



اثر سن درخت بر ترکیبات شیمیایی و درجه پلیمر شدن سلولوز

علیرضا شاکری*، احسان کبیری، سید ضیاءالدین حسینی

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی، صندوق پستی ۳۸۶

دریافت: ۸۶/۲/۵، پذیرش: ۸۶/۷/۸

چکیده

در این پژوهش، اثر سن درخت اکالیپتوس کاملدولنسیس (۴، ۶ و ۸ سال) بر ترکیبات شیمیایی، گرانیوزی و درجه پلیمر شدن سلولوز بررسی شد. نمونه‌های چوبی مورد آزمایش از جنگل‌های دست کاشت تهیه شد. در تجزیه شیمیایی برای هر سن، درصد سلولوز، همی سلولوز، لیگنین، مواد استخراجی و خاکستر معین شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سن درخت مقدار سلولوز، مواد استخراجی و لیگنین افزایش، ولی مقدار همی سلولوز و خاکستر کاهش می‌یابد. گرانیوزی محلول سلولوز معین و سپس درجه پلیمر شدن (DP) محاسبه شد. گرانیوزی نمونه‌های چوبی ۴، ۶ و ۸ سال به ترتیب ۲۹۰، ۵۰۳ و ۵۶۶ mL/g و DP آنها نیز به ترتیب ۲۷۲، ۵۶۸ و ۶۵۲ محاسبه شد. در نهایت با بررسی نتایج به دست آمده در همه مراحل، اختلاف بین هر سه سن در همه موارد معنی‌دار بود، اما تفاوت بین سن ۴ سال و دو سن دیگر بیشتر بود. درخت با سن ۸ سال بیشترین مقدار درجه پلیمر شدن را داشت، اما با در نظر گرفتن عامل سن، به منظور کاهش هزینه‌های جنگل‌داری، سن ۶ سال برای بهره‌برداری از درختان پیشنهاد می‌شود.

واژه‌های کلیدی

ترکیب شیمیایی چوب،
چوب اکالیپتوس کاملدولنسیس،
سلولوز،
درجه پلیمر شدن،
گرانیوزی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

shakeri@gau.ac.ir

Study of the Effect of Murray Red Gum Tree Age on Chemical Components and Cellulose Degree of Polymerization

A. Shakeri*, E. Kabiri and S.Z. Hosseini

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, P.O. Box: 386, Gorgan, Iran

Abstract

This research was performed to study the effect of Murray red gum tree age (4, 6, 8 years) on the chemical components, viscosity and the cellulose degree of polymerization. The Eucalyptus trees were cut at the ages of 4, 6, and 8 from hand planted forests. The contents of cellulose, hemicellulose, lignin, extractives and ash for each age were then determined. The results show that with increasing age the contents of cellulose, hemicellulose and lignin increased but the extractives and ash contents decreased. After measuring the viscosity of cellulose solution, the degree of polymerization (DP) was also determined by using the standard equation. The viscosity numbers for 4, 6 and 8 year old trees were 290, 503 and 566 mL/g, respectively, and the DP were 272, 568 and 652, respectively. Finally after analyzing and comparing the results, the age of 8 was found to have best properties for viscose industry. But in order to reduce the forestry and production costs, 6 year old tree instead of 8 could be cut because of the close results in DP and cellulose content.

Key Words

wood chemical component,
wood of Eucalyptus
Camaldulensi, cellulose,
degree of polymerization,
viscosity

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shakeri@gau.ac.ir

مقدمه

سلولوز درشت مولکولی با فرمول عمومی $(C_6H_{10}O_5)_n$ است که شامل پلیمری از واحدهای انیدرو گلوکوز است. این ماده بدون شک مهم ترین، معروف ترین و فراوان ترین پلیمر موجود در طبیعت است و از راه فتوسنتز در گیاهان تولید می شود. زنجیرهای سلولوزی دارای نواحی بلوری و بی شکل اند. طول زنجیرها و همچنین تعداد مولکولهای سازنده زنجیر، که همان درجه پلیمر شدن (DP) است، اثر قابل توجهی بر خواص نهایی محصولات تولیدی دارد [۱-۳]. سلولوز به سه شکل خالص (آلفا سلولوز یا خمیر حل شونده یا سلولوز شیمیایی)، ترکیب با سایر مواد (انواع مشتقات سلولوز مثل سلولوز استات، سلولوز نترات و سلولوز زانتات) و مخلوط با سایر مواد (در مقوا و کاغذ) به کار برده می شود. این ماده نه تنها به شکل خالص (آلفا سلولوز) در بسیاری صنایع از جمله صنایع پلیمر کاربرد دارد، بلکه به عنوان ماده اولیه برای تولید انواع مشتقات سلولوزی نیز استفاده می شود [۱].

تهیه سلولوز مستلزم جداسازی آن از سایر ترکیبات موجود در دیواره سلولهای گیاهی و تهیه محصولی با خلوص حدود ۹۰ درصد است [۴]. خمیرهایی را که دارای مقدار زیادی آلفا سلولوز (۹۰ تا ۹۸ درصد) و مقدار کمی همی سلولوز و لیگنین اند و میزان مواد معدنی و استخراجی آنها نیز ناچیز باشد، خمیر آلفا سلولوز یا خمیر انحلال پذیر نامیده می شوند. درجه پلیمر شدن این خمیرها بسته به نوع محصول نهایی متغیر بوده و در محلول سدیم هیدروکسید ۱۷/۵ درصد نیز انحلال پذیر نیستند. خمیرهای انحلال پذیر به طور عمومی به دو روش کرافت پیش آبکافت یا سولفیت اسیدی با استفاده از چوب و لیتتر پنبه تهیه می شوند، اما در سالهای اخیر استفاده از روش کرافت پیش آبکافت بیشتر مورد توجه است.

