

اشباع پذیری چوب راش و کاج با اسید پیرولیز تهیه شده از گونه های مختلف چوب

فرهود فیروزبهی^۱، داود افهامی سیسی^{۲*}، یحیی همزه^۳، اصغر طارمیان^۴ و رضا اولادی^۴

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته صنایع چوب و فرآورده های سلولزی، دانشگاه تهران، ایران
- ۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران، پست الکترونیک: efhami@ut.ac.ir
- ۳- استاد، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران
- ۴- دانشیار، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۸

دریافت: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

اسید پیرولیز یا سرکه چوب مایعی تیره رنگ است که از تراکم بخار و دود ساطع شده از پیرولیز حرارتی چوب یا هر ماده لیگنوسلولزی دیگر بدست می آید. در این تحقیق ابتدا یک کوره حرارت دهی ساخته شد تا با استفاده از آن امکان اعمال یک برنامه دمایی-زمانی دقیق وجود داشته باشد. سپس چوب سه گونه مختلف شامل بلوط بلندمازو، پرتقال و سرو سیمین در یک برنامه دمایی-زمانی مشخص تحت پیرولیز قرار گرفتند. بخار و دودهای ساطع شده از کوره داخل لوله ای به طول ۲۰ متر با استفاده از جریان آب سرد خنک و متراکم شده و بعد به صورت مایع در داخل یک ظرف جمع آوری شدند. عمل پیرولیز در سه محدوده دمایی مختلف شامل ۲۰۰، ۲۶۰ و ۳۳۰ درجه سانتی گراد انجام شد. نمونه های چوب راش و کاج با روش سلول پر با اسید پیرولیزهای تهیه شده اشباع شدند. اسید پیرولیزهای بدست آمده دارای رنگ و اسیدیته متفاوتی با توجه به دمای سرکه گیری بودند. گونه های مختلف چوب مورد استفاده برای سرکه گیری نیز بر روی این صفات اثرگذار بود. طی شرایط حرارت دهی استفاده شده در این مطالعه، گونه سرو نسبت به گونه های پهن برگ درصد پیرولیز کمتری داشت. مقادیر افزایش وزن نمونه های چوبی تیمار شده با توجه به گونه چوب مورد اشباع، دمای تهیه اسید پیرولیز و همچنین چوب مورد استفاده برای پیرولیز از ۵ تا ۳۵ درصد متغیر بود. اسید پیرولیزهای بدست آمده در دمای بالاتر منجر به درصد افزایش وزن بالاتری شدند. اسید پیرولیزهای بدست آمده در دمای پایین تر با نرخ بیشتری از چوب های تیمار شده آبخوبی شدند. همچنین گونه چوب مورد استفاده برای پیرولیز نیز اثر معنی داری بر روی میزان آبخوبی مواد از چوب داشت.

واژه های کلیدی: اسید پیرولیز، اشباع پذیری، درصد افزایش وزن، آبخوبی، دما.

مقدمه

تجدیدپذیر است و می تواند نیاز بشر را به انرژی در یک توسعه پایدار برای همیشه برطرف کند. طبق آماري که توسط سازمان خواروبار جهانی^۱ (FAO, 2018) منتشر شده است بیش از نیمی از چوب بهره برداری شده در دنیا

چوب قدیمی ترین ماده ساختمانی و منبع تولید آتش توسط بشر است. برخلاف مواد فسیلی، چوب یک منبع

آبدوست قطبی، اسیدهای با وزن مولکولی پایین، الکلها، هیدروکسی آلدهیدها و کتونها است که اغلب از هیدرولیز پلی ساکاریدهای چوب بدست می آید (Tiilikkala *et al.*, 2010; Unger *et al.*, 2001; Theapparath *et al.*, 2018).

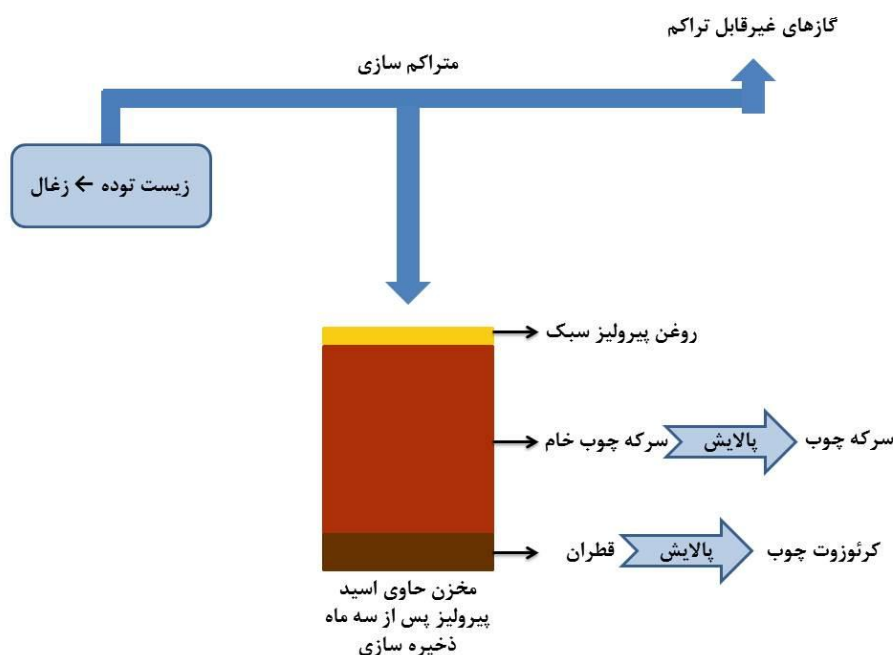
اسیدپیرولیز اغلب برای دور کردن آفات، جوانه زنی و گل دهی گیاهان و بهبود خاک استفاده می شود (Wessapan *et al.*, 2013). نتایج تحقیق Hassanpanah (۲۰۱۱) نشان داد که غلظت های ۱:۴۰۰ و ۱:۵۰۰ سرکه چوب: آب باعث افزایش تعداد و وزن مینی تیوبر (غدد کوچک سیب زمینی) در بوته سیب زمینی می شود. Saberi و همکاران (۲۰۱۶) نیز گزارش کردند که با استفاده از سرکه چوب امکان کنترل بوته میری (بیماری قارچی) و بهبود برخی از صفات رشدی خیار گلخانه ای وجود دارد. همچنین Saberi و همکاران (۲۰۱۳) بیان کردند استفاده از اثر توأم سرکه چوب و ورمی کمپوست باعث کاهش ۷۶٪ بیماری قارچی پژمردگی ورتیسیلیومی خیار گلخانه ای می شود.

از هر ۱۰۰۰ کیلوگرم چوب خشک شده در هوای آزاد می توان در حدود ۳۱۴ کیلوگرم سرکه چوب بدست آورد که شامل ترکیبات شیمیایی مختلف شامل الکلها (متانول، بوتانول، آمیل الکل)، اسیدها (استیک، فرمیک، پروپیونیک، والریک)، مواد خنثی (استون، فورفورال، والرولاکتان)، فنلها (سیرینگول، کرئزول، فنل) و مواد قلیایی (آمونیاک، متیل آمین، پیریدین) است (Mun *et al.*, 2007).

