

## بررسی عملکرد اکسیدکننده‌ها ( اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن ) بر روی سطوح چوب به وسیله طیف‌سنجی FTIR<sup>۱</sup>

نورالدین نظرنژاد<sup>۲</sup>      کاظم دوست حسینی<sup>۳</sup>      سید احمد میرشکرایبی<sup>۴</sup>

### چکیده

این تحقیق به منظور بررسی عملکرد اکسیدکننده‌های اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن بر روی سطوح چوب با استفاده از طیف‌سنجی FTIR انجام گرفت. تراشه‌های چوب صنوبر دلتوئیدس با دو اکسیدکننده، اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن و هر کدام با مقادیر ۳، ۴/۵ و ۶ درصد به طور جداگانه تیمار شدند، سپس از هر یک از آنها و از نمونه تیمار نشده طیف FTIR گرفته شد. بررسی طیف‌ها نشان داد که در دامنه ناحیه  $1740 - 1730 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه‌های کربوکسیل است، مقدار جذب گروه کربوکسیل در نمونه‌های تیمار شده بیشتر از نمونه شاهد بوده است، همچنین با افزایش شدت تیمار، مقدار جذب گروه‌های کربوکسیل نیز افزایش می‌یابد. به علاوه مقدار جذب گروه کربوکسیل نمونه‌های تیمار شده با اسید نیتریک بیشتر از نمونه‌های تیمار شده با پراکسید هیدروژن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسیدکننده، اسید نیتریک، پراکسید هیدروژن، ذرات چوب، اسپکتروسکوپی FTIR، خودچسبندگی.

<sup>۱</sup>- تاریخ دریافت: ۸۲/۶/۲۵، تاریخ پذیرش: ۸۳/۱/۱۷

<sup>۲</sup> استادیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه مازندران (E-mail: N.Nazarnezhad@UMZ.ac.ir)

<sup>۳</sup>- استاد دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

<sup>۴</sup>- دانشیار شیمی دانشگاه پیام نور

## مقدمه

تهیه تخته از چوب ماسیو با کیفیت و ابعاد دلخواه به دلیل وجود معایب مختلف در چوب و نیز محدودیت ابعاد گرده‌بینه، کاری مشکل و حتی غیرممکن است. به همین دلیل محققین تلاش‌های زیادی کردند که پس از خرد کردن و یا تبدیل چوب به الیاف، به طریقی آنها را دوباره به صورت تخته‌های با اندازه و کیفیت دلخواه تبدیل نمایند. در همین راستا ساخت صفحات فشرده چوبی که پیشرفت‌های آن مدیون طراحی و تولید انواع چسب‌های مصنوعی است، توسعه پیدا کرد. البته ذخیره جهانی انرژی و افزایش هزینه چسب‌های مصنوعی، محققین را بر آن داشت تا مشغولیت فکری بیشتر برای یافتن روش‌ها و مواد شیمیایی جدید و کم هزینه برای ایجاد اتصال در ساختار صفحات فشرده چوبی تلاش کنند. هدف محققان استفاده از پتانسیل طبیعی چوب و مواد تشکیل دهنده دیواره سلول‌های چوبی برای ایجاد اتصال بین ذرات چوب بود. مطالعات زیادی در این زمینه صورت گرفته است. در این تحقیقات سعی شده است که ساختار سطوح چوب، به نوعی تغییر داده شود که تحت شرایط پرس اتصال شیمیایی بین آنها برقرار گردد (۵). خرده‌های چوبی از ترکیب سه پلیمر سلولز، همی سلولز، لیگنین به علاوه مواد استخراجی تشکیل شده‌اند. لذا مواد شیمیایی آثار متفاوتی بر روی این ترکیبات دارند. اکسید کننده‌هایی مانند اسیدها باعث اکسیداسیون و یا تخریب پلیمرهای سطوح چوب می‌شوند. در نتیجه فعال‌سازی اکسیداسیونی سطوح چوب، رادیکال‌های آزاد فنلی و واحدهای گلوکزی و فنیل پروپان اکسید شده تشکیل می‌گردد که تحت شرایط مناسب می‌توانند با یکدیگر پیوندهای کووالانسی تشکیل دهند و سطوح چوب را به یکدیگر اتصال دهند. بنابراین به وسیله فعال‌سازی سطوح ذرات چوب امکان اتصال دوباره آنها برای ساخت تخته وجود دارد (۱).

بارزترین اثر تیمار اسیدی پلی‌ساکاریدهای چوب تشکیل گروه‌های کربوکسیل و کربونیل می‌باشد که بر روی  $C_2$   $C_3$  یا  $C_6$  حلقه گلوکزی تشکیل می‌گردد. البته در نتیجه این واکنش‌ها ممکن است حلقه‌های گلوکزی شکسته شوند.

