

## اثر اصلاح گرمایی بر ساختار شیمیایی و فیزیکی راش ایرانی (*Fagus orientalis*) و افرا پلت (*Acer velutinum*)

فروغ دستوریان<sup>۱\*</sup>، فائزه فرهادی<sup>۲</sup>، فهیمه حسین‌زاده<sup>۲</sup> و سید مجید ذبیح‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱\*</sup> - استادیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی چوب و فراورده‌های سلولزی، مازندران، ساری، ایران  
پست الکترونیک: f.dastoorian@sanru.ac.ir

<sup>۲</sup> - دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی چوب و فراورده‌های سلولزی، ایران

<sup>۳</sup> - دانشیار، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، گروه مهندسی چوب و فراورده‌های سلولزی، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۶

### چکیده

این تحقیق باهدف بررسی اثر اصلاح گرمایی بر ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی چوب راش ایران و افرا پلت انجام شد. نتایج طیف‌سنجی زیر قرمز نشان داد که اصلاح گرمایی موجب کاهش گروه‌های هیدروکسیل گردید و این اثر با افزایش دما تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد محسوس‌تر شد. اصلاح در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به افزایش گروه‌های هیدروکسیل نسبت به نمونه شاهد منتهی شد. افزایش بلورینگی سلولز، کاهش همی سلولز، افزایش نسبت لیگنین، تخریب لیگنین سیرینجیل و افزایش واکنش‌های تراکمی لیگنین نیز از طیف‌سنجی زیر قرمز منتج گردید. نتایج آزمون جذب آب نشان داد که اصلاح حرارتی جذب آب نمونه‌های چوب را کاهش داد. کارایی آب‌گریزی برای گونه‌های راش و افرا نشان داد که اصلاح گرمایی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد بهبود قابل توجهی در آب-گریزی و پایداری ابعاد ایجاد نکرد، ولی اصلاح در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به کاهش مقابل ملاحظه جذب آب به‌ویژه در چوب راش انجامید. اثر اصلاح گرمایی بر کارایی ضدواکسیدگی چوب راش بیشتر از افرا بوده که بر اساس کاهش وزن بیشتر چوب راش متعاقب اصلاح گرمایی، این امر دور از انتظار نبوده است.

واژه‌های کلیدی: اصلاح گرمایی، جذب آب، واکسیدگی، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه.

### مقدمه

چوب از زمان‌های بسیار دور تا به امروز در زمینه‌های ساخت‌وساز، ابزار، مبلمان و انرژی خدمت زیادی به بشریت کرده است و هنوز نیز از آن به‌عنوان یکی از مصالح ساختمانی ارزشمند یاد می‌شود. تخریب‌پذیری چوب توسط فاکتورهای محیطی مختلف سبب شده است تحقیقات گسترده‌ای در زمینه بهبود ماهیت فیزیکی و مکانیک چوب انجام شود. در این میان استفاده از روش‌های اصلاح چوب

که بدون استعمال مواد شیمیایی به اصلاح خواص کاربردی چوب می‌پردازند به دلیل سازگاری با محیط‌زیست بسیار پرطرفدار شده است.

اصلاح گرمایی به‌عنوان یکی از روش‌های دوستدار محیط‌زیست در بهبود خواص چوب، با وجود افزایش ثبات ابعاد (Li et al., 2011)، مقاومت در برابر پوسیدگی (Weiland & Guyonnet, 2003; Hakkou et al. 2006) و پایداری رنگ (Bekhta & Niemz, 2003)، به کاهش

طیف‌سنجی ATR-FTIR و FT-Raman دریافتند که با توجه به نوع گونه، اصلاح گرمایی موجب تغییر لیگنین و کربوهیدرات‌ها می‌شود. در این تحقیق گزارش گردید که اصلاح گرمایی موجب تخریب همی‌سلولز، افزایش بلورینگی سلولز و افزایش واکنش‌های تراکمی لیگنین شده است.

Tjeerdsma و همکاران (۱۹۹۸) گزارش کردند که اصلاح گرمایی موجب کاهش ۲۲ درصدی واکنش‌دهی برای راش اروپایی و ۴۰ درصدی برای کاج اسکاتلندی گردید. Korkat و Galler (۲۰۰۸) در بررسی اثر اصلاح گرمایی روی خواص فیزیکی و کیفیت سطح چوب گونه افرا در دماهای ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۲، ۶ و ۱۰ ساعت، کاهش واکنش‌دهی جهات شعاعی، مماسی و طولی را به ترتیب ۲۴/۴۳، ۳۶/۶۴ و ۲۰/۰۴ درصد در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و مدت حرارت‌دهی ۱۰ ساعت گزارش کردند. Gandoz و همکاران (۲۰۰۹) نیز در بررسی اصلاح گرمایی در دمای ۱۶۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان حرارت‌دهی ۲، ۴ و ۶ ساعت روی چوب گلابی عنوان کردند که کاهش واکنش‌دهی جهات مماسی، شعاعی و طولی در دماهای ۱۶۰ و ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۹، ۷ و ۱۲ درصد و ۱۲/۵، ۱۱ و ۱۴ درصد در سه سطح زمانی بوده است.

بر اساس نتایج تحقیقات اخیر، در بازسازی و مرمت بناهای باستانی، مجسمه‌ها و قاب‌های قدیمی می‌توان چوب‌های اصلاح گرمایی شده را جایگزین چوب‌های قدیمی کرد. اصلاح گرمایی چوب در شرایط خشک که در منابع از آن به‌عنوان "کهنگی طبیعی" یاد می‌شود تا حدی شرایط گذر زمان را در چوب ایجاد می‌کند و نتایج خوبی از قبیل رنگ تیره‌تر و ثبات ابعاد مشابه چوب کهنه را به‌همراه دارد (Obataya, 2007). ویژگی‌های پایداری ابعاد و کارایی آبریزی چوب‌های اصلاح گرمایی شده به‌عنوان مصالح جایگزین در بازسازی بناهای باستانی اهمیت بالایی دارد. در این تحقیق رفتار جذب آب دو گونه راش و افرای اصلاح گرمایی شده مقایسه گردید و از آزمون طیف‌سنجی

مقاومت‌های مکانیکی می‌انجامد (Pfriem et al., 2009). تغییر خواص چوب اصلاح گرمایی شده از تغییرات شیمیایی ساختار چوب در دمای بالا نشأت می‌گیرد (Rowell et al., 2009; Tjeerdsma et al., 1998; Yildiz et al., 2006; Gonzalez-Pena et al., 2009; Niemz et al., 2010). مهمترین اثر اصلاح گرمایی تخریب همی‌سلولز است که تغییر رنگ چوب، بهبود مقاومت در برابر پوسیدگی، افزایش ثبات ابعاد و همچنین کاهش مقاومت‌های مکانیکی به آن نسبت داده می‌شود (Gonzalez-Pena et al., 2009).