در سالهای اخیر امکان استفاده از اسید پیرولیز برای کنترل موربانه ها، قارچ های عامل پوسیدگی و یا باختگی در حفاظت چوب نیز مورد توجه قرار گرفته است. Noor Azrieda و همکاران (۲۰۱۵) به بررسی اثر سرکه چوب بر روی مقاومت به پوسیدگی چوب در برابر قارچ های پوسیدگی سفید شامل *Coriolus versicolor* و *Pycnoporus sanguineus* و پوسیدگی قهوه ای شامل *Lentinus sajor* و *Coniophora puteana* پرداختند.

(۵۱٪) به عنوان سوخت مصرف می شود و در سال ۲۰۱۸ میزان تولید زغال به ۵۲ میلیون تن رسیده است که در یک دوره ۵ ساله افزایش ۷ درصدی داشته است. اهمیت چوب به عنوان سوخت مورد تأکید دانشمندان قرار گرفته است (Sims & Handford, 1991) و در مقاله ای که در روزنامه اکونومیک به چاپ رسیده است چوب به عنوان سوخت آینده معرفی شده است (Anonymous, 2013). گرانی و نوسانهای قیمت نفت در سالهای اخیر و همچنین عدم امکان دسترسی همیشگی به آن باعث شده است تا توجه به منابع تجدیدپذیر تولید انرژی افزایش یابد. با توجه به نیاز روزافزون بازار مصرف، امروزه دیگر تولید تجاری زغال چوب با روش های سنتی جوابگو نیست. از سوی دیگر در تولید زغال به روش های قدیمی مقدار زیادی دود در فضای اطراف آزاد می شود که از لحاظ محیط زیستی مشکلات زیادی به همراه دارد. در روش مدرن تولید زغال، چوبها را در محیطی بسته حرارت می دهند و گازهای متصاعد شده از چوب نیز متراکم شده و در مخزن مخصوصی ریخته می شود. به این محصول جانبی کارخانه های تولید زغال در اصطلاح اسید پیرولیز گفته می شود (Theapparath *et al.*, 2018).

اسیدپیرولیز یا مایع خام در داخل مخازنی به مدت چند ماه ثابت نگه داشته می شود. در پایان این دوره، سه مرحله مختلف شامل لایه نازک روغن سبک (در بالای ظرف)، سرکه چوب خام (در میان ظرف) و مقداری قطران (در ته ظرف) تشکیل می شود (شکل ۱). البته همواره مقداری گازهای غیرقابل تراکم نیز وجود دارد که از سیستم خارج می شوند (شکل ۱). قسمت زیادی از سرکه چوب خام را آب (۸۰ تا ۹۰ درصد) تشکیل می دهد و بقیه آن شامل حدود ۲۰۰ ترکیب مختلف قطبی و غیرقطبی با وزنهای مولکولی مختلف است. روغن و قطران موجود در اسید پیرولیز که ترکیبات مشتق شده از الیگومرهای لیگنین هستند، داخل آب موجود در سرکه خام قابل امتزاج و تشکیل مایع همگن می دهند. این موضوع به دلیل اثر سایر مواد موجود در سرکه چوب مانند ترکیبات



شکل ۱- جمع‌آوری اسید پیرولیز و جداسازی ترکیبات مختلف آن طی زمان

دوام چوب حتی پس از آبشویی در برابر تخریب قارچ‌ها یا موربانه‌های زیرزمینی می‌شود. در تحقیق دیگری اثر سرکه چوب حاصل از درختان اکالیپتوس بر روی مقاومت به موربانه چوب درختان هیوا بررسی شد. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت با روش غوطه‌وری با غلظت‌های مختلفی از سرکه چوب شامل ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰٪ تیمار شدند. نتایج آزمون‌های تغذیه انتخابی نشان داد که اثرگذاری سرکه چوب در برابر موربانه‌ها بستگی به غلظت مورد استفاده دارد و بالاترین غلظت بیشترین اثر را داشت. البته در آزمون تغذیه انتخابی درحالی‌که موربانه‌ها دسترسی همزمان به نمونه تیمارنشده و نمونه‌های تیمار شده داشتند، تفاوتی بین غلظت‌های مختلف دیده نشد. در پایان آنان نتیجه گرفتند که استفاده از غلظت زیر ۵۰٪ توصیه نمی‌شود (Tarasin et al., 2013).

با در نظر گرفتن موارد ذکر شده و همچنین مرور تحقیقات انجام شده، تاکنون مطالعه جامعی بر روی اشباع‌پذیری چوب با اسید پیرولیز به‌عنوان یک ماده حفاظتی در صنعت اشباع چوب انجام نشده است. از سوی دیگر اندک تحقیقات انجام شده نیز اشاره‌ای به پایداری این ماده و مقاومت آن به آبشویی

نتایج مطالعه آنان نشان داد که در غلظت‌های استفاده شده (۱، ۲ و ۱۰٪) دوام چوب بهبود قابل توجهی نیافت. تعدادی تحقیق نیز در مورد کنترل رشد قارچ‌های عامل تغییر رنگ چوب‌برون بر روی گرده‌بینه‌ها، با استفاده از سرکه چوب حاصل از بامبو و گونه‌های پهن‌برگ با غلظت ۱-۱۰٪ گزارش شده است (Velmurugan et al., 2009 a, b). Nakai و همکاران (۲۰۰۷) نیز به بررسی ترکیب شیمیایی و اثرگذاری اسید پیرولیز حاصل از چوب خام و چندسازه‌های چوبی حاوی رزین‌های مختلف (اوره و فنل فرمالدهید) بر روی رشد قارچ رنگین‌کمان پرداخته و اعلام نمودند که تفاوت معنی‌داری بین اثرگذاری زیستی و ترکیبات شیمیایی اسید پیرولیز حاصل از چوب خام و چندسازه‌های چوبی وجود دارد. اسید پیرولیز حاصل از چندسازه‌های چوبی اثر بیشتری بر روی کنترل رشد قارچ داشتند. Temiz و همکاران (۲۰۱۳) نیز روغن زیستی حاصل از پیرولیز نی را از اسید پیرولیز جدا نموده و برون چوب کاج جنگلی را با غلظت‌های ۱۰ و ۲۰٪ از آن اشباع نمودند. نتایج آنان نشان داد که تیمار چوب با روغن حاصل از پیرولیز به‌طور قابل توجهی باعث افزایش

تنظیم دما و زمان را فراهم می‌نمود. سیلندر دو جداره بوده و در بین جداره‌های آن از پشم سنگ به‌عنوان عایق حرارتی استفاده شده بود. درب سیلندر با استفاده از ۱۶ عدد پیچ فولادی بسته می‌شد. گازهای متصاعدشده از نمونه‌ها با استفاده از یک لوله به داخل کندانسور هدایت می‌شد. کندانسور مجهز به ورودی و خروجی آب بوده و به‌طور دائم آب خنک در داخل آن حرکت داشت. داخل کندانسور دارای یک لوله پلی‌اورتانی به قطر ۱/۲ سانتیمتر و طول ۲۰ متر بود که در اطراف یک لوله به حالت دورانی پیچیده شده بود. در انتهای کندانسور گازهای تبریدشده وارد مخزن نگه‌داری سرکه چوب می‌شد.

طرح آزمایش‌ها

در شکل ۲ جدول طرح آزمایش‌های مربوط به این تحقیق ارائه شده است. مقدار مایع جمع‌آوری شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای اشباع نمونه‌ها کافی نبوده و مورد استفاده قرار نگیرد.