تیمار اسیدی سلولز و همی‌سلولزها عموماً منجر به هیدرولیز و تبدیل آنها به منوساکاریدها می‌گردد که پس از هیدروژن زدایی به شکل ترکیباتی از نوع فوران مانند فورفورال تبدیل می‌گردند. در تیمار اسیدی لیگنین واکنش‌های تراکمی و حل‌کننده متنوعی شرکت دارند (۱). محصولات اصلی واکنش پراکسید هیدروژن با سلولز تشکیل گروه‌های کربوکسیل و تعداد کمی کتون، آلدید یا گروه‌های استری می‌باشد. اصولاً گروه‌های هیدروکسیل واحدهای قندی و گروه‌های پایانه‌ای احیاکننده دی، الیگو و پلی‌ساکاریدها می‌توانند در معرض حمله اکسایشی قرار بگیرند، این گروه‌ها به گروه‌های آلدیدی، کتونی و کربوکسیلی تبدیل می‌شوند. ساختار حلقه می‌تواند حفظ شود و یا با شکستن پیوند اکسیژن حلقه یا با شکستن پیوندهای C-C، تخریب شود. اسیدهای نهایی مهم حاصل از تخریب اکسایشی شامل اورانیک اسیدهایی همچون آلدونیک اسید و گلوکونیک اسید می‌باشد.

محققین زیادی از جمله جونز و همکاران<sup>۱</sup> (۱۹۷۸)، فیلیپو همکاران<sup>۲</sup> (۱۹۸۲)، زاوارین<sup>۳</sup> (۱۹۷۷)، ماتوانا و همکاران<sup>۴</sup> (۱۹۹۹) با به کارگیری روش‌های مختلفی همچون فعال‌سازی سطوح چوب سعی کردند خواص چوب را اصلاح نمایند و یا بدون استفاده از چسب، صفحات فشرده چوبی با خواص قابل قبول تولید نمایند. این روش‌ها اکثراً شامل تیمار سطوح چوب به وسیله اکسید کننده‌هایی مانند اسیدنیتریک، پراکسید هیدروژن، اسید فسفریک و غیره می‌باشد. دیوید<sup>۵</sup> (۱۹۹۸) با مطالعه پدیده اکسیداسیون سطوح چوب به وسیله روش‌های مختلف اسپکتروسکوپی همچون  $FTIR$ <sup>۶</sup>، بیان کرد که روی سطوح اکسید شده گروه‌های کربونیل، کربوکسیل و هیدروپراکسید تشکیل می‌گردد.

<sup>۱</sup> Johns et al.<sup>۲</sup> Philippou et al.<sup>۳</sup> Zavarin<sup>۴</sup> Matuana et al.<sup>۵</sup> David et al.<sup>۶</sup> Fourier Transform Infrared

گروه‌های کربونیل، کربوکسیل و هیدروپراکسید تشکیل می‌گردد.

هدف از این تحقیق بررسی امکان تشکیل گروه‌های فعال کربوکسیل و کربونیل در نتیجه تیمار سطوح تراشه‌های چوب صنوبر به وسیله اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن و امکان افزایش مقدار این گروه‌های فعال در نتیجه افزایش مقدار اکسیدکننده‌ها است.

## مواد و روش‌ها

گونه مورد مطالعه در این تحقیق صنوبر دلتوئیدس کلون ۷۱/۷۵ می‌باشد که از منطقه صفرابسته استان گیلان تهیه شد. برای طیف‌سنجی از نوع انعکاسی (ATR) تراشه‌های چوب به ابعاد تقریبی  $40 \times 20 \times 30$  mm تهیه شد. سعی شد که سطوح تراشه‌ها به اندازه کافی صاف باشد. برای گرفتن طیف از دستگاه *Bruker FTIR* مدل *IFS45* استفاده شد. در این دستگاه قطعات چوب مورد آزمایش بر روی منشور *KRS5* تحت زاویه  $45^\circ$  درجه قرار داده شدند. برای طیف‌سنجی از نوع عبوری، آرد چوب گونه مورد آزمایش به وسیله هر دو اکسید کننده با سه سطح ۳، ۴/۵ و ۶ درصد اکسید شدند. از نمونه شاهد و از نمونه‌های تیمار شده به وسیله دستگاه *Shimadzu FTIR* مدل *۴۳۰۰* طیف گرفته شد. به این منظور  $0.2$  گرم از آرد چوب تیمار شده را با حلال برمید پتاسیم با نسبت ۱ به ۱۰۰ مخلوط و سپس در یک هاون عقیق بخوبی ساییده شد، سپس مقداری از نمونه (حدود  $0.08$  گرم) به وسیله دستگاه قرص ساز به یک قرص شیشه‌ای تبدیل شد. قرص شیشه‌ای را داخل نگهدارنده نمونه قرار داده و مجموعه را در دستگاه FTIR قرار داده شد. این دستگاه طیف نمونه‌ها را گرفته و دیاگرام آنها را نشان می‌دهد.

