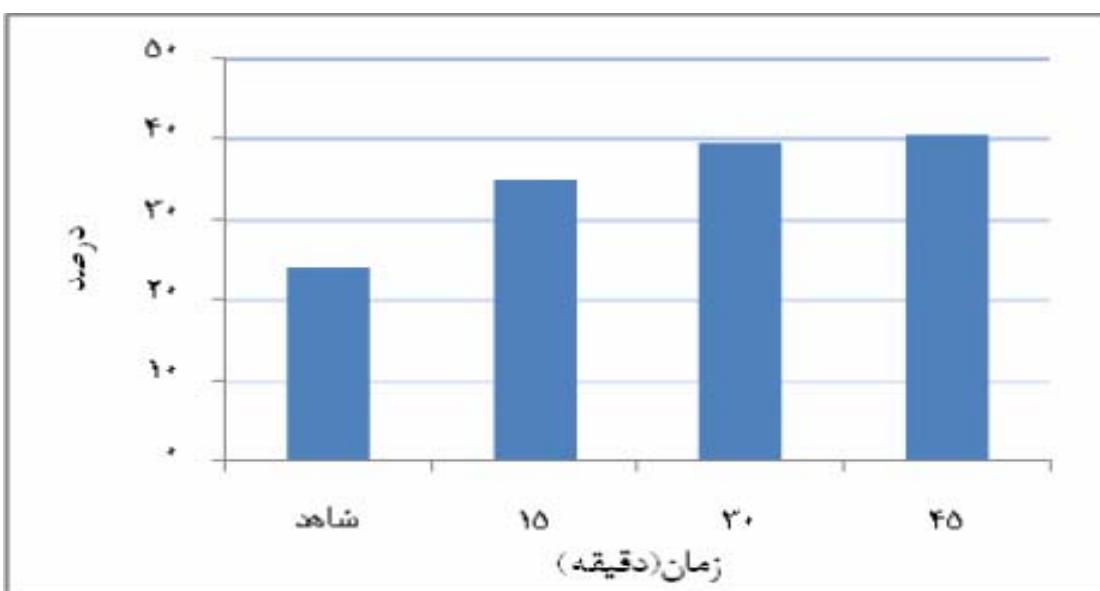
معنی‌داری می‌یابد ( $P < 0.05$ ).

و) مواد قابل حل در محلول هیدروکسید سدیم  
یک درصد:

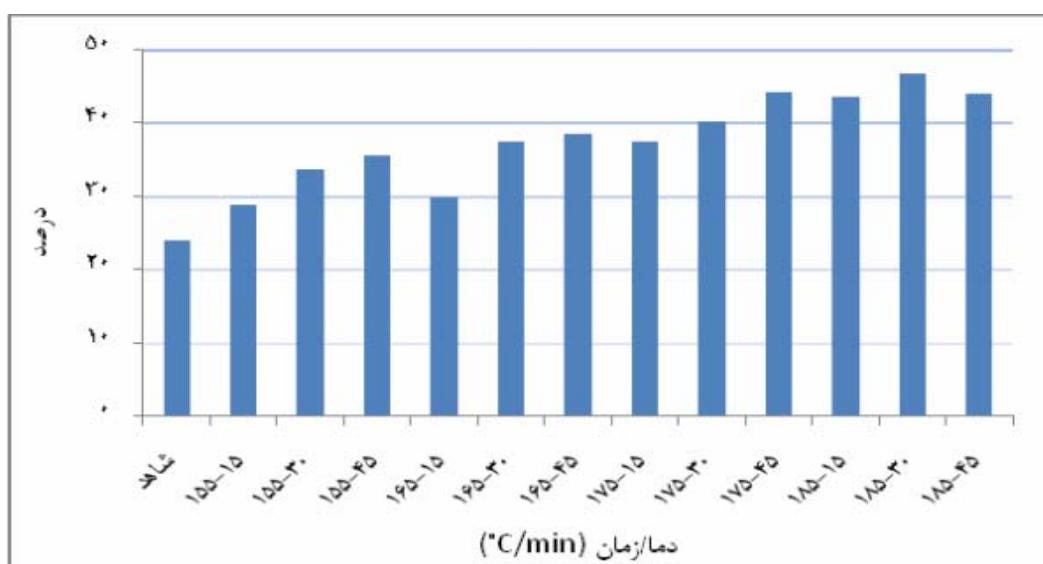
اثر مستقل و متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار مواد  
قابل حل چوب در محلول گرم هیدروکسید سدیم یک