خمیرهای انحلال پذیر به طور عمده از آلفا سلولوز تشکیل شده اند، بنابراین مقدار سلولوز چوب در تولید این نوع خمیرها بسیار حائز اهمیت است و هر چه مقدار آن در چوب بیشتر باشد، بازده تولید بیشتر و کیفیت محصول نهایی بهتر است. همچنین، مقدار لیگنین نیز با اهمیت بوده و هر چه کمتر باشد هزینه مراحل تولید اعم از پخت چوب و رنگبری خمیر تهیه شده کمتر و شرایط تولید نیز آسان تر است.

موضوع مهم در تولید خمیر کرافت پیش آبکافت به منظور تهیه آلفا سلولوز، کیفیت خمیر حاصل است که درجه پلیمر شدن سلولوز و همچنین گرانی آن از مهم ترین شاخص های کیفی هستند [۱].

بررسی خواص درختان اکالیپتوس نشان می دهد که با افزایش سن درخت، چگالی چوب، طول الیاف، درصد مواد استخراجی، درصد سلولوز و بازده خمیر سازی شیمیایی افزایش می یابد، در حالی که درصد لیگنین و زاویه ریزلیفچه ها کاهش می یابد. همچنین، هریک از تغییرات

ذکر شده تا سن مشخصی تقریباً ثابت بوده از آن سن به بعد تغییرات معنی دار را نشان می دهند. تغییرات چگالی از ۳ سالگی، زاویه ریزلیفچه ها، بازده خمیر و درصد سلولوز از ۵ سالگی و درصد لیگنین و مواد استخراجی از ۸ سالگی معنی دار است [۵]. رابطه بین چگالی چوب و ترکیبات شیمیایی در گونه اکالیپتوس کاملدولنسیس (*Eucalyptus Camaldulensis*) بررسی شد. نتایج نشان می دهد که رابطه معنی داری بین چگالی و کربوهیدرات های چوب (سلولوز و همی سلولوز) بسیار اندک است، اما بین چگالی و ترکیبات دیگر چوب (مواد استخراجی و لیگنین) رابطه معنی دار است. همچنین، مشخص شد که با ضخیم شدن دیواره سلولی الیاف، درصد هولو سلولوز (سلولوز + همی سلولوز) افزایش، اما درصد لیگنین کاهش می یابد [۶].

بررسی اثر سن و عوامل رشد درختان جوان اکالیپتوس گلوبولوس (*Eucalyptus Globulus*) روی تغییرات ترکیبات شیمیایی و بازده خمیر کاغذ نشان می دهد که با افزایش سن از ۲ به ۶ سال، درصد لیگنین اندکی افزایش یافته و مواد استخراجی و سلولوز نیز بیشتر می شوند، اما مقدار همی سلولوز کاهش نشان می دهد [۷].

در یک پژوهش اثر سن درخت ترما (*Trema orientalis*) بر ساختار سلولوز بررسی شده است. نتایج نشان می دهد که DP سلولوز چوب ترما با افزایش سن افزایش می یابد. همچنین، درجه بلورینگی و مقدار نواحی بلوری سلولوز نیز در این گونه با ازدیاد سن افزایش می یابد [۸]. درباره تهیه خمیرهای آلفا سلولوز از گونه های بارشد سریع در کشور، تحقیقات اندکی انجام شده است و با توجه به کمبود مواد اولیه چوبی، همچنین با توجه به افزایش روزافزون کشت درختان با رشد سریع به ویژه گونه اکالیپتوس در کشور، که در سال های اخیر در منطقه گلستان، کرمانشاه، مراغه، هفت تپه و کرمان به مقدار فراوان کشت شده است، مطالعه آن ضروری است. از آن جا که همواره نوع محصول نهایی با سن بهره برداری درخت ارتباط مستقیم دارد، بنابراین در سنین متفاوت ترکیب شیمیایی متفاوت خواهد بود. در این پژوهش، اثر سن درخت روی مقدار لیگنین، سلولوز، همی سلولوز، مواد استخراجی و خاکستر و درجه پلیمر شدن آلفا سلولوز مطالعه شد و بهترین سن درخت در بین درختان جوان اکالیپتوس برای استفاده در صنعت گزارش شد.