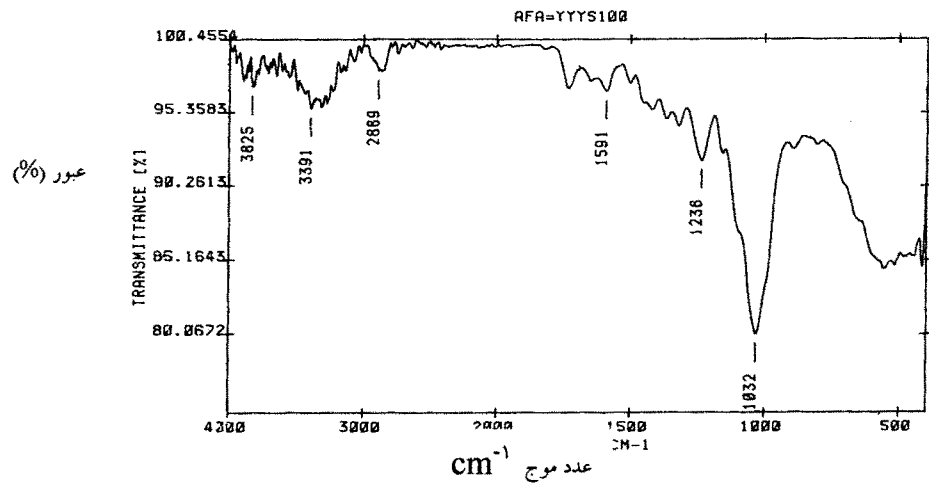
## نتایج

طیف FTIR به روش انعکاسی نمونه‌های شاهد، تیمار شده با اسید نیتریک و تیمار شده با پراکسید هیدروژن در شکل (۱) آورده شده است. مقایسه دیاگرام‌ها نشان می‌دهد که

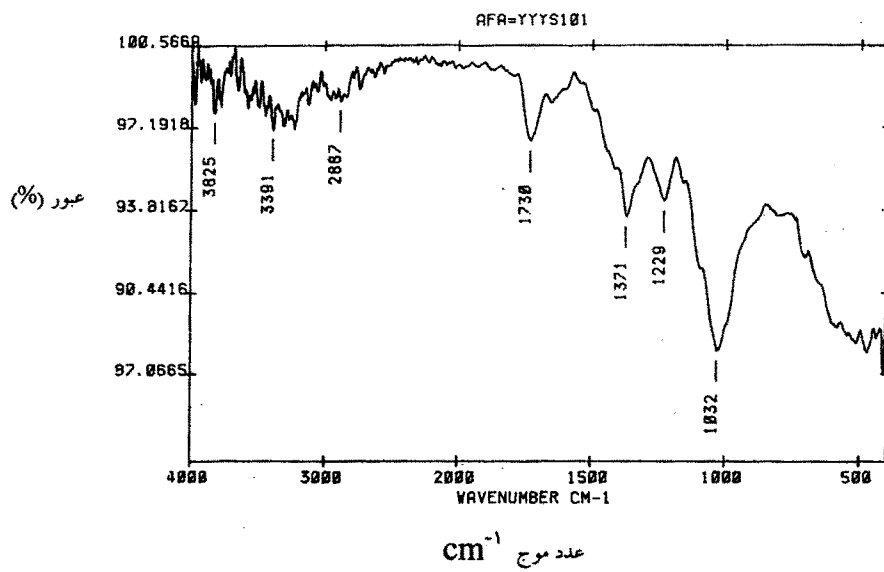
پیک ناحیه عدد موج  $1730 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه کربوکسیل می‌باشد در نمونه‌های تیمار شده شدیدتر است. یعنی بر اثر اکسیداسیون مقدار جذب پیک مربوط به عدد موج  $1730 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. زاوارین (۱۹۷۷) پودر چوب را به وسیله اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن تیمار نمود و نوار جذبی گروه‌های کربونیل و کربوکسیل را در ناحیه  $1700 - 1850 \text{ cm}^{-1}$  گزارش کردند. همچنین ماتوانا و همکاران (۱۹۹۹) اظهار داشتند که در طیف‌های FTIR نمونه‌های تیمار شده الیاف چوب، در دامنه موج‌های  $1718 - 1710 \text{ cm}^{-1}$  مقدار جذب افزایش معنی‌داری را نسبت به نمونه‌های تیمار نشده داشتند. در این تحقیق مقدار نسبت جذب کربوکسیل نمونه‌ها نیز محاسبه شد، این مقادیر در نمونه شاهد  $0.1135994$  در نمونه تیمار شده با پراکسید هیدروژن  $0.1171739$  و در نمونه تیمار شده با اسید نیتریک  $0.267150$  بود.