شکل ۱۶- اثر مستقل زمان تیمار روی مقدار مواد قابل حل چوب در محلول گرم هیدروکسید سدیم ٪۱



شکل ۱۷- اثر مستقل دمای تیمار روی مقدار مواد قابل حل چوب در محلول گرم هیدروکسید سدیم ۱٪



شکل ۱۸- اثر متقابل دما و زمان تیمار روی مقدار مواد قابل حل چوب در محلول گرم هیدروکسید سدیم ۱٪

نمونه تیمار شده در دمای ۱۶۵ درجه سیلیسیوس و مدت

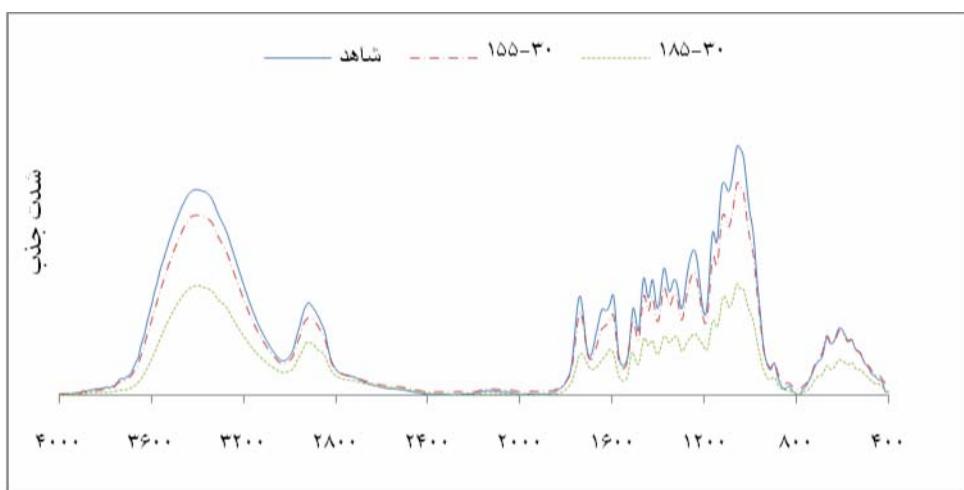
زمان ۱۵ دقیقه و نیز نمونه تیمار شده در دمای ۱۶۵ درجه سیلیسیوس و مدت زمان ۴۵ دقیقه برای نشان دادن تأثیر زمان تیمار گرمایی در شکل های ۱۹ و ۲۰ ارائه شده است. نتایج طیف‌سنجی FT-IR نشان می‌دهد که با افزایش دما و زمان تیمار گرمایی، شدت جذب در باندهای

### طیف‌سنجی FT-IR

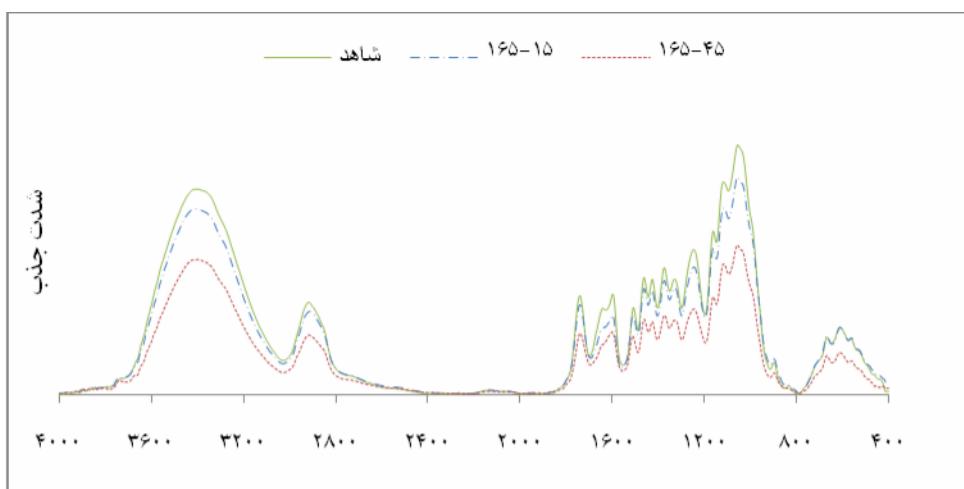
به منظور سادگی، طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه شاهد، نمونه تیمار شده در دمای ۱۵۵ درجه سیلیسیوس و مدت زمان ۳۰ دقیقه و نمونه تیمار شده در دمای ۱۸۵ درجه سیلیسیوس و مدت زمان ۳۰ دقیقه برای نشان دادن تأثیر دمای تیمار؛ و طیف‌های مربوط به نمونه شاهد،