روش تهیه اسید پیرولیز چوب

از هر گونه مقدار اسمی ۱۰ کیلوگرم ماده چوبی با رطوبت تقریبی ۸ درصد در داخل کوره زغال‌گیری قرار گرفت و با یک برنامه مشخص حرارت‌دهی آنها انجام شد. برای هر گونه چوبی عمل پیرولیز یکبار انجام گردید.

برنامه زمانی و دمایی برای تهیه اسید پیرولیز

حرارت‌دهی نمونه‌ها با برنامه دمایی و زمانی نمایش داده شده در شکل ۳ انجام شد. این برنامه براساس پیش‌آزمون‌ها انتخاب شد. برنامه در سه مرحله مختلف تهیه شده بود تا امکان فراهم‌سازی سرکه چوب در سه دمای متفاوت شامل ۲۰۰، ۲۶۰ و ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد وجود داشته باشد. پس از هر مرحله، سرکه جمع‌آوری‌شده از مخزن خارج شده و وزن، اسیدیته و حجم آن اندازه‌گیری گردید.

نکرده‌اند. در این مطالعه از سه گونه مختلف شامل بلوط (به‌عنوان یک گونه پهن‌برگ بادوام)، سرو (به‌عنوان یک سوزنی‌برگ) و چوب درختان پرتقال (به‌عنوان گونه‌ای رایج برای تهیه زغال چوب در کشور) برای تهیه اسید پیرولیز استفاده شد. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به ترکیبات شیمیایی موجود در اسید پیرولیز، قابلیت بالایی برای کاربرد در حفاظت شیمیایی چوب داشته باشد. هدف از این تحقیق بررسی اشباع‌پذیری دو گونه چوبی شامل راش و کاج تهرانی با اسید پیرولیز بدست‌آمده در دماهای مختلف است.

مواد و روش‌ها

گونه‌های چوبی مورد استفاده برای تهیه اسید پیرولیز

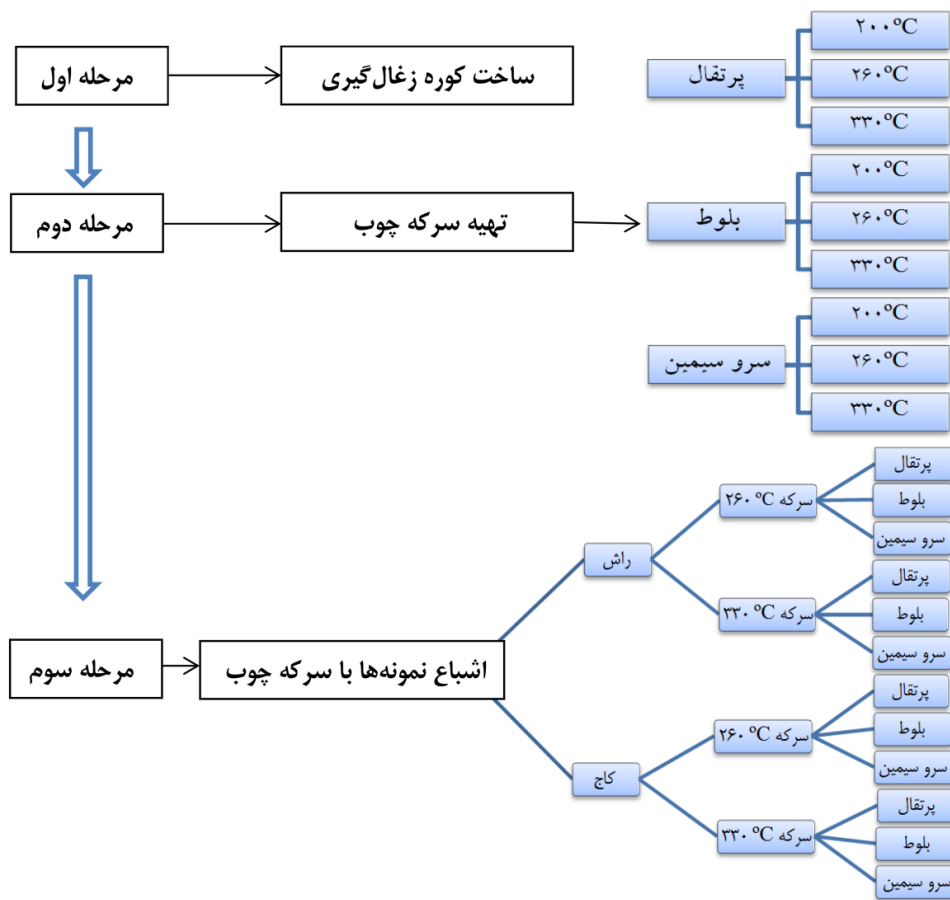
برای تهیه اسید پیرولیز از سه گونه چوب شامل پرتقال (*Citrus sp.*)، بلوط بلندمازو (*Quercus castaneifolia*) و سرو سیمین (*Cupressus arizonica*) استفاده شد. گرده‌بینه‌های سرو سیمین و بلوط از داخل پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران و گونه پرتقال نیز از منطقه بابلسر تهیه و به آزمایشگاه منتقل شدند. سپس چوب‌های تهیه‌شده به اندازه اسمی $7 \times 7 \times 7 \text{ cm}^3$ بریده شده و در داخل آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تا رطوبت ۸ درصد خشک گردیدند.

گونه‌های چوبی مورد استفاده برای اشباع

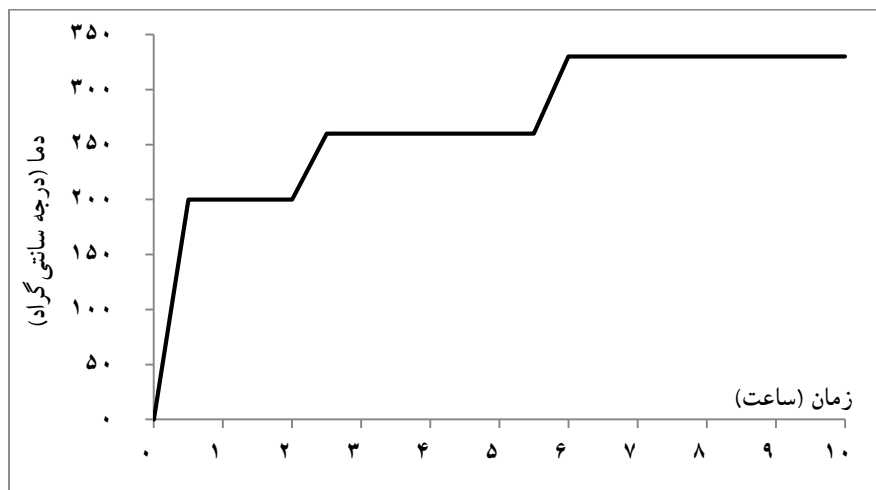
از دو گونه چوب شامل راش (*Fagus orientalis*) و برون چوب کاج تهرانی (*Pinus eldarica*) برای اشباع استفاده شد.