برای تعیین تاثیر مقدار مصرف اکسید کننده بر گروه‌های عاملی چوب، به عبارت دیگر برای بررسی تغییرات گروه‌های کربوکسیل بر اثر تغییر مقدار اکسید کننده، نمونه‌های آرد چوب به وسیله دو اکسیدکننده اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن با مقادیر ۳، ۴/۵ و ۶ درصد تیمار شدند. سپس از نمونه‌های تیمار شده و نمونه شاهد طیف FTIR به روش عبوری گرفته شد. شکل (۲) طیف‌های مربوط به نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با ۳، ۴/۵ و ۶ درصد اسیدنیتریک را نشان می‌دهد.

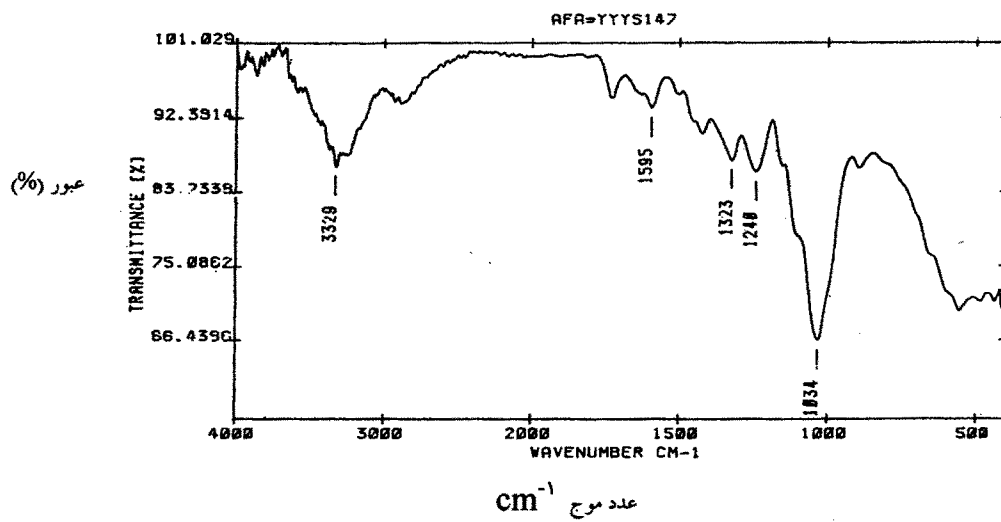
مقایسه دیاگرام‌های نمونه‌های اکسید شده با نمونه شاهد در عدد موج  $1740 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه کربوکسیل است، نشان می‌دهد با افزایش مصرف اکسید کننده، جذب در طول موج  $1740 \text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است. یعنی با افزایش شدت اکسیداسیون مقدار جذب گروه کربوکسیل افزایش می‌یابد. استوفکو<sup>۱</sup> (۱۹۷۴) پیک گروه کربونیل در طیف پودر سلولز اکسید شده با اسید سولفوریک را، منطقه  $1720 \text{ cm}^{-1}$  اعلام کرده و اظهار می‌دارد که با افزایش



(A)



(B)

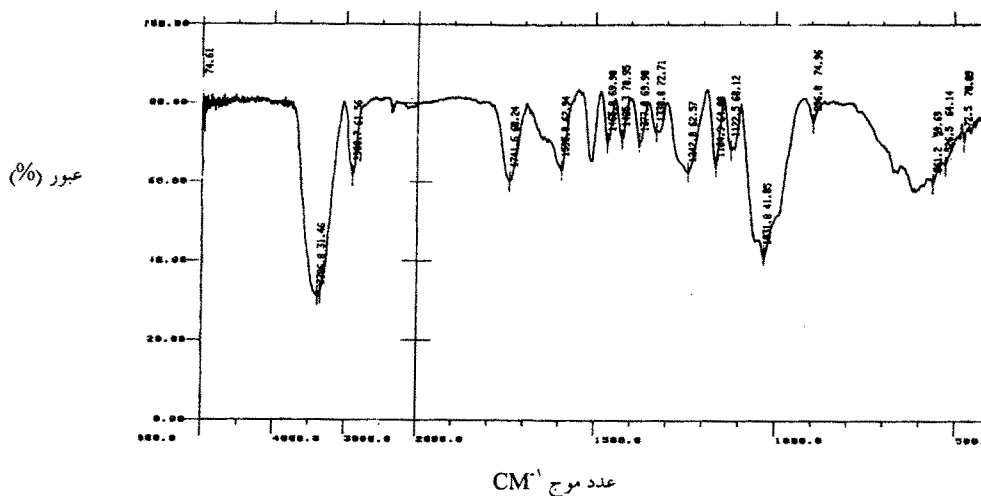


(C)