تخریب چوب در اصلاح گرمایی تحت تأثیر دما، رطوبت و زمان اصلاح می‌باشد (Stamm, 1956). Tjeerdsma و Militz (۲۰۰۵) در بررسی اثر اصلاح گرمایی چوب دو گونه راش و کاج به روش‌های هیدروترمال و اصلاح در آون گزارش کردند که گسست گروه‌های استیل همی‌سلولز در مراحل اولیه اصلاح، به تشکیل اسیدهای کربونیک (عمدتاً اسید استیک) انجامیده است. بر اساس نتایج، واکنش‌های استری شدن در چوب‌های اصلاح شده در آون در دمای بالا، منجر به افزایش شدت پیک جذب مربوط به کربونیل استری در طیف FTIR گردید. بررسی مقایسه‌ای طیف لیگنین و سلولز نشان داد که این گروه‌های استری عمدتاً با لیگنین اتصال برقرار کرده‌اند. استری شدن موجب کاهش جذب آب و افزایش ثبات ابعادی در چوب‌های اصلاح گرمایی شده گردید. Esteves و همکاران (۲۰۱۳) در اصلاح گرمایی دو گونه چوبی کاج و اکالیپتوس در آون و اتوکلاو در دمای ۱۷۰ تا ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد گزارش کردند که اصلاح گرمایی تغییرات قابل‌ملاحظه‌ای در ساختار لیگنین و پلی‌ساکاریدهای چوب ایجاد کرد. طی ساعات اولیه اصلاح، گروه‌های استیل همی‌سلولز گسسته شد و تغییر لیگنین اکالیپتوس بیشتر از لیگنین کاج بود. افزایش گروه‌های کربونیل غیر مزدوج در مقایسه با گروه‌های کربونیل مزدوج نیز به تراکم بیشتر ساختار چوب اصلاح گرمایی شده نسبت داده شد. Ozgenc و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی تغییرات ساختاری چوب کاج، نوئل و راش با استفاده از دو تکنیک

برای محاسبه واكشیدگی در هر سه جهت شعاعی، مماسی و طولی از رابطه ۲ استفاده گردید:

$$S = (D - D_0) / D \times 100 \quad (\text{رابطه ۲})$$

که  $S$  معرف مقدار واكشیدگی در زمان غوطه‌وری  $t$  برحسب درصد  $D$  و  $D_0$  به ترتیب معرف ابعاد نمونه در زمان غوطه‌وری  $t$  و ابعاد نمونه در حالت خشک می‌باشد.

کارایی آب‌گریزی به‌عنوان معیاری از مقاومت در برابر جذب آب در اثر اصلاح گرمایی و کارایی ضد واكشیدگی حجمی نیز به‌عنوان معیار ثبات ابعاد چوب در اثر اصلاح گرمایی، با استفاده از روابط ۳ و ۴ محاسبه گردید:

$$WRE = (W_{unt} - W_t) / W_{unt} \times 100 \quad (\text{رابطه ۳})$$

$$ASE = (S_{unt} - S_t) / S_{unt} \times 100 \quad (\text{رابطه ۴})$$

$WRE$  کارایی آب‌گریزی (درصد)،  $W_{unt}$ : جذب آب نمونه اصلاح نشده (درصد) و  $W_t$ : جذب آب نمونه تیمار شده می‌باشد.

$ASE$  کارایی ضدواكشیدگی (درصد)،  $S_{unt}$ : واكشیدگی حجمی نمونه اصلاح نشده (درصد) و  $S_t$ : واكشیدگی حجمی نمونه اصلاح شده (درصد) می‌باشد.

#### طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)

با توجه به تأثیر اصلاح گرمایی بر چوب، طیف‌سنجی زیر قرمز نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروسکوپی مدل Nexus 670 Thermo Nicolet ساخت کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفتند و نتایج در طول موج  $450 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد.

#### نتایج

##### افت جرم

مقادیر افت جرم نمونه‌های اصلاح شده در سه سطح مختلف دما برای دو چوب راش و افرا در شکل ۱ مشاهده می‌شود. میزان افت جرم در چوب راش بیشتر از افرا بوده است.

زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای مطالعه تغییرات شیمیایی چوب اصلاح گرمایی شده استفاده گردید.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد اولیه

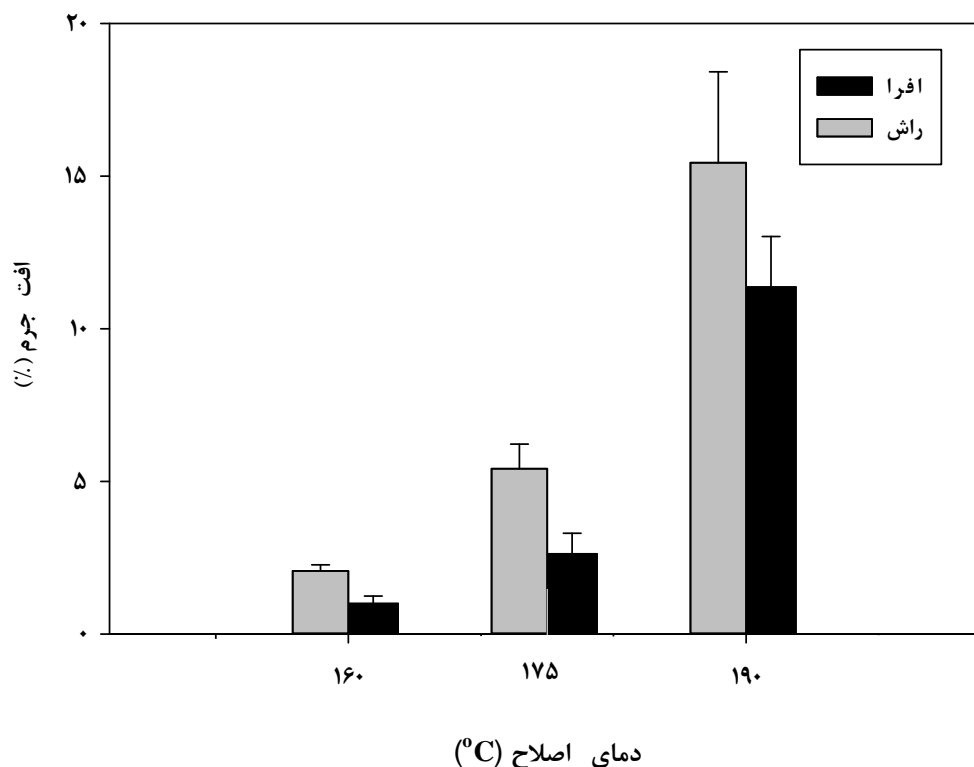
در این پژوهش چوب دو گونه راش و افرا مطالعه گردید. چوب راش ایرانی، به دلیل بافت همگن و سختی مناسب، پرکاربردترین گونه صنعتی در مصارف سازه‌ای مانند مبلمان می‌باشد، چوب افرا نیز در زمره چوب‌های کم‌دوام است که در صنایع مبلمان کاربرد دارد. الوار چوبی موردنیاز از اداره جنگلبانی شهرستان قائم‌شهر تهیه شد و پس از خشک شدن، به ابعاد مورد نیاز برای آزمون‌های جذب آب مطابق استاندارد ASTM D4446 برش داده شد و در آون آزمایشگاهی خشک گردید.

