

بررسی اثر دما بر تثبیت ماده حفاظتی سلکور در گونه راش ایرانی^۱

علی نقی کریمی^۲ مریم قربانی کوکنده^۳

چکیده

مواد حفاظتی پس از ورود به چوب با گذشت زمان تثبیت می‌شوند. در این تحقیق، سرعت تثبیت نمک حفاظتی سلکور دو درصد، تحت شرایط دمایی ۱۷، ۲۷ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد طی زمان بر روی نمونه‌های چوب سالم و چوب باخته گونه راش ایرانی^۱ بررسی شد. بدین منظور، بلوک‌های چوبی به ابعاد ۵×۵×۷cm تهیه شده و با نمک حفاظتی محلول در آب سلکور (ACC)^۴ با غلظت دو درصد به روش سلول پر (بتل) اشباع شدند. برای بررسی اثر دما بر تثبیت ماده حفاظتی، نمونه‌های فوق در ۳ انکوباتور، تحت دماهای فوق قرار داده شدند. به منظور اندازه‌گیری درصد تثبیت طی زمان، از بلوک‌های مذکور پس از تبدیل به نمونه‌های ۲×۲×۲cm به وسیله دستگاه پرس هیدرولیک، تحت فشار ۶۹Mpa عصاره‌گیری انجام شد. اسیدیته عصاره‌ها توسط دستگاه pH متر تک‌الکتروده برآورد و میزان کروم شش ظرفیتی تثبیت‌نشده موجود در عصاره، با روش دی‌فنیل کربازید و به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین گردید. این اندازه‌گیری به صورت مداوم برای هر بار عصاره‌گیری انجام شد و مقادیر غلظت کروم شش ظرفیتی موجود در عصاره با مقادیر غلظت کروم محلول اولیه مقایسه و درصد تثبیت محاسبه گردید. نتایج نشان داد که کاهش کروم شش ظرفیتی با افزایش pH همراه است که ناشی از جذب یون مثبت هیدروژن توسط کروم شش ظرفیتی برای احیا به کروم سه ظرفیتی و نیز، تبادل یونی اجزای فعال با چوب در مرحله اولیه تثبیت است. همچنین زمان لازم برای رسیدن به تثبیت کامل برای چوب سالم و باخته، در محیط‌های تثبیت ۱۷، ۲۷ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب ۱۰۷۵، ۵۰۱ و ۱۰۹ ساعت به دست آمد. به طور کلی، نتایج نشان دادند که دما نقش موثری در سرعت بخشیدن به فرایند تثبیت دارد، ولی چوب سالم و باخته، از این نظر، از نظر آماری تفاوت معنی‌داری نشان ندادند.

واژه‌های کلیدی: تثبیت، سلکور، راش ایرانی، دما، معرف دی‌فنیل کربازید، اسپکتروفتومتر و کروم

۱- تاریخ دریافت: ۷۹/۱۲/۲۲، تاریخ تصویب نهایی: ۸۰/۷/۳۰

۲- استادیار دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران

۳ کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ

۴- *Fagus orientalis*

۵- Acid Copper Chromate

مقدمه

حفاظت چوب، به منظور افزایش عمر مفید و پایدارتر کردن این ماده و محصولات آن در برابر عوامل مخرب صورت می‌گیرد که ممکن است به عنوان تیمارهای پیشگیری کننده یا متوقف کننده عوامل تخریب به کار رود.

تیمار چوب راش، به عنوان یکی از گونه‌های تجاری حایز اهمیت جنگل‌های شمال، با ماده حفاظتی مناسب و با توجه به شرایط محیط مصرف، ضروری به نظر می‌رسد.

فرایند تثبیت، در واقع تشکیل پیوند شیمیایی بین اجزای فعال محلول در آب مواد حفاظتی با اجزای چوب و تبدیل آنها به شکل غیرقابل حل در چوب است. در مورد مواد حفاظتی حاوی کروم، به محض ورود ماده حفاظتی به چوب، جذب سریع کروم شش ظرفیتی توسط گروه‌های کربوهیدرات چوب شروع می‌شود که این جذب به احیای کروم شش ظرفیتی به سه ظرفیتی منتهی می‌گردد (۱۳). چوبی که در آن تثبیت به خوبی صورت گرفته باشد، در برابر آبشویی بسیار مقاوم است و بالاترین مقاومت را در برابر عوامل مخرب دارد.