تجربی

مواد و دستگاه ها

تمام مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک بدون هیچ خلص سازی

آب مقطر جوش شستشو داده شد. ماده باقی مانده روی صافی به عنوان لیگنین، در گرم خانه با دمای 105°C به مدت 24 h خشک و سپس توزین گردید. درصد لیگنین بر اساس معادله (2) محاسبه شد:

$$(2) \quad \text{درصد لیگنین} = \frac{\text{وزن لیگنین (کاملاً خشک)}}{\text{وزن اولیه پودر چوب}} \times 100$$

تعیین درصد هولو سلولوز (سلولوز + همی سلولوز)

اندازه گیری مقدار هولو سلولوز مطابق با استاندارد DIN 2403 انجام شد. بدین ترتیب که 2 g آرد چوب عاری از مواد استخراجی توزین و به آن 80 mL آب مقطر، 1 mL استیک اسید و 3 g سدیم کلریت (NaClO_2) اضافه شد. مجموعه به داخل حمام آب در زیر هود منتقل شد. دمای حمام آب حدود 70°C تنظیم و حداقل هر 5 min یک بار مخلوط با هم زن شیشه ای هم زده شد و واکنش به مدت 1 h ادامه یافت. سپس، مجدداً 1 mL استیک اسید و 3 g سدیم کلریت به ارلن اضافه و هر 5 min یک مرتبه مخلوط هم زده شد. این عملیات برای 2 h دیگر هم تکرار شد. در مجموع 4 h واکنش انجام شد و پس از هر 1 h، مواد شیمیایی مورد نظر به ارلن اضافه شد. در پایان عملیات، هولو سلولوز روی کاغذ صافی که وزن خشک آن قبلاً معین شده، در صافی بوخنر صاف و با استفاده از آب مقطر هولو سلولوز روی کاغذ صافی به طور کامل شستشو داده شد تا آب حاصل از شستشو کاملاً بی رنگ شد. سپس، هولو سلولوز 3 مرتبه با مقدار کمی متانول شسته و درون گرم خانه با دمای 105°C قرار داده شد. پس از گذشت 24 h بر اساس اختلاف وزن صافی مقدار هولو سلولوز معین شد. درصد هولو سلولوز از معادله (3) محاسبه شد:

$$(3) \quad \text{درصد هولو سلولوز} = \frac{\text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک}}{\text{وزن آرد چوب کاملاً خشک}} \times 100$$

تعیین درصد سلولوز و همی سلولوز

اندازه گیری مقدار سلولوز و همی سلولوز طبق استاندارد DIN 2403 انجام شد. بدین منظور به 1 g هولو سلولوز 5 mL محلول سدیم هیدروکسید 17/5 درصد اضافه و برای مدت 5 min هم زده شد. مجدداً 2/5 mL محلول سدیم هیدروکسید 17/5 درصد اضافه و به مدت 5 min هم زده شد. این مرحله برای 2 مرتبه دیگر هم تکرار شد و در مجموع 12/5 mL سدیم هیدروکسید در مدت 20 min مصرف شد. سپس، 20 mL آب مقطر به ارلن اضافه شد و پس از هم زدن به مدت 30 min باقی ماند. محلول موجود در ارلن روی صافی چینی سوراخ درشت که وزن خشک آن قبلاً معین شده بود، در خلاء صاف شد.

مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های چوبی مورد آزمایش از جنگل های دست کاشت اکالیپتوس واقع در کیلومتر 5 جاده گرگان آق قلا تهیه شد. پس از تعیین دقیق سن درختان مورد نیاز، از هر سن (4، 6 و 8 ساله) 3 اصله درخت انتخاب و پس از پوست کنی دقیق، به مدت سه ماه در هوای آزاد نگهداری شدند. از هر گروه سنی قرص هایی به قطر 40-30 cm از بخش های صاف و بدون هر نوع عیب رویشی در ارتفاع برابر سینه انتخاب و بریده شد. از بخش میانی هر یک از این نمونه ها قرصی به ضخامت 5 cm برای تعیین ترکیبات شیمیایی و تهیه سلولوز انتخاب شد. برای تهیه آرد چوب به منظور تجزیه شیمیایی، استاندارد TAPPI T-275-om-85 (Technical Association of Pulp and Paper Industry) به کار گرفته شد. ابتدا حدود 200 g پوشال چوب با آسیاب آزمایشگاهی به آرد چوب تبدیل شد. آرد چوب به دست آمده به وسیله الک های آزمایشگاهی با اندازه های 20، 40، 60 مش دسته بندی شد. از آرد چوب باقی مانده روی الک 40 مش برای تعیین درصد خاکستر استفاده شد و آرد چوب باقی مانده روی الک 60 مش برای تعیین مواد استخراجی، درصد لیگنین و سلولوز به کار رفت. برای تهیه خمیر از آرد چوب باقی مانده روی الک 20 مش استفاده شد.

روش ها

تعیین مواد استخراجی چوب

مواد استخراجی محلول در مخلوط الککل - استون بر اساس استاندارد T-204-om-88 اندازه گیری شد. بدین منظور دو گرم آرد چوب با 150 mL مخلوط الککل - استون (به نسبت دو حجم استون و یک حجم الککل) به مدت 6 h بازروانی شد، به طوری که در هر 10-12 min یک مرتبه تخلیه شد. محلول حاصل پس از خشک شدن در گرم خانه با دمای $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ به وزن ثابت رسید. درصد مواد استخراج به کمک معادله (1) محاسبه شد:

$$(1) \quad \text{درصد مواد استخراجی (کاملاً خشک)} = \frac{\text{وزن مواد استخراجی (کاملاً خشک)}}{\text{وزن اولیه پودر چوب}} \times 100$$

تعیین درصد لیگنین

اندازه گیری درصد لیگنین مطابق استاندارد TAPPI T224om-88 انجام شد. بدین منظور به یک گرم پودر چوب عاری از مواد استخراجی 15 mL سولفوریک اسید 72 درصد افزوده شد. به بشر محتوی پودر چوب و اسید بعد از 2 h در دمای محیط 560 mL آب گرم اضافه و به مدت 3 h تقطیر بازگشتی شد. سپس، محتویات داخل بالن صاف و با