##### اصلاح گرمایی

$$WA_t (\%) = (M_t - M_o) / M_o \times 100 \quad (\text{رابطه ۱})$$

برای انجام اصلاح گرمایی، نمونه‌های خشک در آون در سه سطح دمایی ۱۶۰، ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند. پس از اصلاح، آزمون‌های جذب آب و واكشیدگی ضخامت طبق استاندارد مذکور در پنج تکرار انجام شد. نمونه‌ها به مدت تقریباً ۱۲ روز در آب مقطر قرار داده شدند و پس از مدت زمان‌های ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعت و پس از آن در فواصل زمانی ۲۴ ساعت تا مدت زمان ۲۸۸ ساعت، افزایش وزن ناشی از جذب آب و تغییر ابعاد در جهات مماسی، شعاعی و طولی به ترتیب با استفاده از ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم و کولیس دیجیتال با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر اندازه‌گیری گردید. جذب آب مطابق رابطه ۱ محاسبه شد.

که  $M_t$  و  $M_o$  به ترتیب مقادیر جرم خشک قبل از غوطه‌وری و جرم در زمان غوطه‌وری  $t$  هستند.  $WA_t$  معرف میزان جذب آب در زمان غوطه‌وری  $t$ ، برحسب درصد می‌باشد.

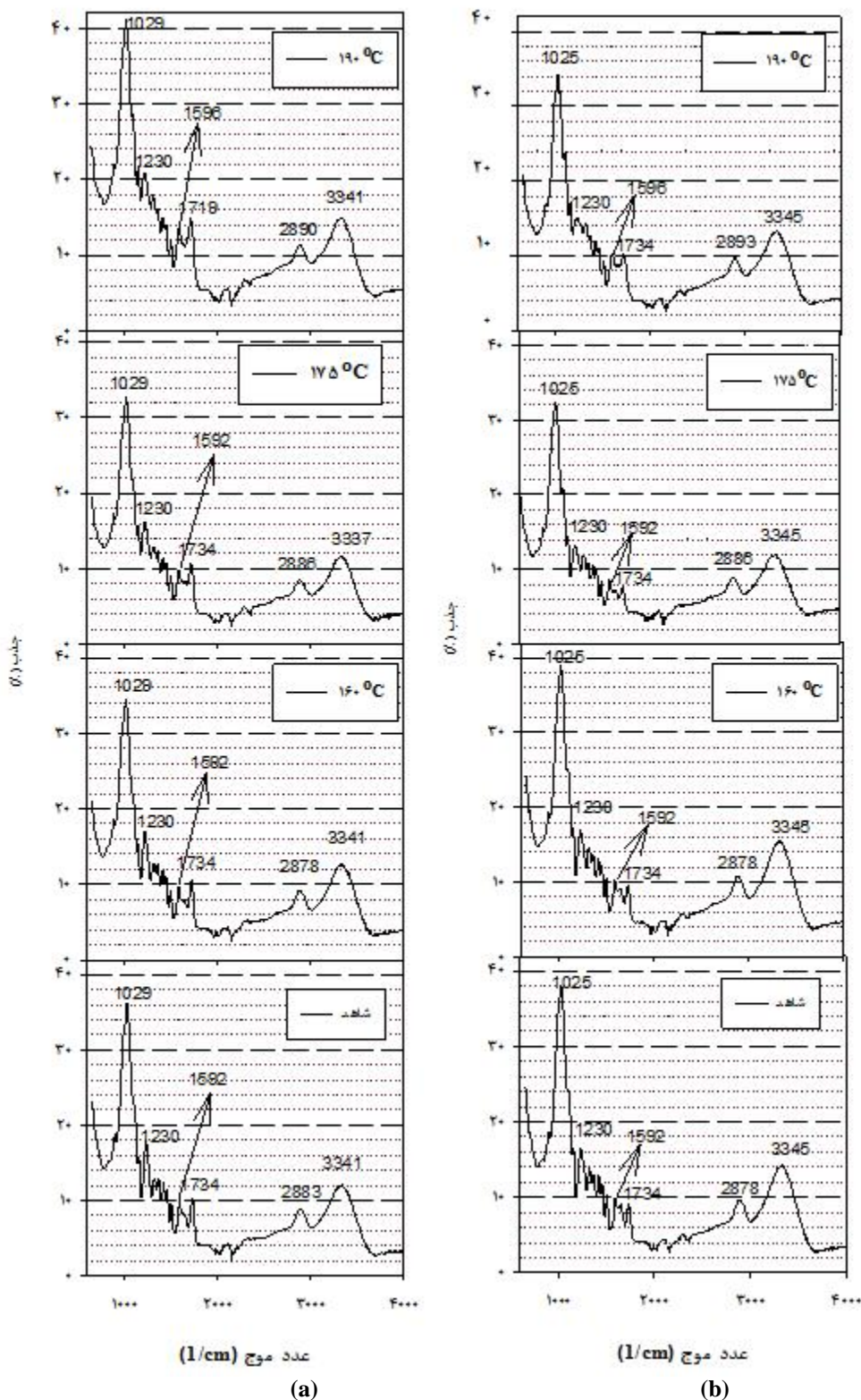


شکل ۱- میزان افت جرم نمونه‌های تیمار شده در سه سطح دما

#### تحلیل طیف FTIR

شکل ۲ طیف چوب‌های شاهد و اصلاح شده راش و افرا را در سه سطح دما نشان می‌دهد. از این طیف‌ها می‌توان برای مقایسه اثر اصلاح گرمایی بر ساختار چوب و تحلیل نتایج آزمون‌های فیزیکی استفاده کرد. البته باید به این نکته اشاره کرد که تفسیر طیف FTIR برای چوب‌های اصلاح حرارتی شده کار راحتی نیست، به دلیل اینکه چند واکنش به صورت همزمان رخ می‌دهد. پیوندهای لیگنین گسسته می‌شود و موجب افزایش غلظت گروه‌های فنولی می‌شود (Fengel & Kollmann, 1969) که متعاقباً خودتراکمی و واکنش‌های تراکمی لیگنین با آلدهیدها انجام می‌گردد. بیک شاخص گروه‌های هیدروکسیل ناشی از الکل‌ها در