از جمله عوامل موثر بر فرایند، می‌توان به تثبیت دما، غلظت، pH، گونه چوبی و رطوبت اشاره کرد (۳، ۵، ۶ و ۹).

استفاده از دما، بخصوص در مورد چوب‌آلات تیمار شده در شرایط آب و هوای سرد، منجر به تثبیت بهتر و سریع‌تر می‌شود (۴). همچنین استفاده از دما حین تماس چوب با ماده حفاظتی، در واقع بر توزیع ماده طی مراحل اولیه تثبیت تاثیر می‌گذارد (۱۱).

واکنش کروم با چوب را می‌توان به دو مرحله تقسیم کرد. طی مرحله اول، سرعت جذب کروم روی کربوهیدرات تقریباً مساوی با تشکیل کمپلکس کروم- لیگنین است. با افزایش دما در این مرحله، کروم بیشتری توسط کربوهیدرات جذب می‌شود. در مرحله دوم، واکنش کروم تنها با لیگنین خواهد بود که با افزایش دما در این مرحله، نسبت بیشتری از کرومی که واکنش نداده با لیگنین واکنش می‌دهد. بنابراین، با توجه به شرایط سرویس اگر بخش کربوهیدرات نیاز به حفاظت داشته باشد، دمای بالاتر طی مرحله اول اعمال می‌شود و اگر بخش لیگنین نیاز به حفاظت داشته باشد، در مرحله اول حرارت اعمال نمی‌گردد (۱۰).

انجام چنین تحقیقاتی از طرفی به منظور افزایش دوام چوب در سرویس و از سوی دیگر برای جلوگیری از افزایش آلودگی‌های زیست محیطی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

مواد و روش‌ها

نمونه‌هایی به ابعاد $5 \times 5 \times 7 \text{ cm}$ از گرده‌بینه‌های راش ایرانی تهیه شدند. به منظور کاهش سرعت انتقال و جابه‌جایی رطوبت و تثبیت ابعاد چوب، مقاطع نمونه‌ها با پارافین آغشته شد. اشباع با روش سلول پر (بتل) و با محلول حفاظتی سلکور با غلظت دو درصد انجام گردید. بعد از اشباع، مواد حفاظتی اضافی به وسیله یک ابر اسفنجی‌تر از روی بلوک‌ها زدوده شد و برای تعیین درصد تثبیت، نمونه‌ها درون کیسه‌های پلی‌اتیلنی قرار گرفتند، همچنین به منظور جلوگیری از خروج رطوبت، سر آنها محکم بسته شد. بنابراین نمونه‌ها کاملاً اشباع شده و مرطوب

درصد و ۴۹ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۰/۵ نرمال، در یک بالن ژوژه ۵۰ میلی‌لیتری به حجم رسانده شد. کروم شش‌ظرفیتی در محلول‌های اسیدی با دی‌فنیل‌کربازید واکنش داد و ترکیبی به رنگ ارغوانی تولید شد. حضور مقادیر بیشتر CrVI سبب پررنگ‌تر شدن محلول گردید. مقداری از این محلول برداشته شد و میزان جذب نور آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری گردید. میزان غلظت CrVI با مقایسه اعداد جذب محلول‌های استاندارد تعیین و درصد تثبیت کروم شش‌ظرفیتی محاسبه شد.

برای به‌دست آوردن منحنی استاندارد بعد از کالیبره کردن دستگاه اسپکتروفتومتر، اعداد جذب مربوط به یک‌سری محلول که دارای غلظت مشخصی از کروم شش‌ظرفیتی بود، به روش دی‌فنیل‌کربازید و با استفاده از اسپکتروفتومتر خوانده شد و منحنی استاندارد آن رسم گردید. سپس اعداد جذب محلول‌های استخراج‌شده که دارای غلظت نامشخصی از کروم شش‌ظرفیتی بودند، به کمک منحنی استاندارد تعیین غلظت شدند. به‌منظور تعیین درصد تثبیت، از فرمول زیر استفاده شد:

$$\times 100 \frac{\text{غلظت کروم شش‌ظرفیتی موجود در عصاره}}{\text{غلظت کروم شش‌ظرفیتی موجود در محلول تیمار}} = \text{درصد تثبیت}$$

دستگاه اسپکتروفتومتر که برای اندازه‌گیری کروم شش‌ظرفیتی موجود در عصاره مورد استفاده قرار گرفت، ابتدا توسط محلول شاهد کالیبره شد (شاهد محلولی است که در آن به جای عصاره، ۰/۵ میلی‌لیتر آب مقطر جایگزین شده است).

