

اثر سولفون دار شدن بر واکنش پذیری مواد استخراجی از پوست درخت

Sulfonation Effect on Reactivity of Tree Bark Extractive Materials

جواد ترکمن*

گیلان، دانشگاه گیلان، دانشکده منابع طبیعی، صندوق پستی ۱۱۴۴

دریافت: ۸۴/۳/۳، پذیرش: ۸۴/۷/۲۰

چکیده

در این بررسی مواد استخراجی پوست درختان دو گونه توسکای بیلاقی و بلوط بلندمازو با استفاده از دو حلال سدیم هیدروکسید ۱ درصد و آب در شرایط سولفون دار شده و سولفون دار نشده استخراج شدند. استخراج دردمای 95°C و زمان ۶۰ min انجام شد. اثر سولفون دار شدن با اندازه گیری بازده و مقدار واکنش پذیری ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی از پوست هر یک از گونه ها یاد شده ارزیابی شد. تجزیه و تحلیل نتایج به کمک نرم افزار آماری SPSS در قالب طرح کاملاً تصادفی در آزمایشهای فاکتوریل با سه عامل نوع حلال، گونه و واکنش سولفون دار شدن انجام شد. برای مقایسه میانگینها در سطوح ۵۱ درصد از روش آزمون دانکن استفاده شد. نتایج حاصل نشان می دهد که از نظر بازده استخراج، بین نمونه های سولفون دار شده و نشده اختلاف معنی داری در هر دو روش استخراج وجود ندارد. ولی، از نظر مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی اختلاف معنی داری وجود دارد. سولفون دار شدن، انحلال پذیری مواد استخراجی حاصل از پوست درخت توسکای بیلاقی را ۸۱ درصد و بلندمازو را ۱۰ درصد افزایش داده است. به طور کلی در استخراج با حلال بازی، مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی بلندمازو ۶۹/۷۴ درصد و توسکای بیلاقی ۹۱/۲۱ درصد بدست آمده است. ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی هر دو گونه قابلیت واکنش را با فرمالدئید و جایگزینی فنول را در رزین فنول - فرمالدئید دارند.

واژه های کلیدی

توسکای بیلاقی، بلندمازو، سولفون دار شدن، مواد استخراجی، عدد استیاسنی

مقدمه

بادوام و برپایه منابع تجدید شذنی (غیر نفتی) را به طور جایگزین تمام یا بخشی از فنول در چسبهای فنول - فرمالدئید توسعه داده اند. کوششهای زیادی برای جایگزینی بخشی از فنول رزینهای فنول - فرمالدئید با کربوهیدراتهای مشتق شده از چوب، لیگنین سباب صنایع

سالیانه بیش از سه میلیون تن چسب فنول - فرمالدئید در سطح دنیا مصرف می شود. با توجه به محدودیت در تأمین ماده اولیه چسب فنول - فرمالدئید و سمی بودن فنول و با وجود تثبیت قیمت رزینهای فنولی از اوایل سال ۱۹۷۰ پژوهشگران بسیاری از کشورها چسبهای

Key Words

Alder, Oak, sulfonation, extractive materials, Stiasny number

پوست درختان سوزنی برگ است و روی پوست درختان پهن برگ به ویژه پهن برگان ایران کاری انجام نشده است. بنابراین، هدف از این بررسی، مقایسه مواد استخراجی پوست دو گونه یاد شده از نظر بازده و واکنش پذیری با فرمالدئید برای تولید چسب و اثر سولفون دار شدن بر واکنش پذیری این ترکیبات است.

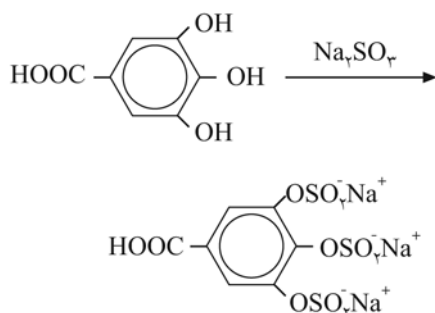
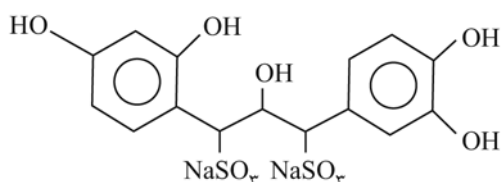
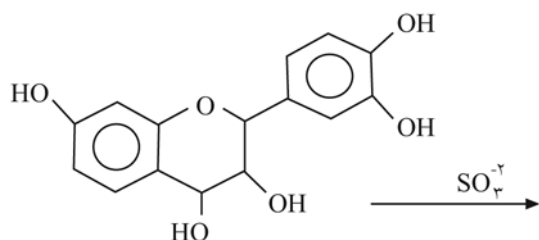
تجربی