ساخت کوره

طول سیلندر کوره ۱۱۰ و قطر داخلی آن ۴۰ سانتی‌متر بود. تعداد چهار عدد المنت میله‌ای (دو عدد بالا، دو عدد پایین) در داخل این کوره تعبیه شده بود که امکان افزایش سریع و یکنواخت حرارت در داخل کوره را فراهم می‌کرد. سیستم الکترونیک کوره مجهز به یک کنترلر بود که قابلیت



شکل ۲- نمودار طرح آزمایش‌ها



شکل ۳- برنامه زمانی و دمایی مورد استفاده برای تهیه اسید پرولیز

تعداد ۱۰ نمونه چوب در هر تیمار به‌عنوان نمونه کنترل برای تعیین درصد پیرولیز مواد در مکان‌های مشخص قرار گرفتند. وزن خشک اجاقی این نمونه‌ها از پیش تعیین شده بود. درصد پیرولیز (P%) مواد با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

خشک بعد از اشباع (g)، m_1 وزن خشک قبل از اشباع (g) و v حجم خشک نمونه‌ها (mm^3) است.

$$P (\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

که در آن، m_1 وزن خشک اولیه نمونه‌ها و m_2 وزن خشک بعد از برنامه حرارت‌دهی است.

آزمون آب‌شویی بر اساس استاندارد EN 84

برای آب‌شویی طبق استاندارد EN 84، نمونه‌ها در آب مقطر با نسبت ۵ برابر حجم غوطه‌ور شدند (۱ حجم نمونه به ۵ حجم آب مقطر). پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در آب، برای بیست دقیقه تحت خلأ ۴ کیلوپاسکال قرار گرفتند. پس از خلأ، نمونه‌ها برای ۲ ساعت دیگر نیز غوطه‌ور باقی‌مانده و بعد آب داخل ظرف برای بار اول تعویض شد. مدت زمان این آزمون ۱۴ روز است. در ۱۴ روز باقیمانده از آب‌شویی، ۹ مرتبه دیگر باید آب را تعویض نمود. تعویض آب در روز اول و دوم اجباری است. ۷ بار تعویض آب باقیمانده نیز در ۱۲ روز باقیمانده و با فاصله زمانی حداکثر ۳ روز و حداقل ۱ روز انجام شد. در طی آب‌شویی با استفاده از مش‌های پلاستیکی، نمونه‌ها از یکدیگر و همچنین از پایین و دیواره‌های ظرف جدا نگه داشته شدند. بعد از آزمون آب‌شویی، نمونه‌ها برای مشروط‌سازی تا یک وزن ثابت، در هوای استاندارد قرار گرفتند. بعد از مشروط‌سازی نمونه‌ها، وزن خشک آنها (در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد) اندازه‌گیری شد. مقدار آب‌شویی مواد از چوب با استفاده از رابطه ۴ محاسبه شد.

$$LR\% = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100 \quad \text{رابطه ۴}$$

که در آن، LR% درصد مواد آب‌شویی شده از چوب، m_2 وزن خشک پس از تیمار و m_3 وزن خشک پس از آب‌شویی است.

طرح آماری

معنی‌داری تفاوت‌های مشاهده شده برای مقادیر درصد افزایش وزن و ماندگاری نمونه‌ها و همچنین میزان آب‌شویی مواد از چوب‌های تیمار شده با استفاده از آزمون تجزیه واریانس در فاصله اطمینان ۹۵ درصد انجام شد. همچنین برای گروه‌بندی میانگین‌ها نیز از آزمون دانکن استفاده گردید.

اشباع نمونه‌های چوبی

برای اشباع نمونه‌ها از روش سلول پر استفاده شد. ابعاد نمونه‌های مورد استفاده طبق استاندارد EN 113 به‌طور اسمی $15 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$ (مماسی \times شعاعی \times طولی) بود. برای هر تیمار ۱۰ نمونه از چوب راش و کاج استفاده شد. پس از قراردادن نمونه‌ها در داخل سیلندر، به مدت ۳۰ دقیقه خلأ اولیه به میزان ۰/۷ بار اعمال شد تا حباب‌های هوای موجود در چوب خارج شوند. سپس محلول اشباع که شامل اسید پیرولیز (سرکه چوب) در دماهای ۲۶۰ و ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد بود با فشار ۴ بار و به مدت ۲ ساعت روی نمونه‌ها اعمال شد. شایان ذکر است در این مطالعه سرکه چوب استفاده شده برای اشباع نمونه‌ها رقیق‌سازی نشده بود. پس از این مرحله خلأ نهایی ۰/۴ بار به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در پایان نمونه‌ها از سیلندر خارج شده و پس از اندازه‌گیری وزن تر به اتاق کلیما منتقل شدند.

مشروط‌سازی در اتاق کلیما با دمای $20 \pm 2^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی $5 \pm 65\%$ به مدت ۲ هفته انجام شد. پس از آن نمونه‌ها در آون ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به وزن ثابت (M_2) خشک شدند. درصد افزایش وزن و همچنین میزان ماندگاری بر مبنای حجم چوب با روابط ۲ و ۳ محاسبه شد.

$$WPG\% = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad \text{رابطه ۲}$$

که در این رابطه، WPG درصد افزایش وزن چوب، m_2 وزن خشک بعد از اشباع (g) و m_1 وزن خشک قبل از اشباع (g) می‌باشد.

$$R = \left(\frac{m_2 - m_1}{v} \right) \times 10^6 \quad \text{رابطه ۳}$$

در این رابطه، R میزان ماندگاری (kg/m^3)، m_2 وزن

پیرولیز حرارتی و همچنین درصد پیرولیز مواد گزارش شده است. گونه سوزنی برگ سرو نسبت به دو گونه دیگر مقاومت بالاتری در برابر شرایط حرارت دهی مورد استفاده در این تحقیق داشت. در واقع مقدار کمتری از چوب طی حرارت دهی پیرولیز شده بود. شکل ظاهری زغال حاصل نیز این نتایج را تأیید می کرد، به طوری که زغال باقی مانده از گونه سرو رنگ قهوه ای تیره داشت، در حالی که برای گونه های پهن برگ سیاه بود.

اثرهای مستقل و متقابل مربوط به نوع چوب تحت پیرولیز، دمای پیرولیز و گونه چوب مورد اشباع با استفاده از آزمون تجزیه واریانس دو طرفه انجام شد.

نتایج

درصد رطوبت اولیه چوب و میزان پیرولیز مواد در جدول ۱ نتایج اندازه گیری رطوبت چوب ها قبل از

جدول ۱- درصد رطوبت اولیه نمونه های چوبی تحت پیرولیز و درصد پیرولیز آنها پس از اجرای برنامه کامل پیرولیز

شرح	رطوبت اولیه (%)	پیرولیز مواد (%)	شکل ظاهری زغال
چوب پرتقال	۷/۱۰±۰/۱۳	۵۱/۳۷±۱۲/۰۹	زغال سیاه
چوب بلوط	۹/۷۹±۱/۴۴	۵۲/۲۵±۴/۸۰	زغال سیاه
چوب سرو سیمین	۷/۴۳±۰/۴۸	۴۳/۲۰±۱۵/۳۸	زغال شدگی ناقص با رنگ قهوه ای تیره

افزایش دما و در بین گونه های مختلف تفاوت زیادی داشت که در جدول ۲ آمده است. با افزایش دما سرکه های به دست آمده رنگ قهوه ای متمایل به حنائی یافته و بر میزان مواد روغنی و قطران (رسوبات) آنها افزوده شد.

نتایج مربوط به مقادیر افزایش وزن (WPG) و ماندگاری مواد در چوب

همان طور که قبلاً نیز گفته شد مقادیر مایع به دست آمده در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به اندازه ای نبود تا عملیات اشباع نمونه های چوبی با آنها مقدور باشد. بنابراین، در شکل ۴ نتایج محاسبه درصد افزایش وزن نمونه های چوب راش و کاج با سرکه چوب دمای ۲۶۰ °C و ۳۳۰ °C گونه های مختلف چوب ارائه شده است.