این تحقیق در قالب طرح آزمایشی فاکتوریل با طرح پایه کاملاً تصادفی تحلیل و بررسی شد.

باقی ماندند. این عمل برای رسیدن به تثبیت کامل‌تر و امکان عصاره‌گیری به‌منظور تعیین غلظت محلول جذب‌شده طی زمان ضروری است. سپس نمونه‌ها تحت سه شرایط دمایی ۱۷، ۲۷ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد، در سه انکوباتور قرار داده شدند.

عصاره‌گیری با فشردن نمونه‌های اشباع‌شده، شیوه‌ای است که برای بررسی تثبیت نمک‌های حفاظتی محلول در آب، در چوب استفاده می‌شود. با این روش، نمونه‌ها به ترتیب درون یک ظرف آلومینیومی قرار داده شدند و توسط ماشین پرس هیدرولیکی تحت فشار ۶۹Mpa عصاره‌گیری شدند. عصاره یا محلول حفاظتی اضافی موجود در سلول‌های چوبی حفاظت‌شده خارج شده، سپس عصاره‌ها به‌منظور تعیین اجزای حفاظتی موجود در آن آنالیز گردیدند.

برای بررسی سرعت کاهش عناصر و تعیین زمان تثبیت کامل اجزای فعال، به‌صورت دوره‌ای طی زمان، از هر شرایط تثبیت، نمونه‌های سالم و باخته به شکل تصادفی خارج شدند و به‌دلیل آثار ناشی از سرعت انتقال حرارت در جهت موازی الیاف، از هر طرف بلوک در این جهت ۱cm حذف گردید. نمونه‌های ۵×۵×۵cm حاصل، مجدداً برش شده و ۸ و ۲×۲×۲cm به‌دست آمد.

عصاره حاصل داخل ظروف شیشه‌ای درب‌دار که فاقد هرگونه آثار شیمیایی بودند، ریخته شده و در مکانی تاریک و دور از نور نگهداری شدند.

روش آنالیز کروم شش‌ظرفیتی

برای آنالیز کروم شش‌ظرفیتی، از روش دی‌فنیل‌کربازید استفاده شد. براساس این روش، ۰/۵ میلی‌لیتر از عصاره حاصله یا رقیق‌شده آن به همراه ۰/۵ میلی‌لیتر محلول دی‌فنیل‌کربازید ۰/۲۵

نتایج

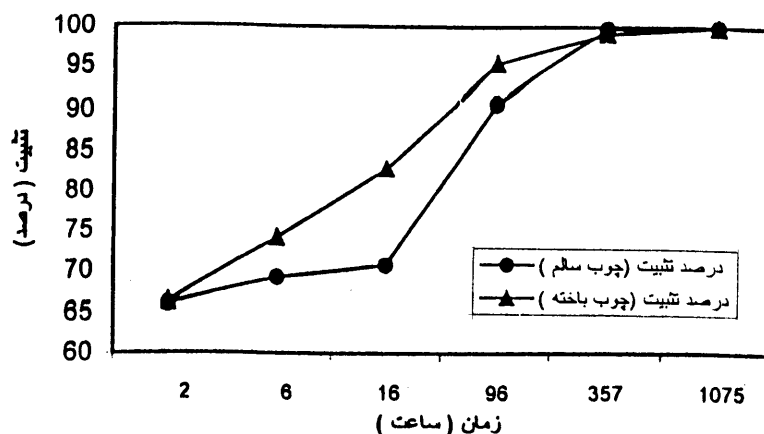
مقایسه زمان تثبیت

در گونه راش، روند کاهش غلظت کروم موجود در عصاره، در ساعات اولیه پس از اشباع، بمراتب سریع‌تر از ساعات بعدی بود. در محیط تثبیت ۱۷ درجه سانتی‌گراد، با گذشت ۱۰۷۵ ساعت و در محیط ۲۷ درجه سانتی‌گراد پس از ۵۰۱ ساعت تثبیت کامل شد. در حالی که در محیط ۵۰ درجه سانتی‌گراد، تثبیت بسرعت افزایش یافت و با گذشت ۱۰۹ ساعت، میزان تثبیت به حد مطلوب رسید. همان‌طور که اشکال ۱-۳ نشان می‌دهند، با افزایش دما، سرعت تثبیت