مواد

از آرد پوست درختان توسکای بیلاقی (Alnus Subcordata, Alder) و بلوط بلندمازو (Quercus Castanifalia, Oak) و همچنین مواد شیمیایی سدیم هیدروکسید، سدیم متابی سولفیت، فرمالین و کلریدریک اسید محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد.

دستگاهها

برای تهیه آرد پوست از دستگاه خردکن و آسیاب Pallman مدل PZ8.



طرح ۱ ساز و کار سولفون دار شدن تاننها [۳].

خمیر و کاغذ ناشی از آبکافت اسیدی چوب و تانن پوست درختان شده است. در میان این مواد خام طبیعی، تاننها بهترین جانشین فنول در تهیه رزینهای فنولی محسوب می شوند [۱]. اما، مشکلترین مسأله در کاربرد مواد استخراجی تاننی در فرمولبندی چسب، گرانروی است. تاننها با فرمالدئید واکنش می کنند. چسبهای بدست آمده ویژگیهایی دارند که خیلی مطلوب نیستند. گرانروی زیاد و مقاومت کم و ضعیف در برابر آب که این موضوع به دلیل تشکیل اولیه پلهای متیلنی در برابر پلیمرهای سخت و طویل فلاونوئیدی است، شبکه تانن فرمالدئید را از تحرک باز می دارد [۲].

گرانروی زیاد محلول بازی تانن همچنین بستگی به صمغها و همی سلولوزهای خارج شده دارد. در حالی که قندهای ساده به طور آرام گرانروی تانن استخراجی را کاهش می دهند. دلیل دیگر برای گرانروی زیاد این مواد، پلی فنولهای با وزن ملکولی زیاد است که به ارتباط بین مولکولی بستگی دارد، به عنوان مثال پیوندهای هیدروژنی و الکتروستاتیک تانن-تانن یا تانن - صمغ و صمغ - صمغ. در حقیقت، محلول بازی تانن استخراج شده محلول حقیقی نیست، بیشتر تعلیق کلوییدی است که دسترسی آب به تمام بخشهای مولکول خیلی کند است. سولفیت دار کردن تاننها یکی از قدیمی ترین و مفیدترین واکنشها در شیمی فلاونوئیدی بوده، به ویژه در تهیه چسبهای تاننی مفید است. بر اثر سولفیت دار کردن، فراورده های تاننی با گرانروی کمتر و انحلال پذیری بیشتر بدست می آیند. پیدایش هر دو خصلت ناشی از عوامل زیر است:

- حذف گروه اتری حلقه ای که آبگریز است.
- پیدایش گروه سولفونیک و گروه هیدروکسیل که هردو آبدوست هستند.
- کاهش سختی پلیمر، ممانعتهای فضایی و پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی که ناشی از باز شدن حلقه اتری است.
- آبکافت اسیدی صمغهای هیدروکلوییدی و پیوندهای فلاونوئیدی.

سولفیت دار کردن و بی سولفیت دار کردن با باز شدن حلقه های اتری تاننی و افزایش تحرک مولکولی تانن، سبب کاهش قابل ملاحظه گرانروی محلول تانن می شود (طرح ۱). بخشی از کاهش گرانروی نیز ناشی از آبکافت صمغها در اثر یونهای سولفیت و بی سولفیت است [۳]. سولفون دار کردن مدتهای زیادی است که برای کاهش گرانروی مواد استخراجی و افزایش انحلال پذیری مواد نامحلول بکار می رود. همچنین، نتایج مطالعه روی انحلال پذیری مواد استخراجی نشان می دهد که تقریباً ۲۵-۲۰ درصد مواد استخراجی با آب داغ در pH برابر ۶ نامحلول است [۴]. کیفیت چسبهای تاننی با توجه به نوع تانن و گونه درخت متفاوت است و بیشتر بررسیهایی انجام شده مربوط به تانن

استفاده شد:

$$S_y (\%) = s_y \times y/s_y \quad (2)$$

در این معادله y_s بازده مواد استخراجی دارای سدیم هیدروکسید، y بازده مواد استخراجی بدون سدیم هیدروکسید و S_y عدد استیاسنی تصحیح شده است.