نتایج آزمون تجزیه واریانس یک طرفه نشان دهنده وجود اختلاف معنی دار بین تیمارهای مختلف بود و آزمون دانکن نیز آنها را در گروه های مختلف طبقه بندی نمود. نتایج آزمون دانکن با حروف لاتین در شکل ۴ آمده است. نتایج آزمون

بررسی کمی و کیفی اسید پیرولیزهای تهیه شده مقدار، دانسیته، اسیدیته و رنگ

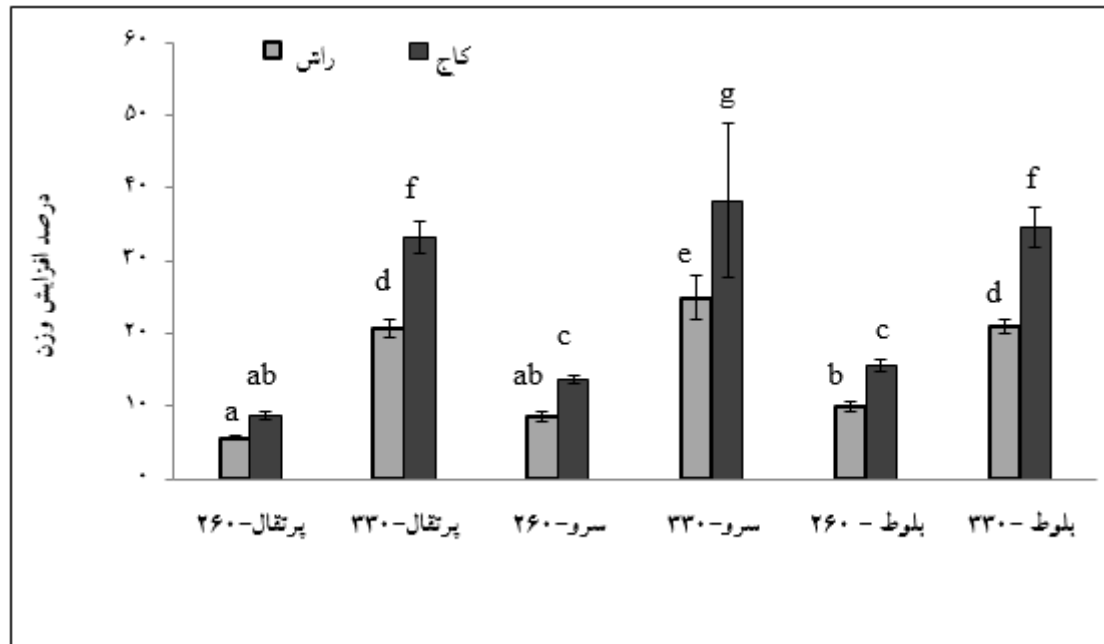
مقادیر وزنی اسید پیرولیزهای بدست آمده در دماهای مختلف برای گونه های متفاوت در جدول ۲ آمده است. با افزایش دما بر مقدار مایع به دست آمده افزوده شد. برنامه حرارت دهی بر اساس پیش تیمارهای اولیه تعیین شده بود. به طوری که در هر سطح دمایی پس از زمان مشخصی که به طور عینی از حجم سرکه چوب خروجی کاسته می شد، سطح دمایی بالاتر انتخاب می شد. در گونه های پهن برگ (شامل بلوط و پرتقال) میزان افزایش در مقدار وزنی مایع به دست آمده در بین دو بازه زمانی ۲۶۰ و ۳۳۰ درجه سانتی گراد با وجود بیشتر بودن زمان پیرولیز در سطح ۳۳۰ درجه سانتی گراد، تفاوت چندانی نداشت.

به طور کلی سرکه های به دست آمده حالت اسیدی داشتند و با افزایش دما بر میزان اسیدیته سرکه های چوب افزود شد (کاهش pH). اگرچه بین اسیدیته سرکه های چوب گونه های مختلف تفاوت های کمی دیده شد. رنگ سرکه های به دست آمده نیز با

تجزیه واریانس دو طرفه شامل بررسی اثر مستقل و متقابل عوامل مختلف نیز در جدول ۳ خلاصه شده است.

جدول ۲- نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی اسید پیرولیزهای به‌دست‌آمده

وضعیت ظاهری اسید پیرولیز	اسیدیته (pH)	دانسیته (kg.m^{-3})	مقدار (g)	زمان حرارت‌دهی (Min)	دمای تیمار ($^{\circ}\text{C}$)	
سیاه دودی	۴/۸۸	۰/۹۷۵	۲۳۶	۹۰	۲۰۰	
حنائی تیره- حالت روغنی کم	۴/۱۴	۰/۹۸۷	۱۵۲۰	۱۸۰	۲۶۰	پرتقال
قهوه‌ای تیره- به همراه قطران	۴/۰۷	۱/۰۱۲	۱۷۴۵	۲۴۰	۳۳۰	
دودی	۵/۶۸	۰/۹۸۷	۳۲۲	۹۰	۲۰۰	
حنائی رنگ	۴/۷۵	۱/۰۰۷	۱۴۸۳	۱۸۰	۲۶۰	بلوط
قهوه‌ای سوخته- همراه قطران و روغن	۴/۲۶	۱/۰۱۲	۱۸۱۵	۲۴۰	۳۳۰	
دودی روشن	۵/۶۶	۱/۰۰۱	۵۱۲	۹۰	۲۰۰	
حنائی روشن	۴/۶۵	۰/۹۹۰	۱۱۱۲	۱۸۰	۲۶۰	سرو سیمین
قهوه‌ای سوخته- همراه قطران و روغن	۴/۰۷	۰/۹۹۹	۱۸۳۵	۲۴۰	۳۳۰	



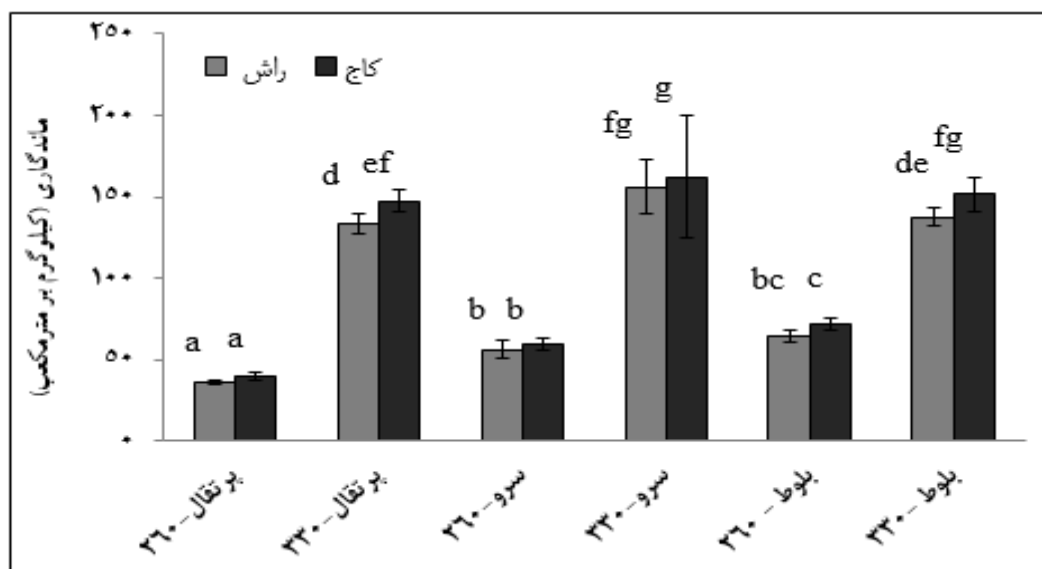
شکل ۴- نتایج محاسبه مقادیر افزایش وزن نمونه‌های راش و کاج پس از تیمار با اسید پیرولیز گونه‌های مختلف