سلولوز بر اساس معادله (۷) استفاده شد [۹]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} 50}{m} = \frac{\eta_{sp} 50}{(1 + K\eta_{sp})m} \quad (7)$$

K عدد ثابت مربوط به حلال EWN و برابر با ۰/۳۳۹ و m وزن سلولوز خالص است. بنابراین، با توجه به معادله‌های ارائه شده گرانروی محلول سلولوز به دست آمد و درجه پلیمر شدن آن از راه معادله (۸) محاسبه شد [۱۰]:

$$DP^{0.905} = 0.75[\eta] \quad (8)$$

برای داده‌های حاصل از آزمایش‌های تجزیه شیمیایی و گرانروی از طرح آماری فاکتوریل استفاده شد و هر نمونه در هر سن درخت ۳ مرتبه آزمایش شد. سپس، برای مقایسه میانگین نمونه‌های مختلف با یکدیگر آزمون چند دامنه‌ای دانکن به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

اثر سن درخت بر ویژگی‌های ترکیب شیمیایی چوب درخت تجزیه و تحلیل آماری شد. اثر سن درخت روی لیگنین، همی سلولوز، مواد استخراجی، سلولوز و خاکستر در مقدار ۱ درصد معنی دار شده است. نتایج تجزیه و تحلیل آماری و مقایسه میانگین‌ها به روش دانکن نشان داده است که با افزایش سن درخت مقدار سلولوز، مواد استخراجی و لیگنین افزایش ولی مقدار مواد همی سلولوز و خاکستر کاهش نشان داد (شکل ۱-۵). مقدار درجه پلیمر شدن با افزایش سن درخت افزایش یافته است (شکل ۶).

ترکیب شیمیایی چوب درخت

ترکیب شیمیایی چوب درخت با سن درخت ۴، ۶ و ۸ سال مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت. نتایج تجزیه واریانس نشان می‌دهد که اثر سن درخت روی مقدار لیگنین، سلولوز و مواد استخراجی، همی سلولوز و خاکستر در مقدار ۱ درصد معنی دار شده است. نتایج تجزیه واریانس تجزیه شیمیایی آرد چوب اکالیپتوس در جدول ۱ آمده است.

نتایج و مقایسه میانگین‌ها نشان می‌دهد که با افزایش سن درخت مقدار مواد استخراجی، افزایش می‌یابد. با توجه به زیست‌شناسی تشکیل مواد استخراجی در چوب این روند معقول بوده و با افزایش سن

سپس، محتویات داخل صافی با ۵۰ mL محلول سدیم هیدروکسید ۹ درصد شستشو و صاف گردید. این محتویات طی دو مرحله، هر مرتبه با ۱۰ mL آب مقطر شسته شد. آنگاه ۱۰ mL استیک اسید ۱۰ درصد به صافی اضافه و فرصت داده شد تا محتویات صافی کاملاً تر شده و به مدت ۳ min در این حالت نگهداری شد. پس از آن، با استفاده از حلال اسید اضافی خارج شد. محتویات داخل صافی با آب مقطر شستشو داده شد. صافی و محتویات درون آن به داخل گرم‌خانه با دمای ۱۰۵°C منتقل شد. پس از ۲۴ h، از تفاوت وزن صافی در این دو حالت مقدار سلولوز و همی سلولوز بر اساس معادلات (۴) و (۵) به دست آمد:

$$(4) \quad \text{وزن سلولوز کاملاً خشک باقی مانده در صافی (g)} \\ \text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک (g)} = \frac{\text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک (g)}}{\text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک (g)}} \times 100$$

وزن سلولوز کاملاً خشک (g)

$$(5) \quad \text{درصد همی سلولوز} = \frac{\text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک (g)}}{\text{وزن هولو سلولوز کاملاً خشک (g)}} \times 100$$

(نسبت به هولو سلولوز)

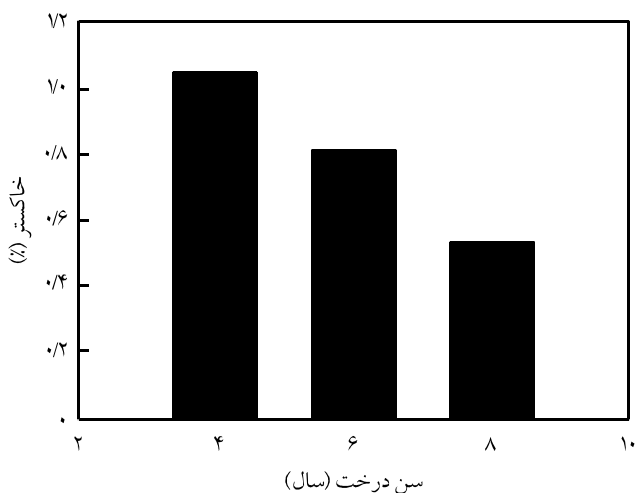
تعیین درصد خاکستر

اندازه‌گیری مقدار خاکستر بر اساس استاندارد TAPPI T ۲۱۱۰m-۸۵ انجام شد. برای این منظور، ۵ g پودر چوب داخل بوته چینی ریخته شد. بوته محتوی پودر روی شعله چراغ قرار داده شد تا زمانی که دود سفید از آن متصاعد شد. سپس، به مدت ۳ h در دمای ۲۵۰±۵۷۵°C داخل کوره قرار گرفت و بعد از سرد شدن توزین شد. درصد خاکستر با استفاده از معادله (۶) معین شد:

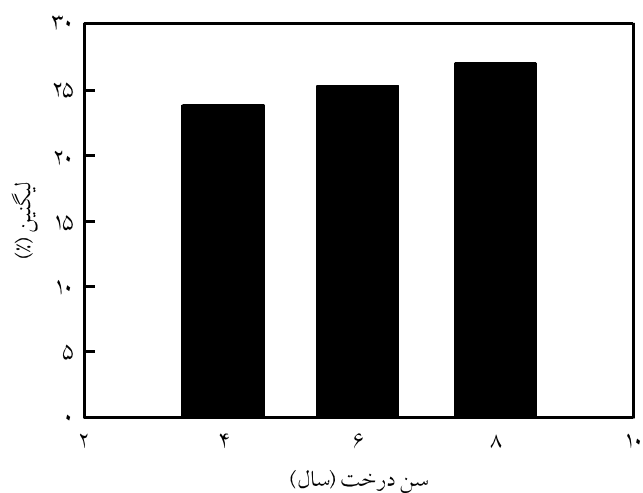
$$(6) \quad \text{وزن خاکستر (کاملاً خشک)} \\ \text{وزن اولیه پودر چوب} = \frac{\text{وزن خاکستر (کاملاً خشک)}}{\text{وزن اولیه پودر چوب}} \times 100$$

تعیین گرانروی و درجه پلیمر شدن

برای تعیین گرانروی و درجه پلیمر شدن سلولوز ابتدا بر اساس روش پیش آبکافت کرافت، آلفا سلولوز از خرده چوب تهیه شد. بر اساس استاندارد ISO ۵۳۵۱-۲ گرانروی و سپس درجه پلیمر شدن آلفا سلولوز معین شد، بدین منظور ۰/۱ g خمیر خشک توزین و ۲۵ mL محلول کمپلکس سدیم تارتارات آهن(III) (EWN) به آن اضافه شد، آلفا سلولوز بعد از ۳۰ min کاملاً در آن حل شد. زمان عبور حلال (EWN) از گرانروی سنج اندازه‌گیری شد. سپس، زمان عبور محلول EWN و سلولوز از گرانروی سنج اندازه‌گیری شد، ابتدا، گرانروی نسبی و سپس گرانروی ویژه به دست آمد. این آزمایش‌ها برای هر سن درخت ۳ مرتبه تکرار و میانگین آنها برای تعیین گرانروی محلول

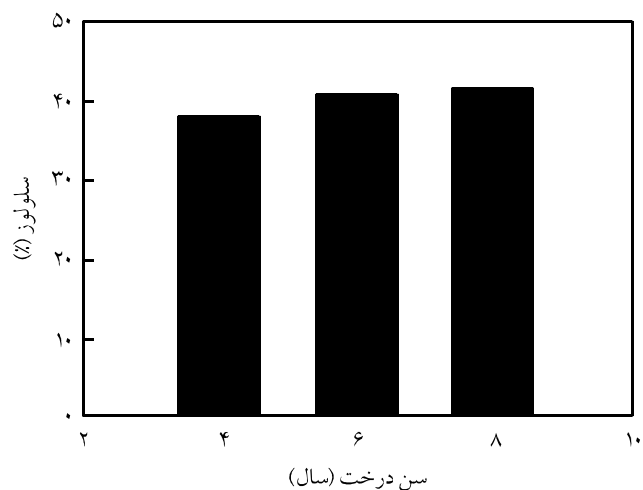


شکل ۴- اثر سن درخت بر مقدار خاکستر چوب.

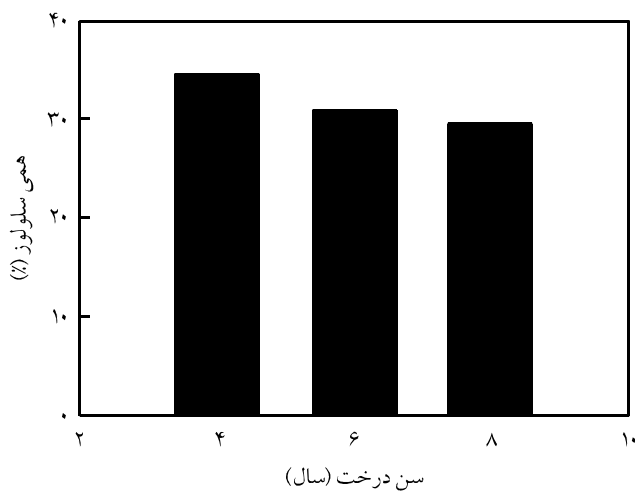


شکل ۱- اثر سن درخت بر مقدار لیگنین چوب.