برای درک اثر واکنش سولفون دار شدن بر انحلال پذیری مواد استخراجی گونه های توسکای بیلاقی و بلندمازو، مواد استخراجی بدست آمده را در شرایط سولفون دار شده و نشده در آب مقطر حل کرده، به کمک کاغذ صافی مواد محلول از مواد نامحلول جداسازی، خشک و توزین شد.

این پژوهش در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با ۸ نمونه حاصل از ترکیب ۳ فاکتور و سه مرتبه تکرار بررسی شد. برای بررسی اثر مستقل و متقابل عوامل متغیر نتایج با استفاده از آزمون فاکتوریل $2 \times 2 \times 2$ در سطوح ۵ و ۱۰ درصد تجزیه و تحلیل شد. برای دسته بندی میانگینها از آزمون چند دامنه دانکن استفاده شده است.

نتایج و بحث

جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه گیری pH حلالهای استفاده شده برای استخراج مواد موجود در پوست درختان توسکای بیلاقی و بلندمازو را نشان می دهد.

با توجه به جدول ۱ سولفون دار شدن با سدیم متابی سولفیت، روی pH محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد اثری ندارد، ولی pH آب را کاهش می دهد، زیرا مقدار pH محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد برابر ۱۲/۶۸ است، برای کاهش این pH به مقدار زیادی سدیم متابی سولفیت

جدول ۱ pH حلالهای استفاده شده برای استخراج مواد موجود در پوست درختان توسکای بیلاقی و بلندمازو.

pH	واکنش سولفون دار شدن*	حلال
۴/۳۶	+	آب
۶/۸	-	
۱۲/۷	+	سدیم هیدروکسید (۱ درصد)
۱۲/۶۸	-	

* (+) واکنش انجام شده و (-) واکنش انجام نشده است.

به منظور جداسازی کرکهای پوست از الک آزمایشگاهی Tyler با مش ۴۰، همچنین برای استخراج، سولفون دار کردن و واکنش مواد استخراجی با فرمالدئید از دستگاههای بن ماری و سوکسله ساخت شرکت طب آزمای ایران استفاده شد.

روشها

نمونه برداری از پوست درختان گونه های توسکای بیلاقی و بلوم بلندمازو واقع در منطقه مجموعه ۹ حوزه آبخیز شفارود انجام شده است. درختانی با گروه قطری ۶۰-۳۰ cm انتخاب و در فاصله یک متری از کنده نمونه برداری شد. پوستهای تهیه شده ابتدا در هوای آزاد خشک، سپس بدون جداسازی پوست داخلی و خارجی به وسیله دستگاه خردکن و آسیاب موجود در کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) به آرد پوست تبدیل شدند. پس از جداسازی کرکهای پوست به وسیله الک با مش ۴۰، مواد استخراجی پوست هر یک از گونه ها در شرایط بازی (سدیم هیدروکسید ۱ درصد) و حلال آب در دو حالت سولفون دار شده با سدیم متابی سولفیت و سولفون دار نشده در دمای 95°C به مدت ۱h داخل بن ماری استخراج شدند. به این منظور ۱۰g آرد پوست با ۱۰۰ mL آب مقطر، ۱g سدیم هیدروکسید و ۰/۵g سدیم متابی سولفیت به مدت ۱h در دمای 95°C قرار گرفته، پس از استخراج، محلول صاف شد. از محلول صاف شده برای اندازه گیری مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر (Stiasny number، عدد استیاسنی) و درصد کلی مواد محلول (بازده استخراج) استفاده شده است. مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر مطابق مراجع اندازه گیری شد [۷-۵]. در این روش ۱۰ mL محلول فرمالین ۳۷ درصد و ۵ mL کلریدریک اسید ۳۸ درصد به ۵۰ mL محلول استخراج با غلظت ۰/۴ درصد اضافه و به مدت ۳۰ min در شرایط رفلاکس قرار گرفت. مواد جامد با کاغذ صافی از محلول جداسازی شدند، پس از شستشو با آب مقطر در دمای 105°C خشک و توزین شدند. واکنش پذیری مواد به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

$$S_y(\%) = A/B \times 100 \quad (1)$$

در این معادله S_y عدد استیاسنی (% (عدد استیاسنی شاخصی برای اندازه گیری مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر موجود در مواد استخراجی پوست درخت است)، A وزن ماده جامد خشک بر حسب گرم و B وزن ماده استخراجی خشک بر حسب گرم موجود در ۵۰ mL محلول با غلظت ۰/۴ درصد است.