جدول ۳- نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه مقادیر WPG

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	سطح معنی‌داری
نوع گونه سرکه چوب (A)	۱۹۸/۶۲۷	۱۷/۱۸۱	۰/۰۰۰
دمای تهیه سرکه چوب (B)	۱۰۱۶۵/۸۳۴	۸۷۹/۳۴۵	۰/۰۰۰
گونه چوب مورد اشباع (C)	۲۳۳۴/۱۷۶	۲۰۱/۹۰۶	۰/۰۰۰
A × B	۸۷/۹۸۹	۷/۶۱۱	۰/۰۰۱
A × C	۹/۶۶۴	۰/۸۳۶	۰/۴۳۶
B × C	۵۵۲/۸۸۵	۴۷/۸۲۵	۰/۰۰۰
A × B × C	۱/۲۲۷	۰/۱۰۶	۰/۸۹۹

در شکل ۵ نتایج میزان ماندگاری مواد در داخل چوب‌های اشباع‌شده گزارش شده است. مقدار ماندگاری مواد که به صورت kg.m^{-3} بیان می‌شود، تحت تأثیر حجم اولیه چوب گزارش و محاسبه می‌شود. البته اختلاف بین مقادیر ماندگاری دو گونه چوب راش و کاج بسیار کمتر از مقدار تفاوت‌هایی بود که در مقادیر WPG مشاهده شد.

نتایج آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌داری بین میانگین‌ها بود و آزمون دانکن نیز آنها را در گروه‌های مختلف قرار دارد. نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه شامل بررسی اثر مستقل و متقابل عوامل مختلف در جدول ۴ آمده است.



شکل ۵- نتایج محاسبه مقادیر ماندگاری ماده در چوب راش و کاج پس از تیمار با سرکه چوب گونه‌های مختلف

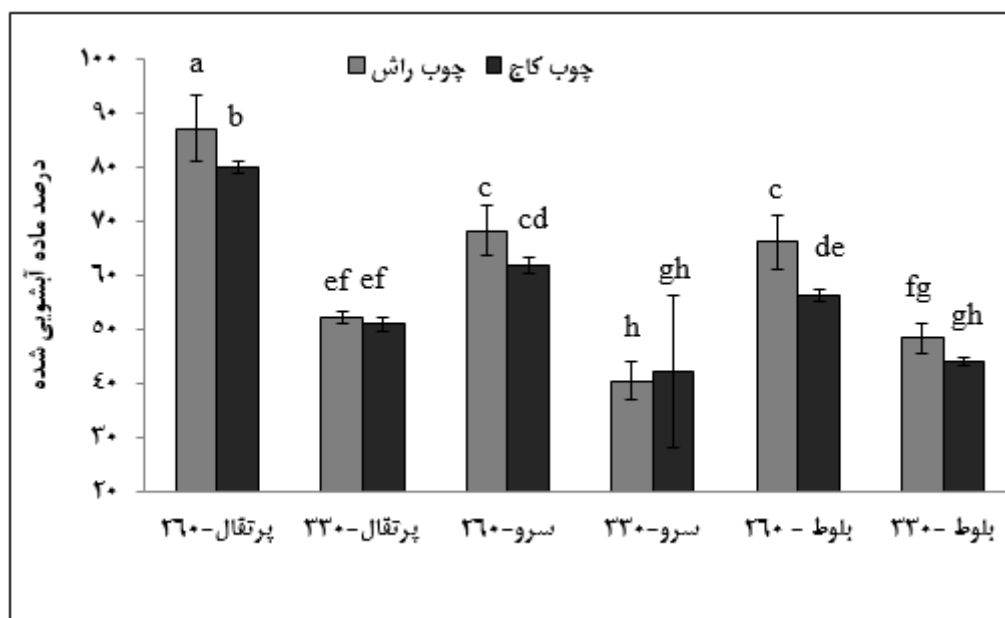
جدول ۴- نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه برای مقادیر ماندگاری (kg.m^{-3})

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	سطح معنی داری
نوع گونه سرکه چوب (A)	۴۵۶۳/۱۲۲	۲۷/۱۰۸	۰/۰۰۰
دمای تهیه سرکه چوب (B)	۲۶۱۵۳۲/۴۸۲	۱/۵۵۴۴۴۴	۰/۰۰۰
گونه چوب مورد اشباع (C)	۱۹۴۵/۶۸۵	۱۱/۵۹۹	۰/۰۰۱
A × B	۲۲۱۷/۸۱۶	۱۳/۱۷۵	۰/۰۰۰
A × C	۹۹/۲۹۲	۰/۵۹۰	۰/۵۵۶
B × C	۳۵۳/۱۷۶	۲/۰۹۸	۰/۱۵۰
A × B × C	۳۶/۴۲۵	۰/۲۱۶	۰/۸۰۶

نتایج آزمون آبشویی

در شکل ۶ نتایج اندازه گیری مقدار آبشویی مواد بارگذاری شده از چوب‌های تیمار شده آمده است. سرکه‌های به دست آمده در دمای پایین تر با نرخ بیشتری از چوب‌های تیمار شده آبشویی شدند. همچنین گونه چوب مورد سرکه‌گیری نیز اثر معنی داری بر روی میزان آبشویی مواد از چوب داشت. به طوری که کمترین مقدار آبشویی مربوط به

سرکه چوب سرو با دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد بود. البته نرخ آبشویی از نمونه‌های اشباع شده کاج کمتر از نمونه‌های راش بود. نتایج آزمون تجزیه واریانس یک طرفه حکایت از وجود اختلاف معنی دار بین میانگین‌ها داشت و آزمون دانکن نیز آنها را در هشت زیرگروه مختلف طبقه‌بندی کرد. نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه شامل بررسی اثر مستقل و متقابل عوامل مختلف در جدول ۵ آمده است.