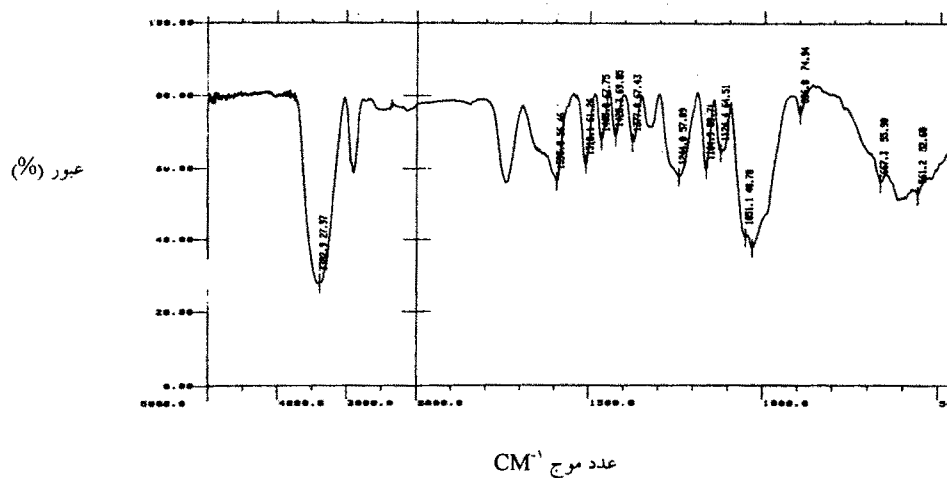
شکل ۱- طیف‌های ATR نمونه‌های؛ شاهد (A)، تیمار شده با اسید نیتریک (B)، تیمار شده با پراکسید هیدروژن (C)

شاهد ۰/۴۱۱۵۵۱ و برای نمونه‌های تیمار شده با ۳، ۴/۵ و ۶ درصد اسید نیتریک، به ترتیب برابر ۰/۴۴۶۷۸۲، ۰/۴۶۷۴۳۳ و ۰/۵۲۰۵۷۸ بوده است.

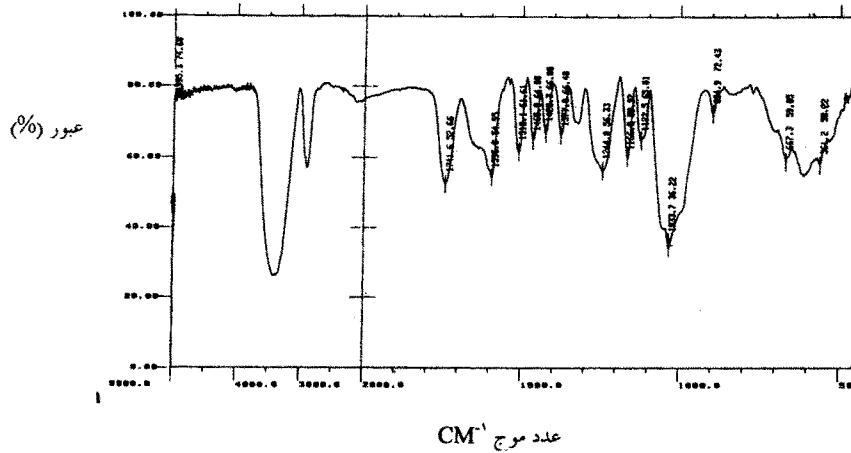
(۲۰۰۰) پیک گروه کربوکسیل الیاف اکسید شده با  $N_2O_4$  را در ناحیه  $1738-1734\text{ cm}^{-1}$  طیف مزبور گزارش کرده و بیان کرده که با افزایش شدت اکسیداسیون، شدت پیک گروه کربوکسیل نیز افزایش می‌یابد. در این تحقیق نسبت جذب پیک مزبور برای نمونه



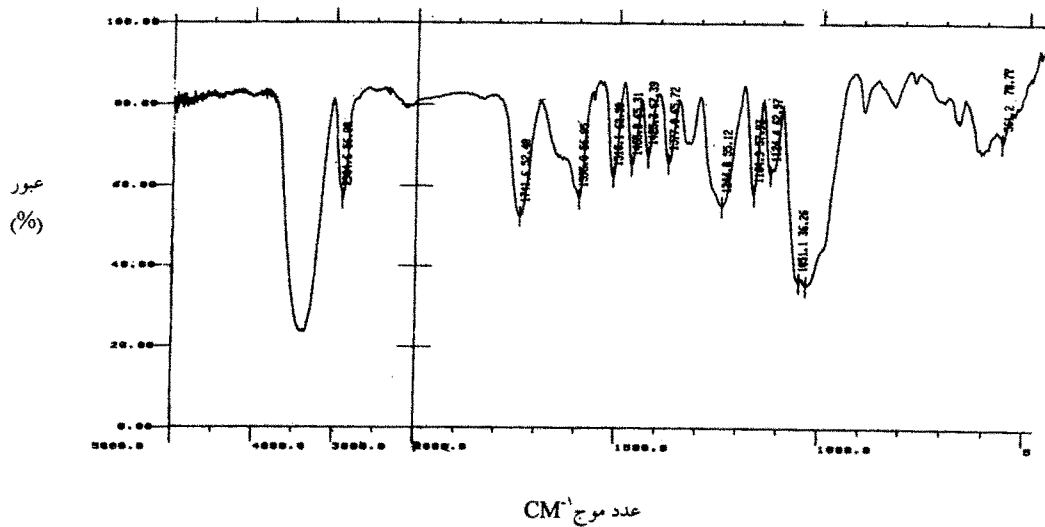
(A)