با توجه به اینکه در ماده استخراجی سدیم هیدروکسید وجود دارد برای تصحیح و تخمین صحیح ترکیبات فنولی واکنش پذیر از معادله (۲)

جدول ۲ میانگین بازده استخراج و مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر پوست درختان توسکای بیلاقی و بلندمازو.

بازده	مقدار ترکیبات فنولی (%)		واکنش* سولفون دار شدن	حلال
	توسکا	بلندمازو		
۴/۶۰	۸/۶۱	۵۷/۶۴	۴۶/۲۴	آب
۴/۸۴	۹/۲۰	۶۷/۱۷	۵۷/۸۷	
۱۸/۸۳	۲۳/۶۷	۹۱/۲۱	۶۹/۸۴	سدیم هیدروکسید (۱ درصد)
۱۷/۷۸	۲۲/۲۹	۶۴/۶۵	۴۷/۹۴	

* (+) واکنش انجام شده و (-) واکنش انجام نشده است.

کاج (*pinus halepensis*) استخراج شد. نتایج نشان می دهد که بازده استخراج با محلول سدیم هیدروکسید ۱ درصد زیاد است. اما، واکنش پذیری مواد استخراج شده با آب بیشتر است. همچنین، سولفون دار شدن بر بازده استخراج اثر معنی داری ندارد [۶].

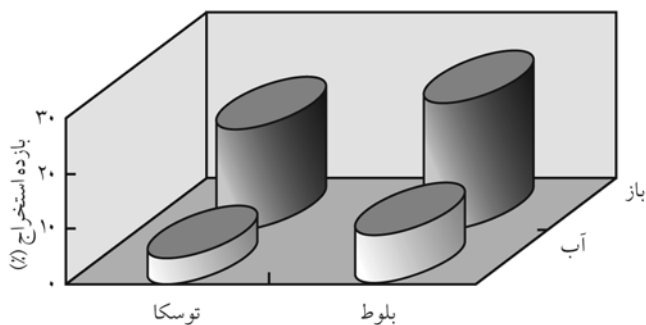
تجزیه و تحلیل داده ها نشان می دهد که اثر متقابل دو عامل گونه و حلال از نظر بازده استخراج در سطوح ۱ و ۵ درصد دارای اختلاف معنی داری است. بیشترین بازده استخراج (۲۲/۹۸ درصد) مربوط به مواد استخراجی پوست بلندمازو است که با حلال باز استخراج شده است. کمترین مقدار (۴/۶۷ درصد) نیز مربوط به پوست توسکای بیلاقی است که استخراج با حلال آب انجام شده است، زیرا مقدار کمی و کیفی استخراج بستگی به نوع حلال و گونه دارد. حلال بازی تمام ترکیبات فنولی پوست را استخراج می کند در حالی که آب مقدار کمی از ترکیبات را خارج می سازد (شکل ۲).

مطابق شکل ۳ اثر عوامل گونه، حلال و واکنش سولفون دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر در سطوح ۱ و ۵ درصد دارای اختلاف معنی دار است. مقایسه دو گونه از نظر مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر

نیاز است. نتایج حاصل از اندازه گیری بازده و مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر مواد استخراجی پوست هریک از گونه های توسکای بیلاقی و بلندمازو در جدول ۲ آمده است.

با توجه به جدول ۲ و شکل ۱ که نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل داده های آماری را نشان می دهد، در سطوح ۱ و ۵ درصد بین گونه های توسکای بیلاقی و بلندمازو در حلال آب و باز از نظر بازده استخراج اختلاف معنی داری وجود دارد، به طوری که مقدار مواد استخراجی پوست بلندمازو نسبت به مقدار مواد استخراجی توسکای بیلاقی ۳۸/۵ درصد افزایش نشان می دهد. بازده استخراج با سدیم هیدروکسید ۱ درصد سه برابر بازده استخراج با آب است. در حالی که بین شرایط سولفون دار شده و نشده در سطوح ۱ و ۵ درصد از نظر بازده استخراج اختلاف معنی داری وجود ندارد و در گروه بندی میانگینها به روش دانکن هر دو در یک گروه قرار می گیرند.