شکل ۶- نتایج اندازه گیری درصد ماده آبشویی شده از نمونه‌های چوبی

جدول ۵- نتایج آزمون تجزیه واریانس دو طرفه برای مقادیر آبشویی مواد

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	سطح معنی‌داری
نوع گونه سرکه چوب (A)	۱۳۲۸/۰۵۵	۵۱/۹۸۹	۰/۰۰
دمای تهیه سرکه چوب (B)	۸۳۱۲/۹۸۸	۳۲۵/۴۲۴	۰/۰۰
گونه چوب مورد اشباع (C)	۳۰۷/۰۴۲	۱۲/۰۲۰	۰/۰۰
A × B	۳۶۷/۸۷۷	۱۴/۴۰۱	۰/۰۰
A × C	۲۷/۷۶۰	۱/۰۸۷	۰/۳۵
B × C	۲۷/۷۶۰	۶/۳۹۵	۰/۰۲
A × B × C	۱/۷۸۸	۰/۰۷۰	۰/۹۳

بحث

اسید پیرولیزهای به‌دست‌آمده دارای رنگ و اسیدیتته متفاوتی با توجه به دمای سرکه‌گیری بودند. گونه‌های مختلف چوب مورد استفاده برای سرکه‌گیری نیز بر روی این صفات اثرگذار بود. طی شرایط حرارت‌دهی استفاده‌شده در این مطالعه، گونه سرو نسبت به گونه‌های پهن‌برگ درصد پیرولیز کمتری داشت. به‌طورکلی گونه‌های پهن‌برگ ثبات حرارتی پایین‌تری نسبت به سوزنی‌برگان دارند. این موضوع می‌تواند به دلیل ساختار آناتومی و شیمیایی متفاوت پهن‌برگان در مقایسه با سوزنی‌برگان باشد. به‌عنوان مثال لیگنین گویاسیل در سوزنی‌برگان ثبات حرارتی بیشتری نسبت به لیگنین پهن‌برگان دارد (Poletto, 2017). اگرچه تهیه سرکه چوب از انواع مواد لیگنوسولوزی امکان‌پذیر است، اما اغلب از گونه‌های پهن‌برگ یا بامبو برای آن استفاده می‌شود (Theappar et al., 2018). از سوی دیگر در گونه سرو تفاوت زیادی بین مقدار وزنی سرکه چوب در دو بازه دمایی ۲۶۰ و ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد که این موضوع نیز می‌تواند ریشه در پایداری حرارتی بالاتر چوب سوزنی‌برگان داشته باشد. در واقع مقدار اسید پیرولیز به‌دست‌آمده در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد برای گونه سرو کمتر از گونه‌های پهن‌برگ بود.

در این مطالعه حداکثر دمای مورد استفاده برای تهیه اسید پیرولیز ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد بود. طبق نتایج به‌دست‌آمده از

تحقیقات سایر محققان، مقادیر مایع پیرولیز به‌دست‌آمده در دماهای بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد ناچیز است و با افزایش بیشتر دما تنها مقادیر دود غیرقابل تراکم و همچنین قطران افزایش می‌یابد. نتایج تحقیقات Wu و همکاران (۲۰۱۵) نشان داد که بیشترین بازدهی تولید سرکه چوب خام (اسید پیرولیز) از خاک اره نراد چینی در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. با افزایش بیشتر دما تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد مقدار تولید سرکه چوب خام افزایش اندکی می‌یابد، درحالی‌که بازده تولید سرکه چوب تصفیه‌شده کاهش می‌یابد. آنان دلیل این موضوع را افزایش مقدار قطران در دماهای بالا بر اثر تجزیه لیگنین دانسته و اعلام کردند که برای تولید سرکه چوب بهترین دما حداکثر ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد است. در مطالعه آنان با افزایش دما از میزان تولید اسیدها و کتون‌ها کاسته شد و بر میزان تولید ترکیبات فنولی افزوده شد. Demirbas و همکاران (۲۰۱۶) نیز در بررسی تولید زغال و ترکیبات شیمیایی از پیرولیز چوب اعلام کردند که بهترین محدوده برای تهیه ترکیبات پیرولیز ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است و پس از آن بر حجم گازهای غیرقابل تراکم افزوده می‌شود. Pimenta و همکاران (۲۰۱۸) به بررسی ترکیبات شیمیایی اسید پیرولیز حاصل از تجزیه حرارتی چوب اکالیپتوس پرداخته و اعلام کردند که مقادیر زغال، سرکه خام و گازهای غیرقابل تراکم حاصل از پیرولیز حرارتی آن با برنامه دمایی $1/25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد

قطبی و غیرقطبی است که در مایع اسید پیرولیز به دلیل وجود برخی از حلال‌های آلی قابل امتزاج می باشد (Tiilikkala et. al., 2010). با افزایش دمای پیرولیز ترکیبات غیرقطبی و قطران‌ها افزایش می‌یابند (Wu et. al., 2015) که در برابر آبشویی مقاوم‌تر هستند. از این رو نرخ آبشویی مواد از چوب‌های تیمارشده با اسید پیرولیزهای حاصل از دمای بالاتر بسیار کمتر بود.

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این تحقیق بررسی اشباع‌پذیری چوب‌های کاج و راش با اسید پیرولیز به دست آمده از گونه‌های مختلف چوبی بود. مقدار اسید پیرولیز به دست آمده برای هر گونه چوب با مقدار اولیه ۱۰ کیلوگرم چوب با رطوبت ۷ درصد بیش از ۳ کیلوگرم بود که با توجه به مقدار زغال تولیدشده در کشور می‌تواند رقم قابل توجهی باشد. البته شایان ذکر است در این مطالعه پیرولیز تا دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد، در حالی که در تولید صنعتی زغال دمای فرایند در مراحل پایانی حدود ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد است. مطالعه بر روی امکان استفاده از اسید پیرولیز حاصل از فرایندهای زغال‌گیری در صنعت اشباع و حفاظت چوب همچنان در حال مطالعه است و در مراحل بعدی مقاومت به پوسیدگی قارچی و حمله حشرات چوب‌های تیمارشده بررسی خواهد شد. یکی از معایب تیمار چوب با اسید پیرولیز تیره شدن رنگ چوب پس از اشباع و همچنین بوی تند دود است که از چوب‌های تیمارشده متصاعد می‌شود. این موضوع مشابه چوب‌های تیمارشده با کربنوزوت است که بوی تند و رنگ سیاه دارند. بنابراین چوب‌های تیمارشده با اسید پیرولیز نیز برای مصارفی مانند تراورس‌های راه‌آهن و همچنین تیرهای انتقال انرژی قابل توصیه است. البته این نتیجه‌گیری نیازمند تحقیقات تکمیلی آزمایشگاهی و صحرایی است.

منابع مورد استفاده

-Anonymous, 2013. Wood The fuel of the future. DOI: <http://www.economist.com/news/business>

به ترتیب ۳/۳۵، ۴/۴۲ و ۳/۲۲ درصد می‌باشد. مقادیر افزایش وزن نمونه های چوبی با توجه به گونه چوب مورد اشباع، دمای تهیه اسید پیرولیز و همچنین چوب مورد استفاده برای پیرولیز از ۵ تا ۳۵ درصد متغیر بود. البته مقادیر جذب بر مبنای وزن خشک چوب برای گونه کاج بیشتر از راش بود. شایان ذکر است که چوب کاج استفاده شده کاملاً از برون‌چوب تهیه شده بود. از سویی دانسیته کاج کمتر از راش می‌باشد که به معنای تخلخل بیشتر این چوب است. سرکه چوب سرو در دمای ۳۳۰ درجه سانتی‌گراد باعث افزایش وزن بیشتر نمونه‌ها نسبت به سرکه چوب دمای مشابه سایر گونه‌ها شد. سرکه چوب بلوط نیز در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به سرکه چوب سرو و پرتقال (بلوط و پرتقال) باعث بارگذاری بیشتری از ماده در نمونه‌های چوبی راش و کاج شد.