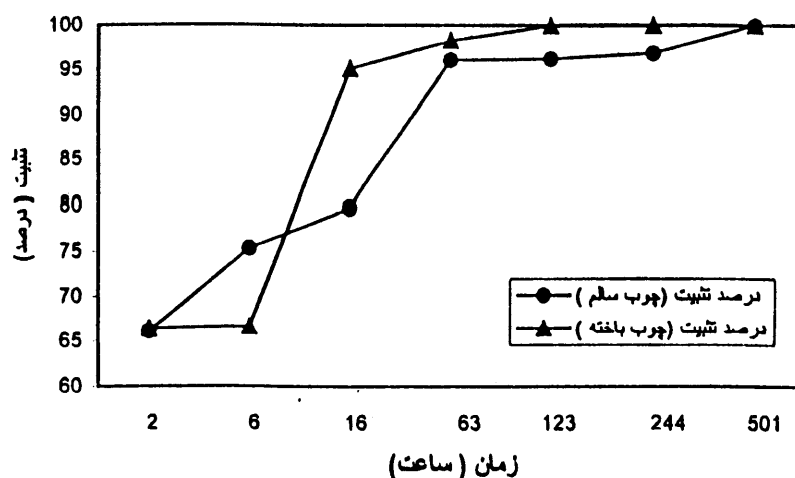
افزایش می‌یابد که نسبت این افزایش سرعت در چوب سالم و باخته تقریباً یکسان است.

نتایج کلی آزمایش در جدول ۱ آمده است. با افزایش دما از ۱۷ به ۲۷، ۲۷ به ۵۰ و از ۱۷ به ۵۰ درجه سانتی‌گراد، تغییرات به صورت زیر خواهد بود:

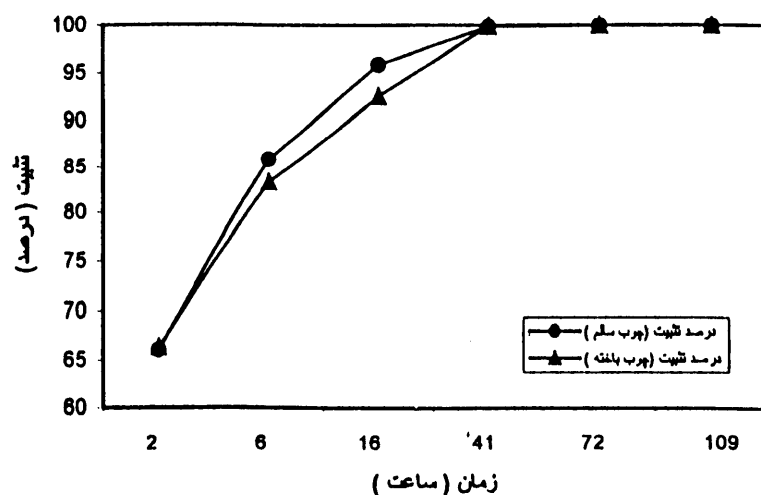
زمان تثبیت کروم شش‌ظرفیتی به ترتیب شرایط دمایی، ۵۳/۳۹، ۷۸/۲۴ و ۸۹/۸۶ درصد کاهش یافت که این مقدار کاهش زمان، بسیار قابل توجه است. نتایج فوق در چوب سالم و باخته بسیار به هم نزدیک بود، به طوری که تفاوت آماری معنی‌داری مشاهده نشد.