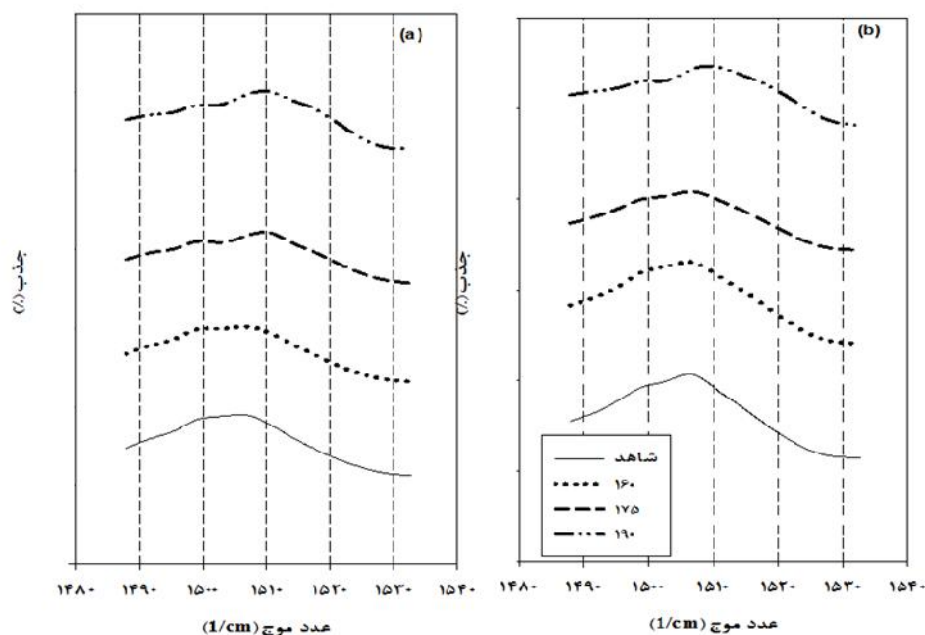
عدد موج  $3300-3600\text{ cm}^{-1}$  و گروه‌های هیدروکسیل مرتبط با اسیدهای کربوکسیلیک در عدد موج  $3300-2500\text{ cm}^{-1}$  قرار دارد (Pandey, 1999). کمترین مقدار گروه‌های هیدروکسیل برای هر دو چوب راش و افرا مربوط به دمای اصلاح ۱۷۵ درجه بوده است (شکل ۲). دمای اصلاح ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد موجب افزایش گروه‌های هیدروکسیل نسبت به نمونه شاهد شد. باند  $2845-2860\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش متقارن کششی  $\text{CH}_2$  ( $2845-2865\text{ cm}^{-1}$ ) و  $\text{CH}_3$  ( $2880-2860\text{ cm}^{-1}$ ) است که برای هر دو گونه با افزایش دمای اصلاح به عدد موج بالاتر انتقال یافت (شکل ۲).



شکل ۲- طیف‌سنجی FTIR برای دو گونه راش (a) و افرا (b) در سطوح شاهد و اصلاح شده

لیگنین است (Duarte *et al.* 2000؛ Pandey 1999) که به گونه چوب بستگی دارد و شاخصی از مقدار لیگنین است (Own & Thomas, 1989). بر اساس شکل ۲ با افزایش دمای اصلاح در هر دو چوب راش و افرا شدت پیک افزایش یافت. پیک حلقه آروماتیک لیگنین در عدد موج  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ، معرف ارتعاش کششی حلقه بنزن است و از اهمیت بالایی برخوردار است، به دلیل اینکه پیک  $1505 \text{ cm}^{-1}$  مختص لیگنین پهن برگان (گویاسیل و سیرینجیل) و پیک  $1510 \text{ cm}^{-1}$  مختص لیگنین سوزنی برگان (گویاسیل) است (Michell & Higgins, 2002). برای وضوح بیشتر طیف FTIR محدوده فرکانس مربوط به این دو پیک به صورت مجزا در شکل ۳ نشان داده شد. اصلاح گرمایی در دمای اصلاح ۱۹۰ درجه سانتی گراد موجب انتقال پیک در هر دو چوب راش و افرا از عدد موج  $1505 \text{ cm}^{-1}$  به  $1510 \text{ cm}^{-1}$  گردید.

باند  $1700-1750 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{C}=\text{O}$  است که عدد موج دقیق به گروه‌های عاملی بستگی دارد (اسیدهای کربوکسیلیک:  $1700-1725 \text{ cm}^{-1}$ ، استر و کتون:  $1705-1725 \text{ cm}^{-1}$  و آلدهید:  $1720-1740 \text{ cm}^{-1}$ ). عدد موج کمتر متعلق به گروه‌های کربونیل مزدوج است. پیک  $1730 \text{ cm}^{-1}$  منحصرأ متعلق به گروه‌های کربونیل استوکسی در زایلان است (Michell & Higgins, 2002). شدت این پیک برای چوب راش با افزایش دمای اصلاح افزایش یافت و پیک در هر دو گونه با افزایش دمای اصلاح به عدد موج پایین‌تر منتقل شد (از  $1734 \text{ cm}^{-1}$  به  $1719 \text{ cm}^{-1}$ ). در چوب افرا با افزایش دمای اصلاح تا  $175$  درجه سانتی‌گراد، شدت پیک کاهش یافت، اما در دمای اصلاح  $190$  درجه سانتی‌گراد افزایش شدت پیک مشاهده شد. پیک  $1592 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{C}=\text{C}$  کششی حلقه آروماتیک



شکل ۳- طیف FTIR گونه‌های راش (a) و افرا (b) در دماهای مختلف اصلاح گرمایی

$190$  افزایش یافت. پیک  $1029 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{O}$  در پلی‌ساکاریدهاست (Pandey,

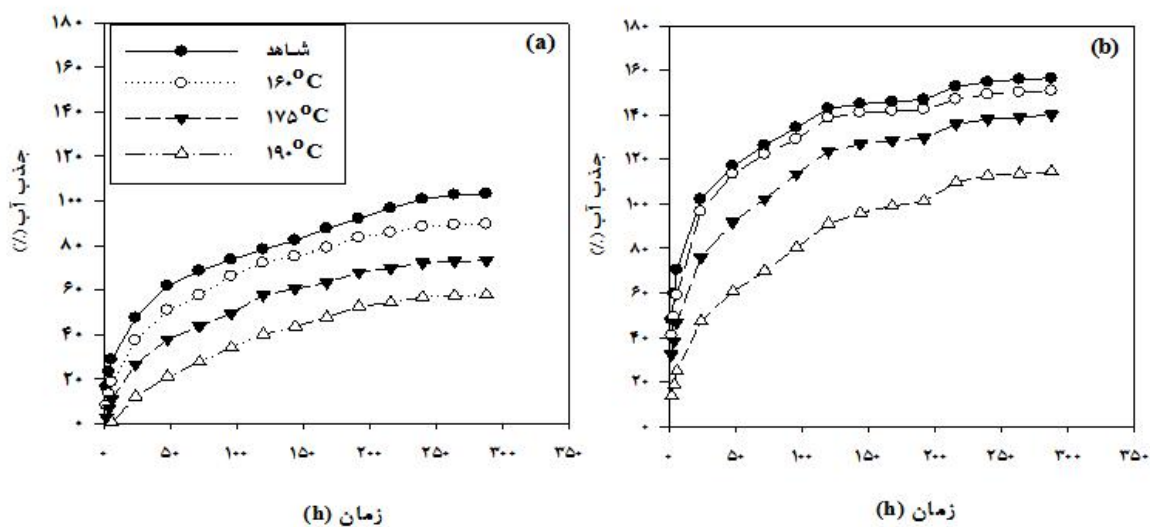
باند  $1226-1234 \text{ cm}^{-1}$  معرف ارتعاش کششی  $\text{C}-\text{O}$  حلقه آروماتیک لیگنین سیرینجیل، در نمونه اصلاح شده در دمای

(شکل ۴). بیشترین میزان جذب آب مربوط به نمونه‌های شاهد است. اصلاح گرمایی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تأثیر معنی‌داری بر رفتار جذب آب چوب نداشت. به طوری که کمترین جذب آب در چوب‌های اصلاح شده در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شد که در افرا بیشتر از راش بود.