(B)



(C)

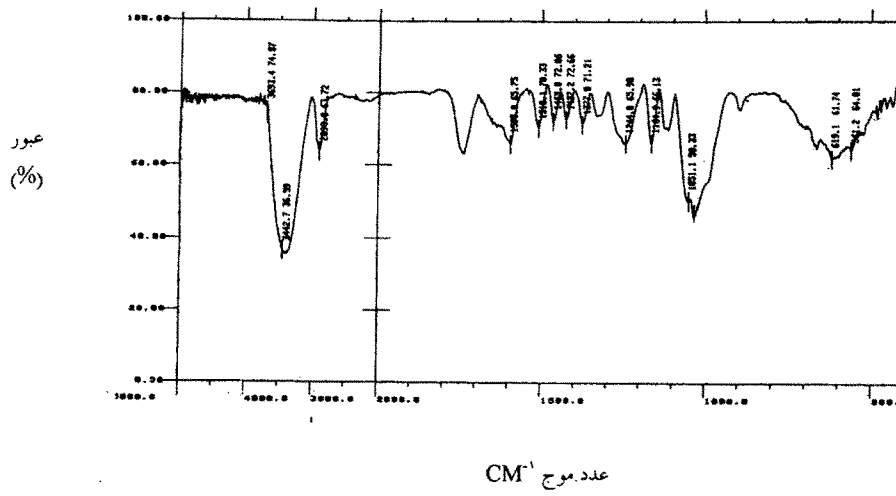


(D)

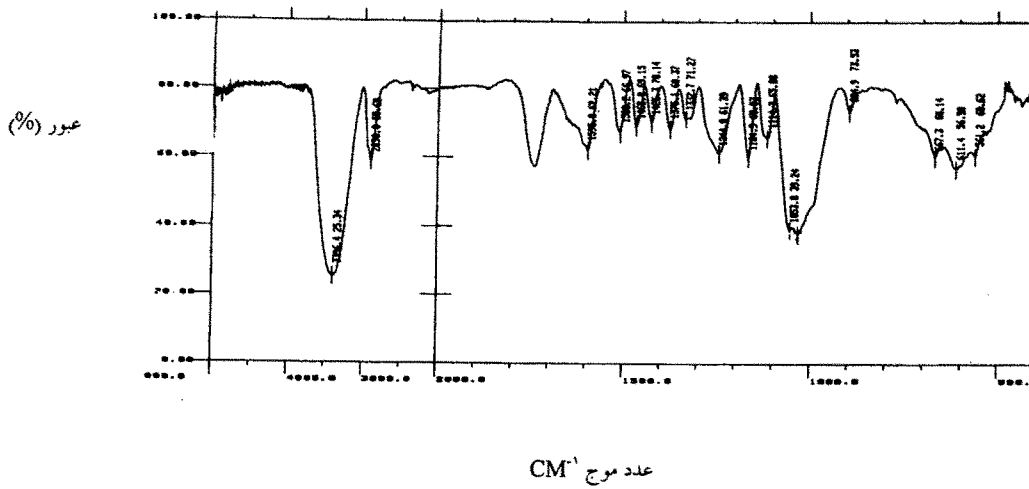
شکل ۲- طیف‌های عبوری از نمونه شاهد (A) و نمونه‌های تیمار شده با اسید نیتریک ؛ B: ۳ درصد ، C: ۴/۵ درصد و D: ۶ درصد

افزایش شدت اکسیداسیون، تعداد گروه‌های کربوکسیل نیز افزایش می‌یابد. مقدار نسبت جذب در پیک مورد نظر برای ۳، ۴/۵ و ۶ درصد تیمار با پراکسید هیدروژن به ترتیب برابر ۰/۴۲۹۳۹۵، ۰/۴۴۹۰۶۳ و ۰/۴۸۱۸۰۵ بوده است.