شکل ۱- تثبیت کروم شش‌ظرفیتی در ۱۷ درجه سانتی‌گراد



شکل ۲- تثبیت کروم شش‌ظرفیتی در ۲۷ درجه سانتی‌گراد



شکل ۳- تثبیت کروم شش ظرفیتی در ۵۰ درجه سانتی‌گراد

جدول ۱- اثر متقابل کیفیت چوب و دما بر صفات اندازه‌گیری شده در چوب راش

عدد جذب*	غلظت* (PPm) CrVI	تثبیت* (درصد) CrVI	اسیدیته*	زمان تثبیت (ساعت) CrVI	دما (درجه سانتی‌گراد)	کیفیت چوب
۰/۰۰۶۳	۱/۰۹۴	۹۹/۹۵	۶/۲	۱۰۷۵	۱۷	چوب سالم
۰/۰۱۰۰	۱/۷۵۰	۹۹/۹۳	۵/۸	۵۰۱	۲۷	
۰/۰۰۱۳	۰/۲۵۳	۹۹/۹۹	۵/۷	۱۰۹	۵۰	
۰/۰۰۶۳	۱/۰۷۱	۹۹/۹۳	۶	۱۰۷۵	۱۷	چوب باخته
۰/۰۰۷۰	۱/۱۷۲	۹۹/۹۲	۴/۸	۵۰۱	۲۷	
۰/۰۰۱۳	۰/۲۵۳	۹۹/۹۹	۵/۵	۱۰۹	۵۰	

* اعداد این ستون‌ها، میانگین سه تکرار می‌باشند

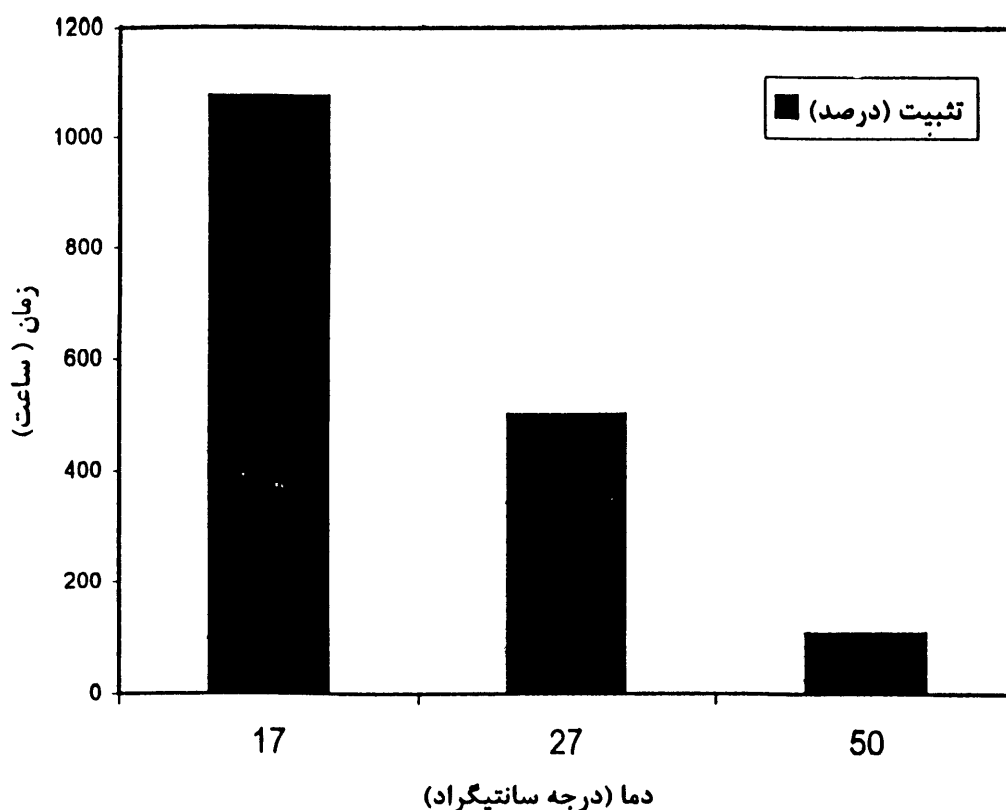
۵۰ و ۱۷ درجه سانتی‌گراد، به ترتیب دارای کوتاهترین و طولانی‌ترین زمان تثبیت هستند. در شکل ۴، مقایسه کلی بین مدت زمان لازم جهت رسیدن به تثبیت کامل تحت شرایط دمایی متفاوت نشان داده شده است.