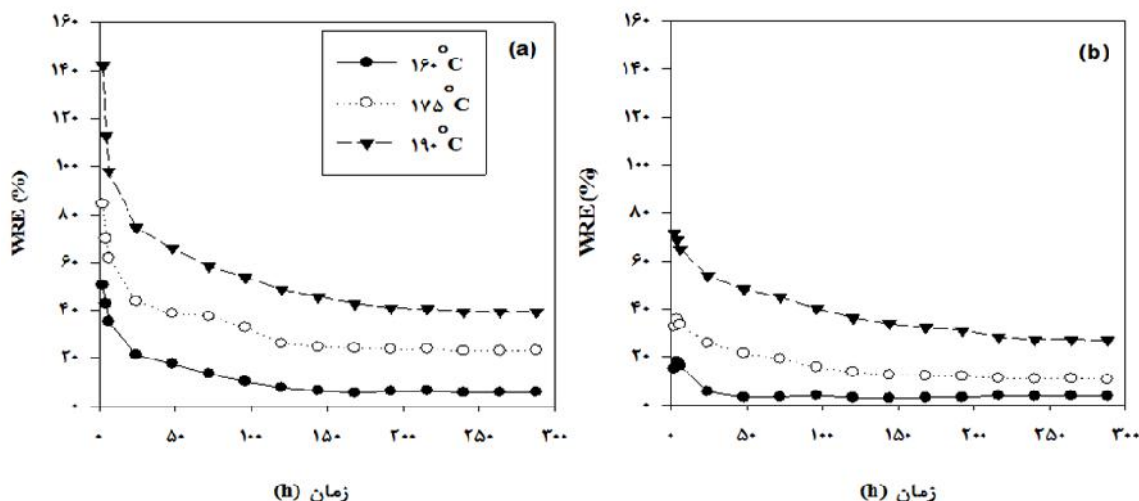
(1999) و با افزایش دمای اصلاح تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد شدت این پیک کاهش یافت.

#### جذب آب

میانگین جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح شده گونه راش و افرا در سه سطح دمایی ۱۶۰، ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش یافت



شکل ۴- جذب آب نمونه‌های شاهد و اصلاح گرمایی شده راش (a) و افرا (b) در سه سطح دما



شکل ۵- کارایی آب‌گریزی نمونه‌های شاهد و اصلاح گرمایی شده راش (a) و افرا (b) در سه سطح دما به صورت تابعی از زمان

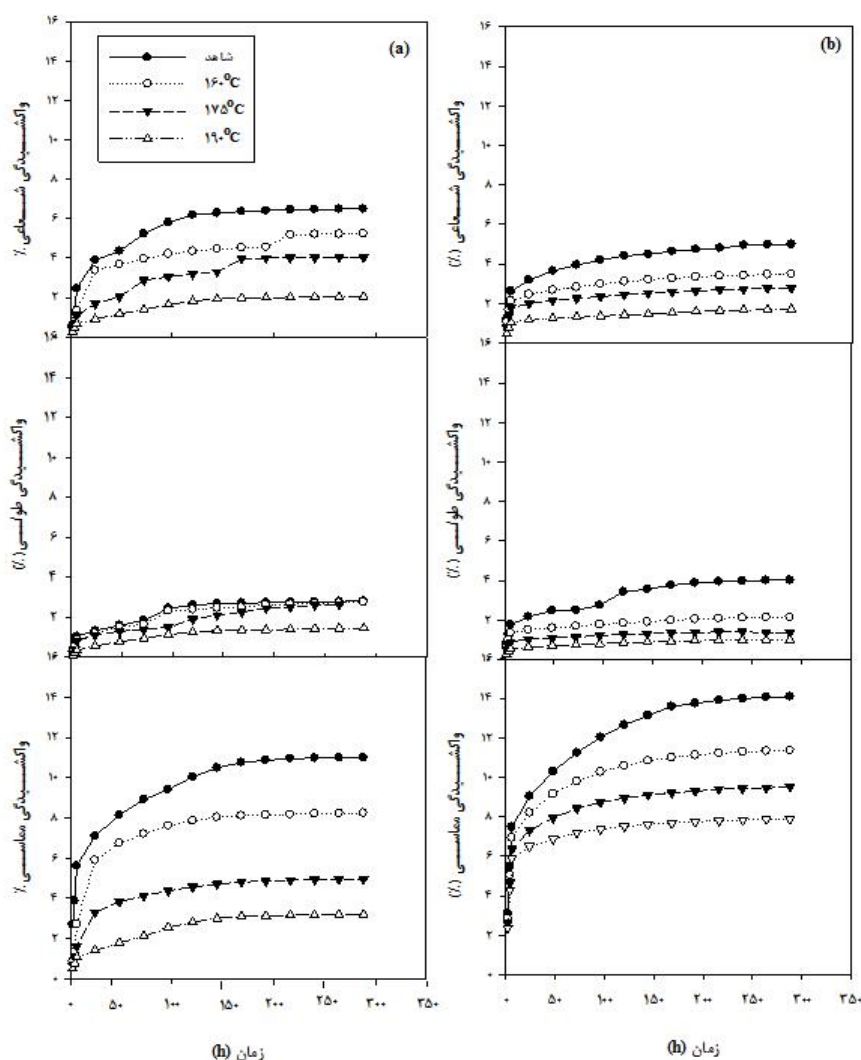
و اصلاح گرمایی چوب راش به آب‌گریزی بیشتر در مقایسه با چوب افرا انجامید (شکل ۵). اثر آب‌گریزی در چوب راش پس

نتایج اثر آب‌گریزی نمونه‌های اصلاح گرمایی شده نشان داد که با افزایش دمای اصلاح گرمایی، این صفت افزایش یافته است



مقایسه با نمونه‌های شاهد تقریباً برابر شده است. در دمای تیمار ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین اثر آب‌گریزی تا زمان غوطه‌وری تقریباً ۱۹۰ ساعت بوده است و پس از آن روند آب‌گریزی ثابت شده است. بیشترین اثر آب‌گریزی در چوب افرا مربوط به دمای اصلاح ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد بود و پس از ۲۴۰ ساعت که روند جذب آب تقریباً ثابت شد، برای دمای اصلاح ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ۳ درصد بوده است که این مقدار برای دماهای تیمار ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به ۱۱ درصد و ۲۷ درصد رسیده است.