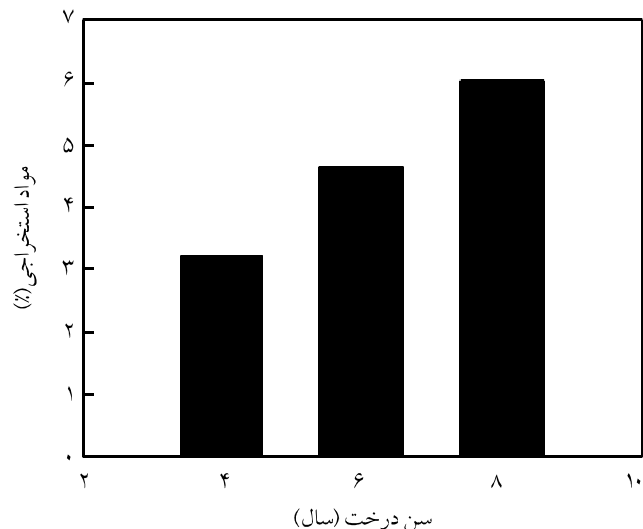
درخت درصد مواد استخراجی چوب از دیاد می‌یابد. در واقع با افزایش سن، حجم چوب درون بیشتر شده و درصد سلول‌های مرده پارانشیم افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشخص است این سلول‌ها هنگام مرگ و نیز بعد از آن مواد استخراجی را ترشح می‌کنند. بدین ترتیب با افزایش سن، درصد مواد استخراجی افزایش می‌یابد [۵، ۱۱]. از آن‌جا که برخی از مواد استخراجی به‌طور کامل قابل حذف از چوب نیستند و باعث تغییر رنگ خمیر کاغذ و مشکلات دیگر می‌شوند، بنابراین بهتر است که از سنین کمتر درخت، که مواد استخراجی کمتری دارد، برای تهیه خمیر استفاده شود. افزایش سن درخت منجر به افزایش درصد لیگنین به مقدار کم شده است. با توجه به گونه درخت، تا سن خاصی در پی تغییرات زیستی، درصد لیگنین افزایش می‌یابد و سپس با برقراری تعادل رفته رفته کاهش می‌یابد [۵]. برای تهیه سلولوز به لحاظ درصد لیگنین،



شکل ۲- اثر سن درخت بر مقدار سلولوز چوب.



شکل ۵- اثر سن درخت بر مقدار همی سلولوز چوب.

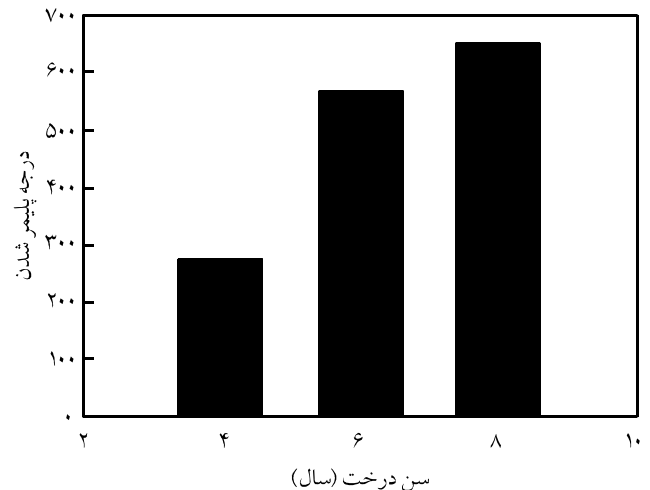


شکل ۳- اثر سن درخت بر مقدار مواد استخراجی از چوب.

جدول ۱- داده‌های تجزیه واریانس برای اثر سن درخت روی ترکیب شیمیایی چوب.

F	میانگین مربعات	درجه آزادی	منبع تغییر	عامل
۶۳/۶۱۲	۵/۸۹۴(۰/۰۹۳)**	۲(۶)*	سن درخت	مواد استخراجی (%)
۱۷/۹۳۵	۷/۴۵۸(۰/۴۱۶)	۲(۶)	سن درخت	لیگنین (%)
۳۷/۰۶۸	۱۳/۳۶۸(۰/۴۳)	۲(۶)	سن درخت	سلولوز (%)
۳۶/۶۱۸	۱۹/۴۵۷(۰/۵۳۱)	۲(۶)	سن درخت	همی سلولوز (%)
۷۲/۰۷۷	۰/۱۹۸(۰/۰۰۳)	۲(۶)	سن درخت	خاکستر (%)

(* درجه آزادی خطا و (** واریانس خطای آزمایش است).



شکل ۶- اثر سن درخت بر درجه پلیمرشدن آلفا سلولوز.

بیشتری در مراحل پخت چوب و تهیه خمیر و رنگ‌بری آن ایجاد می‌کند.

با افزایش سن از ۴ به ۶ سال، درصد همی سلولوز چوب به طور قابل ملاحظه کاهش می‌یابد، اما کاهش از ۶ به ۸ سال کم است (شکل ۴). در درختان پهن برگ با افزایش سن، مقدار زایلان‌ها که ۳۰-۱۵ درصد سلول‌ها را به خود اختصاص داده است، کاهش می‌یابد اما مقدار مانان‌ها که ۵-۲ درصد از سلول‌ها را در بر گرفته است، افزایش می‌یابد. بنابراین، در کل با افزایش سن، از درصد همی سلولوز کاسته شده به درصد سلولوز افزوده می‌شود [۵، ۷، ۱۱، ۱۲]. در تولید خمیرهای انحلال‌پذیر و تهیه آلفا سلولوز خالص، همی سلولوز نیز ناخالصی محسوب شده و لازم است از خمیر خارج شوند. از آن‌جا که مقدار همی سلولوز درخت ۴ ساله زیاد است، برای تهیه خمیر کاغذ توصیه نمی‌شود، اما با توجه به تفاوت اندک ۶ و ۸ سال در اینجا نیز مجدداً به دلیل کاهش هزینه‌های کاشت و تولید، سن ۶ سال توصیه می‌شود.