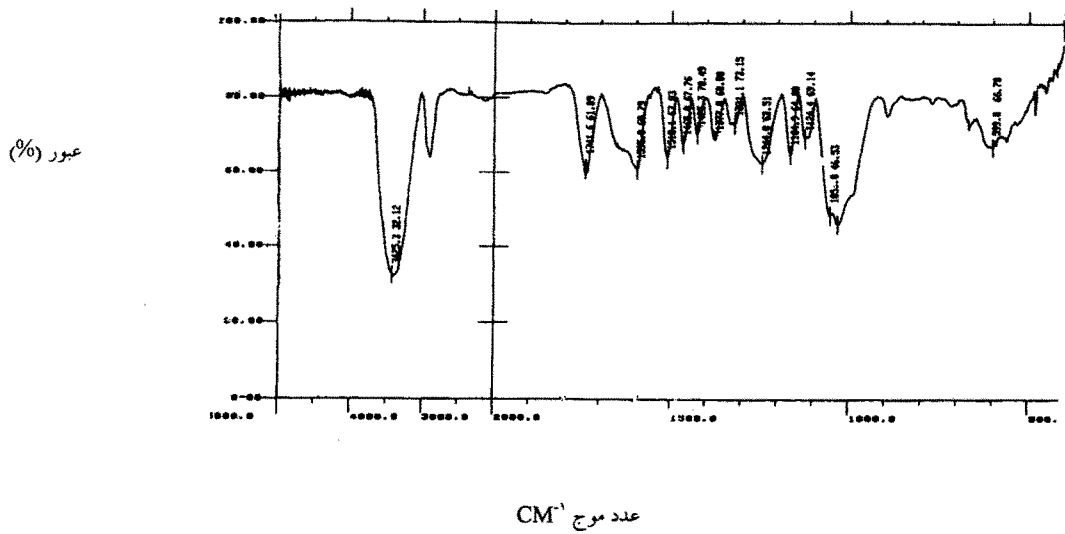
شکل (۳) طیف‌های نمونه‌های تیمار شده با مقادیر ۳، ۴/۵ و ۶ درصد پراکسید هیدروژن را نشان می‌دهد. بررسی این طیف‌ها نشان می‌دهد که با افزایش شدت اکسیداسیون، جذب در ناحیه  $1740 \text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است. یعنی با



(A)



(B)



(C)

شکل ۳- طیف‌های عبوری نمونه‌های تیمار شده با پراکسید هیدروژن: A: ۳ درصد، B: ۵/۴ درصد و C: ۶ درصد

## بحث و نتیجه گیری

طیف ATR نمونه‌های شاهد و تیمار شده با اکسیدکننده‌ها نشان می‌دهد که پیک ناحیه  $1730 \text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های تیمار شده شدیدتر از نمونه‌های شاهد است. البته در نمونه‌های تیمار شده با اسید نیتریک شدت پیک ناحیه  $1730 \text{ cm}^{-1}$  نسبت به نمونه‌های تیمار شده با پراکسید هیدروژن بیشتر است. همان‌طور که در قسمت نتایج نیز گفته شد، پیک با عدد موج  $1730 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به جذب گروه کربوکسیل می‌باشد. افزایش شدت این پیک بخاطر تشکیل عواملی همچون اورنیک اسیدها و وراتریک اسید در نتیجه اکسیداسیون است. همچنین در بخش نتایج ذکر شد که با افزایش درصد اکسید کننده‌ها، پیک‌های مربوط به گروه‌های کربونیل و کربوکسیل افزایش می‌یابند، یعنی با افزایش شدت تیمار نمونه‌ها از ۳ درصد به ۴/۵ و سپس ۶ درصد شدت پیک این گروه‌ها نیز افزایش می‌یابد. مقایسه طیف نمونه‌های تیمار شده با اسید نیتریک و پراکسید هیدروژن نشان می‌دهد که مقدار جذب پیک گروه کربوکسیل در نمونه‌های اکسید شده با اسید نیتریک نسبت به نمونه‌های اکسید شده با پراکسید هیدروژن بیشتر است. یعنی می‌توان نتیجه گرفت که نسبت به پراکسید هیدروژن، اثر اکسیدکنندگی قوی‌تری بر روی ذرات چوب دارد. اصولاً در نتیجه اکسیداسیون، گروه‌های هیدروکسیل واحدهای قندی و گروه‌های پایانه‌ای احیا کننده پلی ساکاریدها در معرض حمله اکسایشی قرار می‌گیرند. این

گروه‌ها به گروه‌های آلدیدی، کتونی و کربوکسیلی تبدیل می‌شوند. ساختار حلقه‌ای این واحدها نیز ممکن است حفظ شود و یا با شکسته شدن پیوند اکسیژن حلقه و یا با شکسته شدن پیوندهای C-C منهدم گردند. در اکسیداسیون مواد لیگنوسلولزی به وسیله اسید نیتریک، گروه‌های هیدروکسیل نوع اول سلولز به مقدار زیاد و گروه‌های هیدروکسیل نوع دوم به مقدار کم به گروه‌های کربوکسیل اکسید می‌شوند. نیتراسیون سلولز نیز منجر به تشکیل استرهای اسید نیتریک می‌گردد. لیگنین به ساختارهای کینونی اکسید می‌شود و سپس، بر اثر باز شدن حلقه، به اسیدهای کربوکسیلیک تبدیل می‌شوند. محصولات اصلی واکنش پراکسید هیدروژن بر روی سلولز گروه‌های کربوکسیلیک و به مقدار کمتری نیز گروه‌های کتو، آلدید و استر می‌باشد.