از ۲۴۰ ساعت که روند جذب آب تقریباً ثابت شد، در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ۶ درصد برآورد شد که با افزایش دما به ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به ۲۳ و ۳۹ درصد افزایش یافت. بر این اساس می‌توان بیان کرد که دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد اثر معنی‌داری بر کاهش جذب آب نداشته است، ولی دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به کاهش معنی‌دار این صفت منتهی شد. بیشترین اثر آب‌گریزی در چوب راش، مربوط به نمونه‌های اصلاح‌شده در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تا زمان غوطه‌وری ۱۲۰ ساعت بود و پس از آن میزان جذب آب در

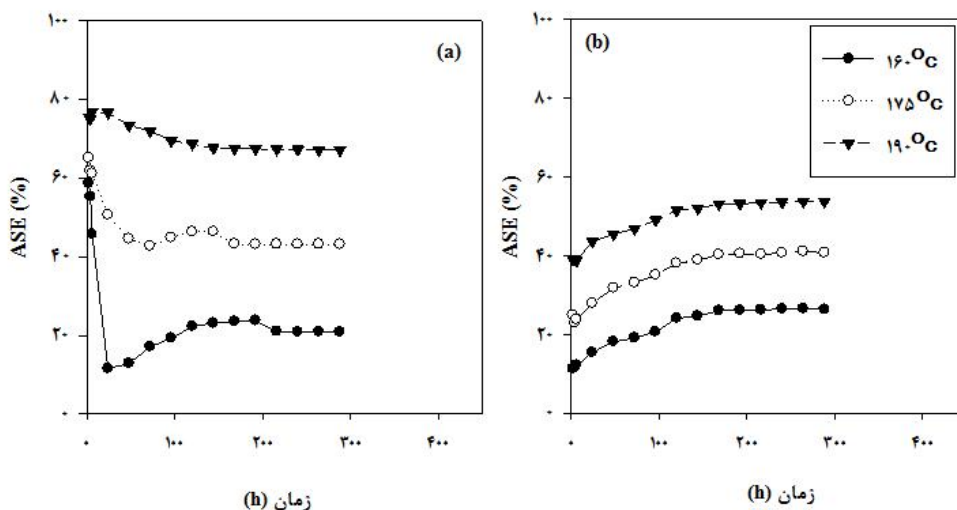


شکل ۶- واكشیدگی در جهات طولی، شعاعی و مماسی نمونه‌های شاهد و اصلاح شده راش (a) و افرا (b) در سه سطح دما به صورت تابعی از زمان



در شکل ۷، نتایج اثر ضدواکسیدگی نمونه‌های اصلاح-گرمایی شده در سه سطح دمایی ۱۶۰، ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که این اثر با افزایش دما در اصلاح گرمایی افزایش قابل توجهی یافت که در چوب راش بیشتر از افرا بوده است.

منحنی مقادیر واکسیدگی نمونه‌های شاهد و اصلاح‌شده راش و افرا طی ۲۸۸ ساعت غوطه‌وری در آب نشان داد که مقدار واکسیدگی مماسی بیشتر از شعاعی و مقدار واکسیدگی طولی بسیار کم (ناچیز) بوده است؛ و پس از ۲۴۰ ساعت، روند واکسیدگی تقریباً ثابت شده است (شکل ۶).



شکل ۷- کارایی ضدواکسیدگی نمونه‌های اصلاح شده راش (a) و افرا (b) در سه سطح دما به صورت تابعی از زمان

اساس نتایج، افت جرم چوب راش بیشتر از افرا بود. افت جرم نمونه‌های اصلاح گرمایی شده را می‌توان به کاهش مقدار کربوهیدرات‌های ساختاری چوب، به‌ویژه همی‌سلولز، لیگنین و مواد استخراجی نسبت داد که در طیف‌سنجی تأیید می‌گردد. سلولز به دلیل ساختار کریستالی کمتر دچار تخریب می‌شود (Zaman et al., 2000). تخریب لیگنین از ابتدای تیمار آغاز می‌شود ولی میزان تخریب آن کمتر از پلی‌ساکاریدها است (Esteavs et al., 2008). اغلب مواد استخراجی به‌ویژه مواد استخراجی فرار هنگام اصلاح گرمایی تخریب می‌شوند. با توجه به اینکه در این پژوهش اصلاح گرمایی در حضور اکسیژن انجام شد، وقوع اکسیداسیون شدید و تخریب بیشتر اجزای ساختاری چوب دور از انتظار نبوده است. محققان مختلف ادعان داشته‌اند که افت جرم با توجه به نوع گونه، محیط حرارت‌دهی، دمای تیمار و زمان تیمار متفاوت می‌باشد. در این تحقیق با افزایش دمای اصلاح، میزان افت جرم بیشتر گردید.

اثر ضد واکسیدگی در چوب راش پس از ۲۴۰ ساعت، از ۲۱ درصد در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، به ۴۳ و ۶۷ درصد به ترتیب در دمای ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. میزان اثربخشی ضد واکسیدگی پس از مدت زمان ۲۴۰ ساعت، در چوب افرا برای دمای اصلاح ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد تقریباً ۲۶ درصد بوده است که این مقدار برای دماهای اصلاح ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به ۴۰ درصد و ۵۶ درصد رسیده است. بر اساس نتایج، اصلاح گرمایی در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد، اثر معنی‌داری بر آبگریزی و پایداری ابعاد نداشته است. ولی با افزایش دما به ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، بهبود این اثر معنی‌دار گردید.

## بحث

اصلاح گرمایی باعث ایجاد تغییرات در ویژگی‌های شیمیایی چوب می‌شود و تغییر در این ویژگی‌ها، خصوصیات فیزیکی چوب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بر

که شدت این پیک با افزایش دمای اصلاح افزایش یافت و اصلاح گرمایی به افزایش پیوندهای C=O در لیگنین انجامید. در چوب افرا با افزایش دمای اصلاح تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد شدت پیک مذکور کاهش یافت که علت آن شکست گروه‌های استیل زایلان است. اصلاح در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد به علت اثر همپوشانی گروه‌های کربونیل و کربوکسیل لیگنین به افزایش شدت این پیک انجامید.

پیک  $1592 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه C=C کششی حلقه آروماتیک لیگنین است (Pandey, 1999; Kocaefe et al., 2000) که به گونه چوب بستگی دارد و شاخصی از مقدار لیگنین است (Own & Thomas, 1989). در هر دو چوب راش و افرا با افزایش دمای اصلاح شدت پیک افزایش یافت که علت آن را می‌توان به خروج پلی‌ساکاریدها و افزایش نسبت لیگنین مرتبط دانست. در دمای اصلاح ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، این پیک از عدد موج  $1592 \text{ cm}^{-1}$  به  $1596 \text{ cm}^{-1}$  انتقال یافت و علت آن را می‌توان به افزایش تغییر ساختاری حلقه‌های آروماتیک نسبت داد که به جذب در عدد موج بالاتر منتهی شد. محققان دیگر نیز به نتایج مشابهی دست یافته‌اند (Lei et al., 2002; Kotilainen et al., 2000).