اثر سن درخت روی درجه پلیمرشدن سلولوز

گرانروی سلولوز نیز با افزایش سن روند صعودی دارد، به طوری که از ۴ به ۸ سال به ترتیب، ۲۹۰، ۵۰۳ و ۵۶۶ mL/g به دست آمد. عوامل متعددی بر گرانروی پلیمر اثر می‌گذارند که عبارتند از: حجم هیدرودینامیکی پلیمر، فاصله دو انتهای طول زنجیر سلولوز، برهم‌کنش حلال و سلولوز و DP [۱۳]. بنابراین در سنین کمتر که وزن مولکولی سلولوز، DP و طول زنجیر سلولوزی کم است گرانروی نیز کمتر است. نتایج آزمون تجزیه واریانس DP سلولوز در سنین مختلف، نشان می‌دهد که در سطح احتمال ۱ درصد خطا، اختلاف معنی‌داری بین مقادیر مربوط وجود دارد، که در جدول ۲ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است DP سلولوز، با افزایش سن

نیز سنین کمتر ارجحیت دارند که درصد لیگنین کمتری دارند. در بررسی سلولوز (شکل ۲)، افزایش مقدار آن از سن ۴ به ۸ سال از ۳۷/۹ به ۴۷/۹ درصد مشاهده شد که این تغییرات معنی‌دار است. افزایش درصد سلولوز از سن ۴ به ۶ سال قابل ملاحظه است، ولی تفاوت مقدار سلولوز در سنین ۶ و ۸ سال کم است. با افزایش سن درخت ضخامت دیواره‌های سلولی افزایش و در نتیجه افزایش مقدار سلولوز منطقی به نظر می‌رسد و نزدیک بودن سلولوز سنین ۶ و ۸ سال نیز در انتخاب سن مناسب بهره‌برداری مهم است. درصد سلولوز که در واقع نقش اساسی را در خمیرهای انحلال‌پذیر دارد، بسیار حائز اهمیت است. مسلماً هرچه درصد سلولوز بیشتر باشد، آلفا سلولوز نیز بیشتر خواهد بود که باعث افزایش بازده تولید سلولوز خالص برای استفاده در صنعت ویسکوز می‌شود. اما از آن‌جا که درصد سلولوز ۶ و ۸ سال بسیار نزدیک است، بنابراین به دلیل صرفه‌جویی در زمان و همچنین هزینه‌های تولید و بهره‌برداری، درخت ۶ ساله پیشنهاد می‌شود.

با افزایش سن درخت مقدار همی سلولوز و خاکستر کاهش می‌یابد (شکل‌های ۵ و ۴). خاکستر، همان مواد معدنی است که به وسیله سلول‌ها جذب می‌شود. جذب مواد معدنی در سنین اولیه درخت یعنی در زمانی که رشد درخت زیاد است، نسبت به سنین بالای درخت بسیار بیشتر است [۵]. مقدار مواد معدنی در درخت ۴ ساله تا حدودی قابل توجه است (۱۰/۵± درصد) و مسلماً در تهیه خمیر کاغذ باید مورد توجه قرار گیرد. بدین مفهوم که از سنین ۴ به ۸ سال، درصد خاکستر از ۷/۰۵ به ۰/۵ درصد، یعنی به اندازه نصف کاهش یافته است و در تولید انبوه خمیر کاغذ اهمیت دارد. خاکستر، برای تولید خمیر کاغذ ناخالصی محسوب می‌شود و از آن‌جا که خاکستر در خمیر باقی می‌ماند و به سختی قابل حذف است، بنابراین هرچه درصد آن در چوب بیشتر باشد مشکلات

کمتر بودن DP منجر می شود. از آن جا که DP سلولوز در سن ۴ سال کم است برای بهره برداری درخت توصیه نمی شود، اما از طرف دیگر با توجه به نزدیکی DP سلولوز در ۶ و ۸ سال، به دلیل صرفه جویی اقتصادی، در سطح وسیع می توان سن ۶ سال را برای بهره برداری پیشنهاد کرد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر سن درخت اکالیپتوس کاملدولنسیس (۴، ۶ و ۸ سال) بر ترکیبات شیمیایی، درجه پلیمر شدن سلولوز بررسی شده است. بر اساس نتایج با افزایش سن درخت، مقدار سلولوز، همی سلولوز، لیگنین افزایش ولی مقدار مواد استخراجی و خاکستر کاهش می یابد. پس از بررسی نهایی نتایج تجزیه تحلیل ترکیبات شیمیایی، سن ۶ سال به دلیل درصد متوسط مواد استخراجی، درصد متوسط لیگنین، درصد زیاد سلولوز، درصد کم همی سلولوز و درصد متوسط خاکستر با در نظر گرفتن سن، برای تهیه سلولوز پیشنهاد می شود. با افزایش سن درخت گرانروی و در پی آن درجه پلیمر شدن سلولوز افزایش می یابد. با مقایسه هر سه سن، می توان به این نتیجه رسید که سن ۴ سال، به دلیل گرانروی کم و DP کمتر از حد مجاز برای صنعت ویسکوز (کمتر از ۶۵۰ واحد) و برای بهره برداری (به ویژه استفاده در صنعت ویسکوز) مناسب نیست [۱۵]. از سوی دیگر، با توجه به نزدیک بودن نتایج درخت ۶ به ۸ سال در اکثر موارد، به دلیل کاهش هزینه های تولید، کشت و جنگل داری در سطح وسیع، می توان برداشت آن را برای تهیه سلولوز توصیه کرد.