تفاوت در مقدار ماندگاری مواد برای نمونه‌های راش و کاج کمتر از مقادیر ملاحظه شده در مقادیر WPG بود. دلیل این موضوع را باید در نحوه محاسبه مقادیر WPG و ماندگاری مواد جستجو نمود. در محاسبه WPG مقدار ماده بارگذاری شده در چوب بر مبنای وزن خشک اولیه چوب گزارش می‌شود. بدیهی است که چوب کاج دانسیته و در نتیجه در حجم برابر وزن کمتری نسبت به چوب راش دارد، بنابراین مقدار WPG به دست آمده برای چوب کاج در یک مقدار جذب مشخص، بیشتر از راش خواهد بود. اما در محاسبه ماندگاری میزان بارگذاری ماده در داخل چوب بر مبنای حجم نمونه بیان می‌شود که برای هر دو گونه راش و کاج مقداری یکسان بود. Scholz و همکاران (۲۰۱۰) به مطالعه عمق نفوذ و اشباع‌پذیری دو گونه راش و برون چوب کاج جنگلی با مواد غیرقطبی پرداخته و اعلام کردند که مواد غیرقطبی در برون چوب کاج نسبت به راش دارای نفوذ طولی بیشتری می‌باشد، از سویی در گونه راش نفوذ عرضی نامنظم و آهسته‌تر انجام می‌شود.

در مورد نرخ آبشویی ترکیبات موجود در اسید پیرولیز از چوب‌های تیمارشده هیچ گزارش چاپ شده‌ای در منابع علمی وجود نداشت. اسید پیرولیز مجموعه‌ای از ترکیبات

- Scholz, G., Krause, A. and Militz, H., 2010. Exploratory study on the impregnation of Scots pine sapwood (*Pinus sylvestris* L.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.) with different hot melting waxes, *Wood Science and Technology*, 44(3): 379-388.
- Sims, R.E. and Handford, P., 1991. Wood-the Fuel of the Future. *New Zealand Engineering*, 46(9), 14-15.
- Tarasin, M., 2013. Effect of eucalyptus wood vinegar on rubberwood infestation by Asian subterranean termite, *Coptotermes gestroi* Isoptera: Rhinotermitidae. *Communications in agricultural and applied biological sciences*, 78(2): 317-322.
- Temiz, A., Akbas, S., Panov, D., Terziev, N., Alma, M. H., Parlak, S. and Kose, G., 2013. Chemical composition and efficiency of bio-oil obtained from giant cane (*Arundo donax* L.) as a wood preservative. *BioResources*, 8(2): 2084-2098.
- Theapparath, Y., Chandumpai, A. and Faroongsarn, D., 2018. Physicochemistry and Utilization of Wood Vinegar from Carbonization of Tropical Biomass Waste. *Tropical Forests: New Edition*, 163.
- Tiilikkala, K., Fagerma, L. and Tiilikkala, J., 2010. History and use of wood pyrolysis liquids as biocide and plant protection product. *Open Agriculture Journal*, 4 (1): 111-118.
- Velmurugan, N., Chun, S. S., Han, S.S. and Lee, Y.S., 2009a. Characterization of chikusaku-eki and mokusaku-eki and its inhibitory effect on sapstaining fungal growth in laboratory scale. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6(1): 13-22.
- Velmurugan, N., Han, S.S. and Lee, Y.S., 2009b. Antifungal activity of neutralized wood vinegar with water extracts of *Pinus densiflora* and *Quercus serrata* saw dusts. *International Journal of Environmental Research*, 3(2): 167-176.
- Unger, A., Schniewind, A. and Unger, W., 2001. *Conservation of Wood Artifacts*. Springer Science & Business Media. 578 pages
- Wessapan, T., Sutthisong, S., Somsuk, N., Hussaro, K. and Teekasap, S., 2013. A Development of Pyrolysis Oven for Wood Vinegar Production. *EAU Heritage Journal: Science and Technology*, 7(1): 50-58.
- Wu, Q., Zhang, S., Hou, B., Zheng, H., Deng, W., Liu, D. and Tang, W., 2015. Study on the preparation of wood vinegar from biomass residues by carbonization process. *Bioresource Technology*, 179 (1): 98-103.
- /21575771-environmental-lunacy-europe-fuel-future.
- Demirbas, A., Ahmad, W., Alamoudi, R. and Sheikh, M., 2016. Sustainable charcoal production from biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(13): 1882-1889.
- Hassanpanah, D., 2011. Effect of different concentrations of wood vinegar on potato mini-tuber production *Agria* cultivar under greenhouse conditions. *Quarterly Journal of Plant Production*, 2(4): 67-75.
- FAO, 2018. *Global Forest Products Facts and Figures*. FAOSTAT (available at faostat.fao.org).
- Mun, S.P., Ku, C.S. and Park, S.B., 2007. Physicochemical characterization of pyrolyzates produced from carbonization of lignocellulosic biomass in a batch-type mechanical kiln. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(1): 127-132.
- Nakai, T., Kartal, S. N., Hata, T. and Imamura, Y., 2007. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bio-efficiency. *Building and Environment*, 42(3): 1236-1241.
- Noor Azrieda, A.R. and Salmiah, U., 2015. The potential of wood vinegar as wood repellent obtained from pyrolysis of rhizophora sp. against brown rot and white rot fungi. *Conference Paper at CFFPR, Kuala Lumpur, Malaysia, September*.
- Pimenta, A., Fasciotti, M., Monteiro, T. and Lima, K., 2018. Chemical composition of pyrolygneous acid obtained from eucalyptus gg100 clone. *Molecules*, 23(2): 426.
- Poletto, M., 2017. Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(1): 63-74.
- Sabeti, M., Sarpeleh, A. and Askary, H., 2016. Control of Damping off and Increasing Some of the Growth Traits in Greenhouse Cucumber Using Citrus Wood Vinegar. *Journal of Applied in Plant Protection*, 4(2): 99-111.
- Sabeti, M., Sarpeleh, A., Askary, H. and Rafiei, F., 2013. Effects of wood vinegar and vermicompost combination in the control of *Verticillium dahliae* the causal agent of verticillium wilt of greenhouse cucumber. *Journal of Applied Entomology and Phytopathology*, 81(1): 51-60.

Treatability of Beech and Pine wood with pyrolysis acids produced from different species of Wood

F. Firouzbehi¹, D. Efhami sisi^{2*}, Y. Hamzeh³, A. Tarmian⁴, R. Oladi⁴

1- MSc. in wood science and technology, University of Tehran, I. R. Iran

2*-Corresponding Author, Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran,
Email: efhami@ut.ac.ir

3- Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran

4- Associate Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran

Received: Jan., 2020

Accepted: March, 2020

Abstract

Pyrolysis acid or wood vinegar is a dark liquid derived from the condensation of steam and volatile compounds emitted by thermal pyrolysis of wood or any other lignocellulosic material. In this study, a heating furnace was first designed to allow a precise temperature-time program of pyrolysis. The wood from three different species including oak, citrus and cypress were pyrolyzed under a specific temperature-time schedule. The gases emitted from the furnace were cooled and condensed in a 20 m pipe cooled with flow of cold water, and then the condensate of was dumped in a container. Pyrolysis was performed at three different temperature ranges of 200, 260 and 330 ° C. The obtained pyrolysis acids had different color and acidity depending on the temperature and species of wood used. Under the heating conditions used in this study, cypress had lower pyrolysis rate than hardwoods. The weight percentage gain of the treated beech and pine wood varied from 5 to 35%, which was depended on the temperature as well as the wood used for pyrolysis. Acid pyrolysis at higher temperatures resulted in higher weight percentage gain. The acid pyrolysis obtained at lower temperature was leached at higher rates from treated wood. Also the wood types used for pyrolysis had significant effect on the amount of tar from treated woods.

Keywords: Acid pyrolysis, treatability, weight percentage gain, leaching, temperature.