انتقال پیک مربوط به ارتعاش حلقه بنزنی لیگنین از عدد موج  $1505 \text{ cm}^{-1}$  برای نمونه‌های شاهد، به عدد موج  $1510 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به کاهش گروه‌های متوکسیل لیگنین نسبت داد که به دلیل تبدیل لیگنین موجود به ساختاری مشابه لیگنین سوزنی‌برگان (گویاسیل) و یا تخریب بیشتر لیگنین سیرینجیل به دلیل واکنش‌های تراکمی کمتر در مقایسه با لیگنین گویاسیل می‌باشد (Faix et al., 1990). محققان دیگر نیز به همین نتیجه دست یافتند (Kocaefe et al. 2008; et al. 2007).

باند  $1226-1234 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O حلقه آروماتیک لیگنین سیرینجیل، در نمونه اصلاح شده در دمای ۱۹۰ افزایش یافت که گواهی دیگر بر افزایش نسبت لیگنین در نمونه‌های اصلاح گرمایی شده است.

پیک  $1029 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب ارتعاش کششی C-O

نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR نیز نشان داد که اصلاح گرمایی موجب کاهش گروه‌های هیدروکسیل به‌ویژه در دمای اصلاح ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد شده است. اصلاح گرمایی موجب تخریب همی‌سلولزها، حذف گروه‌های استیل، تولید اسیدهای آلی و کاهش شدت جذب گروه‌های هیدروکسیل می‌گردد. افزایش این اسیدها طی اصلاح، تخریب همی‌سلولزها و بخش آمورف سلولز را تسریع می‌کند (Kocaefe et al., 2008). اصلاح در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد، با افزایش نسبت گروه‌های هیدروکسیل فنولی لیگنین به افزایش پیک مرتبط منتهی شد. یافته‌های Esteave و همکاران (۲۰۱۱) نیز مؤید این امر می‌باشد.

باند  $2845-2860 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش متقارن کششی  $\text{CH}_2$  برای هر دو گونه با افزایش دمای اصلاح به فرکانس پایین‌تر انتقال یافته است. علت این امر را می‌توان به افزایش بلورینگی سلولز نسبت داد (Spiridon et al., 2011). در این اصلاح، پدیده نوآرایی در ساختار سلولز روی می‌دهد و بر پهنا و طول نواحی بلوری افزوده می‌شود (Yildiz & Abe & Yamamoto, 2006; Gumuskaya, 2007).

پیک  $1730 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه‌های کربونیل (Michell & Higgins, 2002)، برای چوب راش با افزایش دمای اصلاح افزایش یافت و به عدد موج پائین‌تر منتقل شد (از  $1734 \text{ cm}^{-1}$  به  $1719$ ). علت افزایش شدت پیک را می‌توان به افزایش گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در لیگنین یا کربوهیدرات‌ها متعاقب اکسیداسیون نسبت داد. Kotilainen و همکاران (۲۰۰۰) نیز به نتیجه مشابهی برای دو گونه نراد و کاج جنگلی دست یافتند. González-Peña و همکاران (۲۰۰۹) علت این افزایش را به افزایش واکنش‌های تراکمی لیگنین و حضور گروه‌های کربونیل مزدوج لیگنین نسبت دادند.

Tjeerdsma و Militz (۲۰۰۵) طیف FTIR هولوسولوز و لیگنین راش اروپا و کاج جنگلی را به صورت جداگانه مورد مطالعه قرار دادند و دریافته‌اند که افزایش پیک در باند  $1740 \text{ cm}^{-1}$  تنها ناشی از تشکیل گروه‌های کربونیل جدید در لیگنین بوده است. Lei و همکاران (۲۰۰۲) در بررسی تخریب گرمایی لیگنین پهن‌برگان و سوزنی‌برگان بیان کردند

ولی در چوب افرا روند افزایشی مشاهده شده است. علت این رخداد را می‌توان احتمالاً به ایجاد ترک‌های ریز در دیواره سلولی چوب راش در اثر اصلاح حرارتی نسبت داد که سبب جذب آب بیشتر در دیواره سلول و کاهش اثربخشی ضد واکشیدگی با زمان می‌شود.

### منابع مورد استفاده

- Abe, K. and Yamamoto H., 2006. Change in mechanical interaction between cellulose microfibril and matrix substance in wood cell wall induced by hydrothermal treatment. *Wood Science*, 52:107-110.
- Aydemir, D., Gunduz, G., Altuntas, E., Ertas, M., Sahin, H.T. and Alma, M.H., 2011. Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and fir wood. *BioResources*, 6(2): 1308-1321.
- Bekhta, P. and Niemz, P., 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforchung*, 57:539-546.
- Duarte, A.P., Robert, D. and Lachenal, D., 2000. Eucalyptus globulus kraft pulp residual lignins, part 1: effect of extraction methods upon lignin structure. *Holzforchung*, 54(4):365-372.
- Esteves, B. and Pereira, H., 2008. Chemistry and ecotoxicity of heat treated pine wood extractives. *Wood Science Technology*, 45 (6):661-676.
- Esteves, B., Videira, R. and Pereira, H., 2011. Quality assessment of heat treated wood by NIR spectroscopy. *Holz Roh Werkstoff*, 66 (5):323-332.
- Esteves, B., Marques, A.V., Domingos, I. and Pereira, H., 2013. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. *Maderas Cienciay tecnología*, 15 (2): 245-258.
- Gonzalez-pena, M. and Hale, M., 2009. Color in thermally modified wood of beech, Norway Spruce and Scots pine, Part 1: color evolution and color changes, *Holzforchung*, 63:385-393.
- Gunduz, G., Aydemir, D. and Karakas, G., 2009. The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. *Journal of Materials and Design*, 30: 4391-4395.
- Hakan, M., 2008. Effect of heat treatment on Equilibrium Moisture Content (EMC) of some wood species in Turkey. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 4(6): 660-665.
- Hakkou, M., Pétrissans, M., Gérardin, P. and Zoulalian, A., 2006. Investigation of the reasons for fungal