جذب در باند  $1245\text{ cm}^{-1}$  نیز شکستگی گروههای استیل همی‌سلولزها و تشکیل اسیدهای کربنی را تأیید می‌کند (Windeisen et al., 2009 و Kocaefe et al., 2008). باند  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای OH است و در اثر تیمار شدت جذب آن کم شده است (Kocaefe et al., 2008). کاهش گروههای هیدروکسیل یکی از دلایل اصلی کاهش رطوبت تعادل چوب و افزایش ثبات ابعادی آن در اثر تیمار گرمایی است.

باند  $1740\text{ cm}^{-1}$  و  $1373\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. باند  $1740\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند C=O کششی مربوط به گروههای کربونیل می‌باشد و عمدتاً در پهنه برگان گروههای استیل همی‌سلولزها را شامل می‌شود (Kocaefe et al., 2008 و Ates et al., 2009). کاهش در شدت جذب در این نوار جذبی، شکستگی و حذف گروههای استیل همی‌سلولزها را نشان می‌دهد. همچنین کاهش شدت



شکل ۱۹- طیف FT-IR (اثر دمای تیمار گرمایی)



شکل ۲۰- طیف FT-IR (اثر زمان تیمار گرمایی)

مواد قابل حل چوب در محلول هیدروکسید سدیم یک درصد نیز نشان دهنده افزایش مقدار کربوهیدراتهای با وزن مولکولی کم، است که در محلول هیدروکسید سدیم حل شده‌اند و در واقع به نوعی تخریب همی‌سلولزها و بالا رفتن مقاومت به پوسیدگی چوب را نشان می‌دهد. این نتایج با یافته‌های Ates و همکاران در سال ۲۰۰۹ همخوانی دارد. تیمار حرارتی باعث افزایش قابل توجه مقدار مواد استخراجی چوب توسط حلal آلی شد. در حقیقت تخریب حرارتی برخی از ماکرومولکول‌ها باعث بالارفتن درصد مواد استخراجی می‌شود (Windeisen et al., 2007؛ ضمن اینکه خروج ترکیبات حاصل از تیمار گرمایی (انواع اسیدها و الكلها) همراه مواد استخراجی از آرد چوب تیمار شده باعث افزایش میزان این مواد می‌شود. Ding و همکاران (۲۰۱۱) علت افزایش مواد استخراجی در چوب تیمار شده با بخار را احتمال تشکیل مواد جدیدی دانست که در اثر تیمار بخار ایجاد شده و با حلal آلی استخراج می‌شود. همچنین مطالعات Windeisen و همکاران (۲۰۰۷) حضور لیگنان‌ها در ترکیب مواد استخراجی چوب تیمار گرمایی شده را نشان داد. مقدار مواد قابل حل در آب داغ نیز در اثر تیمار افزایش می‌یابد. در واقع بخشی از پلی‌اوژها و محصولات تخریب شده قابل حل در آب، باعث بالارفتن مقدار این مواد در نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه‌های شاهد شده است. در جریان تیمار حرارتی معمولاً سلولز و لیگنین از اجزایی هستند که کمتر تحت تأثیر قرار می‌گیرند. بخش کریستالی سلولز بخش پایدار آن در برابر حرارت است و تخریب آن در دماهای ۳۰۰–۳۴۰ درجه اتفاق می‌افتد در صورتی که در دماهای پایین تر تخریب بخش آمورف سلولز و کاهش درجه پلیمریزاسیون

همچنین پیک  $1605\text{ cm}^{-1}$  در اثر ارتعاش کششی آروماتیکی و ارتعاش کششی گروه کربونیل ایجاد می‌شود. این باند جذبی در نمونه‌های شاهد دارای مشخصه پیک دوتایی (double-peak) است که در نمونه‌های تیمار شده به سمت تک پیک شدن (one-peak) پیش می‌رود. این تغییر شکل نشان می‌دهد که تغییرات ساختاری در پلیمرهای آروماتیک در اثر تیمار گرمایی اتفاق می‌افتد (Ding et al., 2011).