در پژوهشی با حلالهای آب، سدیم هیدروکسید ۱ و ۵ درصد در شرایط سولفون دار شدن و بدون آن مواد استخراجی پوست درخت



شکل ۲ اثر متقابل گونه و حلال بر بازده استخراج.



شکل ۳ اثر عوامل گونه، حلال و سولفون دار شدن بر بازده استخراج.

در اثر سولفون دار شدن در حدود ۱۷/۴۵ درصد مقدار ترکیبات فنولی کاهش می یابد، زیرا سولفون دار شدن واکنش پذیری را در شرایطی کاهش و انحلال پذیری این ترکیبات را افزایش می دهد. واکنش پذیری ترکیبات فنولی با pH و نوع گونه در ارتباط است. همان طور که در جدول ۱ مشاهده می شود سدیم متابی سولفیت باعث کاهش pH آب شده است. در نتیجه در اثر کاهش pH مطابق جدول ۲ مقدار واکنش پذیری و در نتیجه مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر افزایش یافته است. اضافه کردن ۰/۲۵ درصد سدیم متابی سولفیت به محلول استخراج شده در واکنش پذیری مواد استخراجی پوست *Pinus Silvestris* و *Picea abies* بررسی شد، نتایج اثر ناچیزی را نشان داده است، اما در مورد *Pinus radiata* اثر بیشتری مشاهده شد. به هر حال سولفون دار کردن به وسیله مخلوط Na_2SO_3 و NaHSO_3 (۱:۱) در غلظت زیاد (۵-۱ درصد) واکنش پذیری مواد استخراجی پوست تمام گونه های ذکر شده را کاهش می دهد [۸].

تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از اثر متقابل سه عامل حلال، گونه و سولفون دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر مواد استخراجی در سطوح ۵ درصد نشان می دهد که اختلاف معنی داری وجود دارد به طوری که بیشترین مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر به مقدار ۹۱/۲۱ درصد مربوط به استخراج پوست توسکای بیلاقی با حلال بازی است که نسبت به کمترین مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر (۴۶/۲۴ درصد) مربوط به استخراج پوست بلندمازو و با حلال آب در حدود ۹۷/۲۵ درصد افزایش نشان می دهد (شکل ۴). نتایج حاصل از اثر سولفون دار شدن بر انحلال پذیری مواد استخراجی پوست توسکای بیلاقی و بلندمازو در جدول ۳ آمده است.

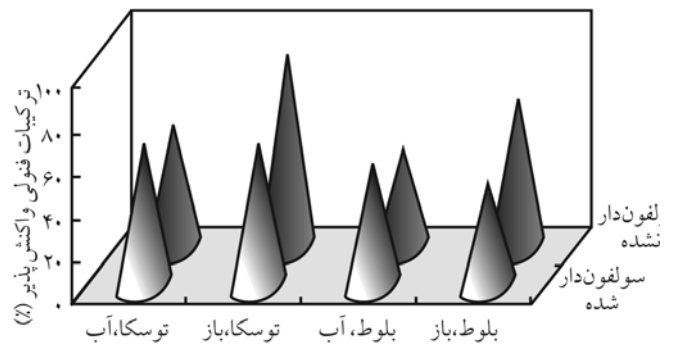
مواد استخراجی به دو بخش محلول و نامحلول تقسیم می شود که باتوجه به جدول ۳ سولفون دار شدن باعث افزایش انحلال پذیری مواد استخراجی پوست توسکای بیلاقی به مقدار ۸ درصد و در بلندمازو به مقدار ۱۰ درصد شده است. نتایج این بررسی نشان می دهد که مواد نامحلول مواد استخراجی پوست توسکای بیلاقی و بلندمازو ۲۵-۲۸ درصد است که در اثر سولفون دار شدن به ۱۷-۱۸ درصد کاهش می یابد. مواد استخراجی پوست *Pinus radiata* با آب داغ و سانتریفوژ به دو بخش محلول و نامحلول جدا شد که بخش محلول آن ۷۳/۶ درصد و بخش نامحلول آن ۲۶/۴ درصد در pH برابر ۶ تخمین زده شد [۹].

نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش مقایسه مواد استخراجی پوست دو گونه



شکل ۳ اثر عوامل مؤثر گونه، حلال و سولفون دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر مواد استخراجی.