مقایسه میانگین صفات اندازه‌گیری شده، از طریق آزمون دانکن، در سطح ۵ درصد انجام شد (جدول ۲). از لحاظ زمان تثبیت، بین هر سه تیمار دمایی، تفاوت معنی‌داری وجود دارد و با افزایش دما، زمان تثبیت کاهش می‌یابد. از این رو

جدول ۲- مقادیر میانگین صفات اندازه‌گیری شده در چوب راش

تیمار	زمان تثبیت CrVI (ساعت)	اسیدیته*	تثبیت* CrVI (درصد)	غلظت* CrVI (PPm)	عدد جذب* (mm)
۱۷	۱۰۷۵ ^a	۶/۱۰۲ ^a	۹۹/۹۳ ^b	۱/۰۸۳ ^a	۰/۰۰۶۳ ^b
۲۷	۵۰۱ ^b	۵/۳۱۲ ^b	۹۹/۹۳ ^b	۱/۴۶۱ ^a	۰/۰۰۸۵ ^a
۵۰	۱۰۹ ^c	۵/۶۵۲ ^b	۹۹/۹۹ ^a	۰/۲۵۳ ^b	۰/۰۰۱۳ ^c

* میانگین‌هایی که دارای حروف متفاوتند، در سطح ۵ درصد آزمون دانکن معنی دارند



شکل ۴- زمان لازم برای رسیدن به تثبیت کامل کروم شش‌ظرفیتی در دماهای مورد مطالعه

بحث و نتیجه‌گیری

فرایند تثبیت از لحظه ورود ماده حفاظتی به چوب شروع می‌شود و در ساعت‌های اولیه سرعت افزایش می‌یابد. مس قبل از احیای کروم به تثبیت می‌رسد، بنابراین، تعیین کروم شش‌ظرفیتی موجود در عصاره، بعنوان بهترین معرف میزان تثبیت شناخته شده است. واکنش تثبیت به‌صورت جذب کروم شش‌ظرفیتی توسط اجزای

چوب و احیای آن به کروم سه‌ظرفیتی دنبال می‌شود که در این بین، حرارت از جمله عوامل موثر بر تثبیت است.

کاهش غلظت کروم شش‌ظرفیتی با افزایش pH ناشی از خنثی‌سازی محیط اسیدی توسط چوب همراه بوده و عموماً نقطه اوج آن در تثبیت ۹۹ درصد بود. پس از افزایش pH و رسیدن به حداکثر مقدار، واکنش‌های تبدیل آغاز می‌شود.

در سرعت بخشیدن به فرایند تثبیت ماده حفاظتی سلکور دارد (۲ و ۱۲) و نمونه‌های سالم و باخته چوب راش در صورت اعمال شرایط حفاظتی یکسان تفاوت چندانی با هم ندارند. به نظر می‌رسد که تفاوت چشمگیر بین زمان‌ها از آثار افزایش دما بر تسریع کلیه واکنش‌ها از جمله واکنش احیای کروم شش‌ظرفیتی به کروم سه‌ظرفیتی ناشی می‌شود. بنابراین با توجه به افزایش نزولات جوئی در فصل زمستان و سرعت تثبیت بسیار آهسته طی این فصل، باید به اجزای فعال حفاظتی فرصت کافی جهت تثبیت داد یا از روش‌های تثبیت سریع استفاده کرد. بنابراین باید امکان استفاده از روش‌های تثبیت سریع در واحدهای اشباع فراهم شود، بخصوص در مناطق سردسیر، با برآورد اقتصادی تجهیزات لازم و گردش سریع‌تر سرمایه، تا حد امکان از مناسب‌ترین روش استفاده شود.

طی این واکنش‌ها، رسوبات قابل حل به غیرقابل حل تبدیل می‌شوند. مرحله رسوب‌گذاری تا رسیدن به ترکیبات غیرقابل حل نیاز به زمان دارد.

در نمونه‌های چوب سالم و چوب باخته، pH عصاره افزایش می‌یابد. در تمام موارد، یک نقطه کاهش ناگهانی در pH مشاهده می‌شود و اغلب پس از آن، مجدداً افزایش می‌یابد (۸۷).

افزایش مجدد pH در مرحله نهایی، بیانگر آن است که رسوبات مختلف برای شکل‌گیری، در جذب هرچه بیشتر یون‌های H^+ از محیط رقابت می‌کنند. زمانی که تثبیت به حد مطلوب رسید و کامل شد، pH چوب سالم مقادیری بیش از چوب باخته نشان داد که ممکن است ناشی از تغییر ساختار چوب حین باختگی باشد.