## بحث

تیمار گرمایی باعث ایجاد تغییرات در ویژگی‌های شیمیایی چوب می‌شود و تغییر در این ویژگی‌ها، خصوصیات فیزیکی - مکانیکی و دوام چوب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تخریب همی‌سلولزها مهمترین نتیجه تیمار گرمایی چوب است که کاهش قابل توجه مقدار آن در این تحقیق، تأیید شد و با نتایج کار سایر محققان (Hill, 2006؛ Ates, et al, 2009؛ Ding et al., 2011) کاهش مقدار همی‌سلولزها نقش اصلی را در کاهش رطوبت تعادل چوب و افزایش مقاومت آن در برابر رطوبت و عوامل مخرب زیستی دارد. تحلیل طیف‌های FT-IR آشکار کردند که تخریب همی‌سلولزها، حذف گروه‌های استیل و تولید اسیدهای آلی با افزایش دما و زمان تیمار زیاد می‌شود و شدت جذب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. افزایش این اسیدها هم‌زمان با افزایش شدت تیمار، تخریب همی‌سلولزها و نیز بخشی از سلولز را تسريع کرده و می‌تواند باعث کاهش مقاومت‌های چوب تیمار شده شود. Kocaefe و همکاران (۲۰۰۸) و Windeisen (۲۰۰۹) نیز چنین نتایجی را در مطالعه خود بیان کردند. افزایش مقدار

سلولی باعث می‌شود که افزایش نسبی در مقدار لیگنین اندازه‌گیری شده مشاهده شود. Yildiz و همکاران (۲۰۰۶) علت دیگر افزایش مقدار لیگنین اندازه‌گیری شده را باقیماندن برخی از محصولات حاصل از تخریب گرمایی کربوهیدراتها در لیگنین کلاسون عنوان کردند. Ates و همکاران در سال ۲۰۰۹ نیز افزایش مقدار لیگنین در چوب تیمار گرمایی شده را گزارش کردند.

به طور کلی می‌توان بیان داشت که کاهش گروه‌های استیل و تجزیه همی سلولزها مهمترین اثر تیمار گرمایی روی چوب می‌باشد که سریع اتفاق می‌افتد، ضمن اینکه تغییرات اندکی هم در سلولز و لیگنین رخ می‌دهد که افزایش شدت تیمار می‌تواند منجر به ایجاد تغییرات بیشتری در آنها شود.