مراجع

- Ingrubr O.V., Kocurek M.J. and Wong A., Pulp and Paper Manufacture, *Joint Textbook Committee of the Paper Industry*, 4, 34-67, 1983.
- Grant J., *Cellulose Pulp and Allied Products*, Interscience, New York, 245-263, 1959.
- Rydholm S.A., *Pulping Processes*, Interscience, New York, 745-765, 1965.
- Standard Test Methods for Alpha-Beta and Gama-Cellulose in Pulp, Annual Book TAPPI Standards, T203om-88, 2000.
- Rymond A.C., Genetic of Eucalyptus Wood Properties, *Ann. Forest Sci.*, 59, 525-531, 2002.
- Ona T., Sonada T. and Shibata K., Relationship between Various Extracted Basic Densities and Wood Chemical Components in Eucalyptus Camaldulensis, *J. Wood Sci. Technol.*, 31, 205-216, 1997.
- Miranda I. and Preira H., The Variation of Chemical Composition and Pulping Yield with Age and Growth Factors in Young Eucalyptus Globulus, *J. Wood Fiber Sci.*, 34, 140-145, 2002.
- Sarwar Jahan M. and Mun S.P., Effect of Tree Age on the Cellulose Structure of Nalita Wood (Trema Orientalis), *J. Wood Sci. Technol.*, 39, 367-373, 2005.
- ISO 5351-2. Cellulose in Dilute Solutions-Determination of Limit-

جدول ۲- داده های تجزیه واریانس برای اثر سن درخت روی درجه پلیمر شدن سلولوز.

عامل	منبع تغییر	درجه آزادی	میانگین مربعات	F
درجه پلیمر شدن	سن درخت	۲(۶)*	۱۱۹۶۰۶/۷۷۸(۴۲۵/۴۴۴)**	۲۸/۱۳۴

(* درجه آزادی خطا و (** واریانس خطای آزمایش است).

افزایش می یابد و از ۴ به ۸ سال به ترتیب، ۲۷۲ و ۶۵۲ افزایش نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، تفاوت از ۴ به ۶ سال نسبتاً زیاد اما تفاوت بین ۶ و ۸ سال کم است. DP سلولوز به عوامل متعددی بستگی دارد که برخی از آنها عبارتند از: طول زنجیر سلولوزی، تعداد واحدهای گلوکوزی موجود در این زنجیر، پیوندهای هیدروژنی و اندروالی بین شبکه سلولوزی و در نهایت به نسبت نواحی بلوری به بی شکل شبکه سلولوزی وابسته است [۱۳، ۱۴]. مولکول های سلولوز خطی اند و تمایل شدیدی به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دارند. بنابراین، از پیوندهای بین مولکولی سلولوز، ریزلیفچه ها و از پیوند آنها لیفچه ها و در نهایت الیاف سلولوزی حاصل می شود که بسته به سن درخت، شرایط محیطی و عوامل ژنتیکی، طول این الیاف متغیر خواهد بود. در سنین کمتر طول زنجیرهای سلولوزی کوتاهتر است و تعداد واحدهای انیدرو گلوکوزی موجود در زنجیر نیز کمتر است، در نتیجه وزن مولکولی نیز کم است. با توجه به رابطه مستقیم وزن مولکولی و DP، درجه پلیمر شدن سلولوز در سنین پایین تر کمتر خواهد بود. همچنین، نسبت به زنجیرهای سلولوزی بلندتر، درصد پیوندهای هیدروژنی و نسبت نواحی بلوری به بی شکل نیز کمتر بوده که خود به

- ing Viscosity Number-Part 2: Method in Iron(III) Sodium Tartrate Complex (EWNN mod NaCl) Solution, www.psi.gov.ps, 1981.
10. Varshney V.K., Gupta P.K., Natithani S., Khullar R. and Soni P.L., Carboxymethylation of α -Cellulose Isolated from Lantana Camara with Respect to Degree of Substitution and Rheological Behavior, *Carbohydr. Polym.*, **63**, 40-45, 2006.
11. Yeh T.F., Braun J.L., Goldfarb B., Chang H.M. and Kadla F., Morphological and Chemical Variations between Juvenile Wood, Mature Wood and Compression Wood of Loblolly Pine (*Pinus taeda* L.), *J. Holzforshung*, **60**, 1-8, 2006.
12. Browning B.L., *Methods of Wood Chemistry*, John Wiley, New York, 387-414, 1967.
13. Isihara A., On the Viscosity of Chain Polymers, *Polymer*, **33**, 111-112, 1992.
14. El-Sakhawy M. and Hasssan M.L., Physical and Mechanical Properties of Microcrystalline Cellulose Prepared from Agricultural Residues, *Carbohydr. Polym.*, **67**, 1-10, 2007.
15. Ingrubr O.V., Kocurek M.J. and Wong A., Pulp and Paper Manufacture, *Joint Textbook Committee of the Paper Industry*, **4**, 134-147, 1983.