گروه‌های عاملی ایجاد شده روی سطوح ذرات چوب قابلیت واکنش پذیری بالایی دارند و تحت شرایطی خاص امکان تشکیل پیوند با یکدیگر یا با گروه‌های هیدروکسیل سطوح چوب یا با مواد شیمیایی مختلف را دارند. بنابراین در نتیجه تیمار سطوح ذرات چوب به وسیله اکسیدکننده‌ها، امکان اتصال دوباره آنها به یکدیگر برای ساخت صفحات فشرده چوبی، ترکیب آنها با مواد شیمیایی مختلف برای اصلاح ساختار سطوح چوب و یا ایجاد ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب در چوب فراهم می‌گردد.

## منابع

- 1-Fengel,D.,G.Wegner,1989. Wood Chemistry Ultrastructure Reactions, Walter de Gruyter and Co.,Berlin.
- 2-Jhons,W.E,T.Nyuten, H.D.Layton, J.W.Woo.1978. The Nonconventional Bonding of White Fir Flakeboard Using Nitric Acid. *Holzforchung*, 32(5),162-166.
- 3-Philippou,J.L.,E.Zavarin,W.E.Johns,T.Nguyen.1982. Bonding of Particleboard using Hydrogen Peroxide, Lignosulfonates and Furfural Alcohol: Effectes of Chemical Composition of Bonding Materials. *Forest Prod.J.*,32(5),55-61.
- 4-Manzour-ol-ajdad, S.M., 2000. Fundamental Study of the Correlation Between N2O4 Oxidation of Bagasse and Aspen Fibres and the Mechanical Strength of Sheets, Ph.D. Thesis , Univ. of Quebec.



- 5-Matuana L.M., J.J. Balatinez, R.N.S. Sodahi, C.B. Park, 1999. Surface Characterization of Esterified Cellulosic Fiber by XPS and FTIR Spectroscopy, *Wood Science and Technology*, 191-201.
- 6-Rowell, R., 1984. *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, D.C.PP.349-400.
- 7-Stofko,J.,Zavarin,E.,1974. Patent Disclosures: 'A new Bonding System For Particleboard'.
- 8-Suzoki,S.,H.Shintani,S.Y.Park,K.Salto,N.laemsak,M.okuma,K.Iiyama.1998. Preparation of Binderless Board From Steam Exploded Pulps Oil Palm Prondes and Structural Charactristics of Lignin and Polysccarides in Steam Exploded, 52(4),417-426.
- 9-Zavarin,E., 1984, Activation of Wood Surface and Nonconventional Bonding , *Advances in Chemistry Series No.207*. Washington , DC, USA, American Chemical Society.
- 10-ZhongRong,C.,Y.Haopeng,G.Wenli, 1996. Studies on Bonding Mechanism of Dry Process Binderles Fiberboard Part II,FTIR Study of Binderless Fiberboard, *China Wood Industry*, 10(5), 3 – 6.

## Investigating the Effectes of Oxidatives (Nitric Acid & Hydrogen Peroxide) on Wood Particle Surface Using FTIR Spectroscopy

N.Nazarneshad<sup>1</sup>

K.Doosthoseini<sup>2</sup>

S.A.Mirshokraie<sup>3</sup>

### Abstract

This reaserch was conducted to investigate the effect of application of oxidative chemicals (nitric acid & hydrogen peroxide) on wood particles surface, using FTIR (Fourier Transform Infrared) spectroscopy. *P. deltoides* particles were each treated by two oxidizing agents; nitric acid and hydrogenperoxide at three levels of application. Then, in order to investigate the effect of the oxidation on wood particles, the spectrum of oxidized and those of control were taken while using FTIR spectroscopy. FTIR spectrum in treated samples exhibited an increase in the intensity of the absorbtion bands at 1730- 1740  $\text{cm}^{-1}$  as related to carboxyl (COOH) group and in comparison with control. Therefore, as indicated by the spectrum, increasing oxidation rate increases absorbtion in COOH group. In addition, absorbtion rate in COOH group samples in nitric acid treatment is more pronounced than in samples treated with hydrogen peroxide.

**Keywords:** Oxidative, Nitric acid, Hydrogen peroxide, Wood particle, FTIR, Selfbonding.

---

<sup>1</sup>- Assistant Profossor, Faculty of Natural Resources, University of Mazandaran (E-mail: N. Nazarneshad@Umz.ac.ir)

<sup>2</sup>- Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran

<sup>3</sup>- Associate Professor, Chemistry Department, Payam Noor University