در پلی‌ساکاریدهاست (Pandey, 1999) و با افزایش دمای اصلاح تا ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد شدت این پیک کاهش یافت که مؤید حذف همی سلولزها در اثر اصلاح گرمایی است. بر اساس نتایج، اصلاح حرارتی منجر به کاهش جذب آب چوب شد که در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد میزان جذب آب مشابه نمونه‌های شاهد بوده است. کاهش جذب آب نمونه‌های اصلاح گرمایی شده در دمای ۱۷۵ و ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به تخریب همی سلولزها و کاهش گروه‌های هیدروکسیل در دسترس نسبت داد (Aydemir *et al.*, 2011). نتایج طیف FTIR نیز کاهش گروه‌های هیدروکسیل تا دمای ۱۷۵ درجه سانتی‌گراد را تأیید می‌کند. با اصلاح گرمایی چوب احتمالاً از یکسو به دلیل تخریب ساختار شیمیایی چوب و از سوی دیگر به دلیل پیوندهای عرضی که بین بسپارهای سازنده دیواره سلولی رخ می‌دهد، گروه‌های عاملی هیدروکسیلی حذف می‌گردند یا اینکه در پیوندهای عرضی ایجاد شده در مرحله اصلاح گرمایی درگیر می‌شوند، از این رو محدود شدن این گروه‌ها نقش مهمی در کاهش جذب آب ایفا می‌کند (Sanaei & Mohebbi, 2004). اصلاح گرمایی افزایش تخریب گروه‌های هیدروکسیل ترکیبات چوب مانند همی سلولز و ناحیه آمورف سلولز را به همراه دارد (Hakan, 2008; Nuopponen *et al.*, 2004). افزایش این گروه‌ها در دمای ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به گروه‌های فنولی لیگنین نسبت داد که نقش زیادی در جذب آب ندارد. نتایج طیف‌سنجی نیز افزایش نسبت لیگنین به‌ویژه در دمای اصلاح ۱۹۰ درجه سانتی‌گراد و افزایش بلورینگی سلولز را تأیید می‌کند. سایر محققان نیز به اثر مثبت اصلاح گرمایی بر آبریزی و پایداری ابعاد اشاره کرده‌اند (Gandoz *et al.*, 2009). همچنین تخریب بیشتر واحدهای سیرینجیل، افزایش واحدهای گواپاسیل لیگنین و متعاقباً افزایش واکنش‌های تراکمی لیگنین به کاهش جذب آب و تغییر ابعاد چوب انجامید. اثر اصلاح گرمایی بر کارایی ضد واکشیدگی چوب راش بیشتر از افرا بوده است که با توجه به افت جرم بیشتر چوب راش، این نتیجه دور از انتظار نبوده است. نتیجه جالب دیگر این تحقیق، این بوده که در چوب راش با افزایش زمان غوطه‌وری اثربخشی ضد واکشیدگی کاهش یافته

- Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry. *Holzforschung*, 63(1):94-98
- Rowell, R.M., Ibach, R.E., McSweeney, J. and Nilsson, Th., 2009. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. *Wood Material Science & Engineering*, 4:14-22.
- Sanaei, A. and Mohebbi, B., 2004. The effect water heat treatment on the physical properties of beach wood. *Journal of Agricultural Sciences and Natural Resources of the Caspian*. 2(2): 1-13. (In Persian).
- Sivonen, H., Maunu, S., Sundholm, F., Jämsä, S. and Viitaniemi, P., 2002. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. *Holzforschung*, 56(6): 648-654.
- Spiridon, I., Teaca, C. and Bodirlau, R., 2011. structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulosic materials after pretreatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis. *Bioresources*, 6(1):400-413.
- Tjeerdma, B., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P. and Militz, H., 1998. Characterization of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh und Werkst*, 56(3):149-153.
- Tjeerdma, B. and Militz, H., 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkst*, 63(2):102-111.
- Weiland, J. and Guyonnet, R., 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of heaty modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh und Werkst*, 61(3):216-220.
- Windeisen, E., Strobel, C. and Wegener, G., 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology*, 41(6): 523-536.
- Yildiz, S., Gezer, D. and Yildiz, U., 2006. Mechanical and chemical behavior of Spruce wood modified by heat. *Building Environment*, 41:1762-6.
- Zaman, A., Alen, R. and Kotilainen, R., 2000. Thermal behavior of scot pine (*pinus sylvestris*) and silver birch (*Betula pendula*) at 200-230 °C. *Wood and fiber science*, 32: 138-143.
- Yildiz, S. and Gumuskaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment*, 42: 62-67.
- durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability*, 91:393-397.
- Kocaepe, D., Poncsak, S., and Boluk, Y. 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *Bioresources*, 3(2): 517-537.
- Kollmann, F. and Fengel, D., 1965. Changes in the Chemical composition of Wood by Thermal Treatment. *Holz als Roh und Werkst*, 12(12):461-468.
- Korkut, S. and Hiziroglu, S., 2009. Effect of heat treatment on mechanical properties of hazelnut wood (*Corylus colurna* L.). *Journal of Materials and Design*, 30: 1853-1858.
- Kotilainen, R., Toivannen, T. and Alén, R., 2000. FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 20(3): 307-320
- Li, J., Li, B. and Zhang, X., 2002. Comparative studies of heat degradation between larch lignin and Manchurian ash lignin. *Polymer Degradation and Stability*, 78: 279-285.
- Michell, A. and Higgins, H., 2002. Infrared spectroscopy in Australian forest products research, CSIRO Forestry and forest products, Melbourne, Australia 60p.
- Niemz, P., Hofmann, T. and Rétfalvi, T., 2010. Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified wood. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 12(2):69-78.
- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsä, S. and Viitaniemi, P., 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24(1): 13-26.
- Obataya, M., 2007. Effects of ageing and heating on the mechanical properties of wood, Proceedings of 3rd MC & Workshop Meeting of COST IE0601, Florence.
- Owen, N.L. and Thomas, D.W., 1989. Infrared Studies of "Hard" and "Soft" Woods. *Applied Spectroscopy*, 43: 451-455.
- Ozgenç, O., Durmaz, S., Hakki boyaci, I. and Eksi-Kocak, H., 2017. Determination of chemical changes in heat treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular Spectroscopy*, 171: 395-400.
- Pandy, K.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.
- Pfriem, A., Zauer, M. and Wagenführ, A., 2009.

## Effect of thermal modification on chemical and physical properties of Iranian Beech (*Fagus orientalis*) and Velvet Maple (*Acer velutinum*) wood

F. Dastoorian<sup>1\*</sup>, F. Farhadi<sup>2</sup>, F. Hoseinzadeh<sup>2</sup> and S.M. Zabihzadeh<sup>3</sup>

1\*-Corresponding author, Assistant Prof., Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. of Wood & Cellulosic Products Engineering, Sari, Mazandaran, Iran, Email: f.dastoorian@sanru.ac.ir

2-M.Sc., Graduated, Sari agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. of Wood & Cellulosic Products Engineering, Sari, Iran

3-Associate Prof., Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Dep. of Wood & Cellulosic Products Engineering, Sari, Iran

Received: Dec, 2017

Accepted: March, 2018

### Abstract

The present study was done with the aim of investigating the effect of heat treatment on chemical and physical properties of Iranian beech and Velvet maple woods. Results of spectroscopy showed that heat treatment led to decrease of hydroxyl groups which became more sensible with increasing temperature up to 175°C. Treatment at 190°C led to an increase of hydroxyl group comparing to the control ones. Increasing cellulose crystallinity, decreasing the hemicellulose content, increasing the lignin ratio, degradation of syringyl lignin and increasing the condensation reaction of lignin was also obtained from spectroscopy. Results of water absorption tests also showed that heat treatment decreased water absorption. The water repellency and anti-swelling efficiency for both species showed that heat treatment at 160°C didn't improve the water repellency and dimensional stability. However treatment at 190°C led to decrease of water absorbance especially in beech. In general, the effect of heat treatment on anti-swelling efficiency in beech wood was more pronounced comparing to acer, which can be explained by higher weight loss after heat treatment.

**Keywords:** Heat treatment, water absorption, swelling, fourier-transform infrared spectroscopy.