### منابع مورد استفاده

- رول، ر. ۱۳۸۱. کاغذ و مواد چند سازه از منابع زراعی. ترجمه فائزی پور، کبورانی، پارسا پژوه. انتشارات دانشگاه تهران.
- Ates, S., Akyildiz, M.H., Ozdemir, H.; 2009. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia Ten.*) wood. *BioResources* 4 (3), pp. 1032-1043
- Bhuiyan, T.R., Hirai, N., and Sobue, N. ; 2000. Changes of crystallinity in woodcellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *J. Wood Sci.* 46, 431-436
- Ding, T., Gu, L., Liu, X.; 2011. Influence of steam pressure on chemical changes of heat-trated Mongolian pine wood. *BioResources* 6(2), pp. 1880-1889
- Esteves B, Velez Marques A, Domingos I, Pereira H.; 2007. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Sci Technol* 41:193–207.
- Hill, C.; 2006. Wood Modification Chemical, Thermal and Other process. Wiley Series in Renewable Resources. Chapter 5. Pp:99-127
- Kocae, D., Poncsak, S., Boluk, Y.; 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *BioResources* 3 (2), pp. 517-537
- Nuopponen, M., Vuorinen ,T., Jasma, S., Viitaniemi, P; 2004.Thermal modifications in softwood studied
- صورت می‌گیرد (Hill, 2006) که افزایش مقدار اسیدهای آلی حاصل تخریب همی سلولزها می‌تواند به تخریب نواحی آمورف سلولز کمک کند؛ اما باید توجه کرد که در واقع مشاهده افزایش نسبی مقدار سلولز اندازه‌گیری شده به کاهش مقدار همی سلولزها در ترکیب دیواره سلولی چوب مربوط می‌شود. Bhuiyan و همکاران (۲۰۰۱) افزایش نسبت سلولز کریستالی را در اثر تیمار گرمایی گزارش کردند و علت آن را شکست و دهیدراته شدن کربوهیدراتهای آمورف و کریستالی شدن مناطق شبه کریستالی سلولز بیان کردند. لیگنین پایدارترین ترکیب دیواره سلولی چوب در برابر تأثیر گرما محسوب می‌شود، اما در دماهای نسبتاً کم (زیر ۲۰۰ درجه) واحدهایی از لیگنین که وزن مولکولی پایین دارند می‌توانند تخریب شوند که بخشی از افزایش مقدار مواد استخراج شده با استون را می‌توان به ترکیبات حاصل از تخریب گرمایی لیگنین نسبت داد (Nuopponen et al., 2004)، اما در مورد افزایش مقدار لیگنین قابل ذکر است، با توجه به اینکه ترکیبات اصلی چوب یعنی سلولز، لیگنین و همی سلولزها اجزای تشکیل دهنده آرد چوب مورد آزمایش برای اندازه‌گیری این ترکیبات می‌باشد و ارائه مقادیر این ترکیبات به صورت درصدی از کل چوب بیان می‌گردد در نتیجه با کاهش یکی از این اجزا، افزایش نسبی در اجزای دیگر مشاهده می‌شود که در اینجا با تخریب و کاهش مقدار همی سلولزها، درصد سلولز و لیگنین افزایش نسبی را نشان می‌دهد. بنابراین به نظر می‌رسد که در دماهای ۱۸۵ درجه سیلیسیوس، تخریب بیشتر واحدهایی از لیگنین که وزن مولکولی پایین دارند باعث کاهش مقدار لیگنین شده است. Ding و همکاران (۲۰۱۱) نیز بیان داشتند که کاهش مقدار همی سلولزها در دیواره

- Windeisen, E., Bächle, H., Zimmer, B., Wegener, G.; 2009. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. *Holzforschung* 63 (6), pp. 773-778
- Yildiz, S., Gezer, E.D., and Yidiz, U.C.; 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat, *Build. Environ.* 41(12), 1762-1766.
- Yilgor, N., Unsal, O., Kartal, S.N.; 2001. Physical, Mechanical, and Chemical properties of steamed beech wood. *Forest Product Journal*. Vol. 51, NO. 11/12. pp. 89-93
- by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *J Wood Chem Technol* 24(1):13–26
- Shi, X., Kajita, H., Yano, H.; 1996. Improving the dimensional stability of particleboards by steam pretreatment . *Zairyo/Journal of the Society of Materials Science, Japan*. Volume 45, Issue 4, Pages 369-375.
- Tappi test methods. T 222 om- 98 , T 280 pm-99 , T 207 cm-99 , T 212 om-98 ,(TAPPI UM-250).
- Tjeerdsma B. F., Militz H.; 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat treated wood, *Holz Roh-und Werkstoff*, 63(1):102-111.
- Windeisen, E., Strobel,C., Wegener, C.; 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood , *Wood Sci Technol* . 41:523–536

## Effect of steam treatment on chemical changes of wood components

Hatefnia,H.<sup>1\*</sup>, Enayati, A.A.<sup>2</sup>, DoostHoseini, K.<sup>3</sup>and AzadFallah, M.<sup>4</sup>

1\*-Corresponding author, M.Sc., Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, Tehran University. Iran.

Email: Hatefnia@gmail.com

2-Professor, Dept. of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, Tehran University. Iran

3-Professor, Wood and Paper Science & Technology, Natural Resources Faculty, Tehran University , Iran.

4-Assistance Prof., Dept of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, Tehran University , Iran

Received: Oct., 2010

Accepted: July, 2011

### Abstract

Poplar wood chips were treated by steaming in different conditions. The chemical composition changes of milled wood were studied. The obtained results indicate hemicelluloses degradation, reduction of acetyl groups and formation of organic acid during the treatment. It was also found that steam treatment has led to degradation of low-molecular lignin units, decrease in cellulose amorphous regions, increase of acetone extractives and hot water solubility as well as one percent sodium hydroxide solubility. The FT-IR spectra indicated a structural change of aromatic polymers in the wood, cleavage of the acetyl group of hemicelluloses and formation of organic acid.

**Keywords:** Steaming treatment, wood Chemical components, FT-IR spectroscopy