تثبیت کامل مواد حفاظتی حاوی کروم را زمانی می‌دانند که در آن، غلظت کروم شش‌ظرفیتی موجود در عصاره به صفر رسیده باشد یا به آن نزدیک شده باشد (۱۳). دما نقش موثری

منابع

- ۱- پارسا پزوه، داود، مهدی فائزی پور و حمیدرضا تقی‌یاره، ۱۳۷۵. حفاظت صنعتی چوب، ترجمه، انتشارات دانشگاه تهران، ۶۵۷ ص.
- 2- American Wood-Preserves Association, 1989. Standard, P5-89. Standard for water borne reservatives.
- 3-Anderson, D.G. 1990. The accelerated fixation of chromated copper preservative treated wood, Proc. of the American Wood preservers Assoc. Vol 86:129-151.
- 4-Avramidis, S. & J.N.R. Ruddick, 1996. CCA accelerated fixation by dielectric heating. Forest Prod. J.Vol 46(7/8):52-55.
- 5-Coopre, P.A. & Y.T.Ung, 1992. Accelerated fixation of CCA-treated Poles. Forest Prod.J.Vol 42 (9) 72-32.
- 6- Cooper, P.A. & Y.T. Ung, 1993. A Simple quantitative measure of CCA fixation. Forest prod.J.Vol 43 (5):19-21.

- 7- Dahlgren, S.E. 1972. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Rec. Brit Wood-preserv. Assoc. 109-128.
- 8-Dahlgren, S.E. 1974. Kinetics mechanism of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. IV. Conversion reactions during storage Holzforschung. Vol 28(2):58-67.
- 9-Evans, F.G. & B. Nossen, 1989. The variation of electrical resistance in the CCA-treated wood during the fixation. Doc. IRG/WP/3554.
- 10-Forsyth, P.G. 1999. Effect of temperature on CCA fixation, Forest Prod. J. 23-25.
- 11-Karimi, A.N. & M. Sheikholeslami, 2000. Fixation of celcure preservative (ACC) in sapwood and heartwood of Oak at three temperature, The Second International Conference, Wood-based Composite Materials. Moscow, Russia, October 24-27.
- 12-Mc Namara, W.S. 1989. CCA fixation experiment. Part 1, 20th Ann. Meet. Doc. IRG/WP/3504.7 pp.
- 13-Ostmyere, J.,G. Thomas, J.Elder & J.E. Winady, 1989. Spectroscopic analysis of southern Pine treated with chromated copper arsenate. II. Diffuse reflectance fourier transform infra red specterosecopy (DRIFT). J. of Wood Chemistry And Technology. Vol 9(9): 105-122.

An Investigation of Temperature Effect on Fixation of Celcure Preservative (ACC) in Beech (*Fagus orientalis*)

A. N. Karimi¹ M. Ghorbani Kukandeh²

Abstract

In this research, the fixation speed of 2% Celcure preservative(ACC) salt, under temperatures of 17, 27 and 50 °c, on intact and stained wood specimens of Beech was investigated. For this purpose, wood blocks of 5×5×7cm dimension were prepared and saturated with 2% ACC using full-cell process. The specimens were placed in three incubators of the above-mentioned temperatures. For measuring the percentage fixation through time, extracts of specimens were obtained, using hydraulic pressure of 69 Mpa. The pH of extractions was measured using Diphenyl Carbazid method and a spectrophotometer. Measurements were made continuously while the amount of 6-valency chromium present in the exctract being compared with the amount of chromium concentration in the primary solution. The percentage fixation was then calculated. The results indicated that a decrease in 6-valency chromium is accompanied with an increase in pH, this being due to absorption of positive hydrogen ion by 6-valency chromium to be reduced to 3-valency chromium as well as ion-exchange of active components with wood during the primary phase of fixation. Time necessary for reaching complete fixation in intact and stained wood in the fixation temperature conditions of 17, 27 and 50 °c were 1075, 501 and 109 hours respectively. In general, it was shown that temperature has an effective role in accelerating the fixation time, while in this process, intact and stained wood did not exhibit a significant statistical difference.

Keywords: Fixation, Celcure preservative (ACC), Beech (*Fagus orientalis*), Temperature, Diphenyl Carbazid, Spectrophotometer, Chromium

¹ - Asst. prof., Natural Resources Faculty of Tehran University

² - Senior expert, Wood and Paper Science and Technology