شکل ۴ اثر متقابل عوامل گونه، حلال و سولفون دار شدن بر مقدار ترکیبات فنولی و واکنش پذیر مواد استخراجی.

نشان می دهد که مواد استخراجی پوست توسکای بیلاقی نسبت به بلندمازو مقدار ۲۶/۵۰ درصد ترکیبات فنولی بیشتری دارد. در عصاره گیری با حلال سدیم هیدروکسید ۱ درصد نسبت به آب در حدود ۲۰ درصد ترکیبات فنولی بیشتری می توان خارج کرد. در حالی که

جدول ۳ اثر سولفون دار شدن بر انحلال پذیری مواد استخراجی پوست توسکای بیلاقی و بلندمازو.

بازده (%)		مقدار ترکیبات فنولی (%)		سولفون دار شدن مواد استخراجی
		شده	نشده	
۸۲	۷۲	۸۳	۷۵	محلول
۱۸	۲۸	۱۷	۲۵	نامحلول

مواد استخراجی را افزایش می دهد که این افزایش در مورد توسکای ییلاقی ۸ درصد و در مورد بلندمازو ۱۰ درصد است. بنابراین، باتوجه به عدد استیاسنی زیاد توسکای ییلاقی (۹۷۲۱ درصد) و بلندمازو (۶۹۷۴ درصد) ترکیبات فنولی مواد استخراجی پوست هر دو گونه قابلیت واکنش با فرمالدئید و جایگزینی فنول را در رزین فنول - فرمالدئید دارند.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولان آزمایشگاه کارخانه چوکا که در تهیه آرد پوست کمال همکاری را داشته اند تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Santana M.A.E., Baumann M.G.D and Conner A.H., Phenol-Formaldehyde Plywood Adhesive Resins Prepared with Liquefied Bark of Black Wattle (*Acacia mearnsii*), *J. Wood Chem. Technol.*, **16**, 1-19, 1997.
2. Fechtal M. and Riedle B., Use of Eucalyptus and Acacia Mollissima Bark Extract-Formaldehyde Adhesive in Particle Board Manufacture, *Holzforchung*, **47**, 349-357, 1993.
3. Pizzi A., *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, 1983 (Translated by Mirshokraie S.A., Persian. 350, Markaz Nashr, 1995).
4. Yazaki Y. and Hillis W.E., Molecular Size Distribution of Radiata Pine Extracts and its Effect on Properties, *Holzforchung*, **34**, 125-130, 1980.
5. Torkaman J., Doosthosseini K. and Mirshokraie S.A., Spec-

توسکای ییلاقی و بلندمازو از نظر بازده و مقدار ترکیبات فنولی واکنش پذیر بود. افزون بر این، اثر سولفون دار شدن بر بازده و واکنش پذیری ترکیبات فنولی مواد استخراجی گونه های یاد شده نیز بررسی شد. نتایج بدست آمده در این زمینه نشان می دهد که سولفون دار شدن روی بازده استخراج اثر معنی داری در سطوح ۵ درصد ندارد. اما، روی واکنش پذیری مواد استخراجی مؤثر است. در شرایطی که استخراج با حلال آب انجام شود، سولفون دار کردن واکنش پذیری مواد استخراجی را با فرمالدئید افزایش می دهد. اما، زمانی که استخراج با حلال سدیم هیدروکسید ۱ درصد انجام شود، واکنش پذیری مواد استخراجی با فرمالدئید کاهش می یابد. سولفون دار شدن انحلال پذیری



- trophotometrical Study on Bark's Tannin of Alder and Oak, *Iran. J. Nat. Resour. (In Persian)*, **56**, 271-279, 2003.
6. Voulgardis E., Grigoriou A. and Passialis C., Investigations on Bark Extractives of *Pinus halepensis* Mill, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **43**, 269-272, 1985.
 7. Vazquez G., Antorrena G., Parajo J.C. and Francisco J.I., Preparation of Wood Adhesives by Polycondensation of Phenolic Acids from *Pinus pinaster* Bark with Resoles, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **47**, 491-494, 1989.
 8. Dix B. and Marutzky R., Untersuchungen zur Gewinnung von Polyphenolen aus Nadelholzrinden, *Holz als Roh-Werkstoff*, **41**, 45-50, 1983.
 9. Yazaki Y., Collins P.J., Wood Adhesives from *Pinus radiata* Bark, *Holz als Roh-und Werkstoff*, **52**, 185-190, 1994.