

تأثیر گونه بر مقدار دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب: نتایج حاصل از روش تبادل دوتریمی

اصغر طارمیان*

دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۴/۱۵

چکیده

در این تحقیق، مقدار دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل ($-OH$) چوب‌های راش، نوئل و کاج جنگلی با استفاده از روش اشباع با آب سنگین (D_2O) (تبادل دوتریمی) اندازه‌گیری شد. پس از اشباع نمونه‌ها با آب سنگین و خشک کردن آنها در آن خلأ، با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR)، دسترس پذیری نسبی (درصد گروه‌های هیدروکسیل در دسترس به کل گروه‌های هیدروکسیل چوب) با محاسبه سطح زیر پیک گروه‌های OH و OD به ترتیب در عدد موجی حدود 3500 cm^{-1} و 2500 cm^{-1} محاسبه شد. دسترس پذیری مطلق (میلی مول هیدروکسیل به ازای هر گرم چوب) با استفاده از دستگاه جذب بخار پویا در دمای زیاد (DVS-ET1) و از طریق اندازه‌گیری افزایش وزن نمونه بعد از اشباع با بخار آب سنگین در رطوبت نسبی ۹۵ درصد به علت تبادل دوتریمی محاسبه شد. نتایج نشان داد که دسترس پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل در چوب متأثر از گونه و مقدار مواد استخراجی آن نیست و بیش از نیمی از گروه‌های هیدروکسیل چوب می‌تواند در دسترس باشد. مقدار مطلق گروه‌های هیدروکسیل در دسترس در چوب نوئل بیشتر از چوب راش و در چوب آغاز نوئل کمتر از چوب پایان آن بود. همبستگی خطی ضعیف بین مقدار گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب و رطوبت تعادل آن حاکی از آن است که مقدار دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل تنها عامل کنترل‌کننده مقدار جذب رطوبت توسط چوب نیست.

واژگان کلیدی: آب سنگین، تبادل دوتریمی، چوب، دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل.

مقدمه

دسترس نیستند. پلیمر سلولز در میکروفیبریل‌ها در ماتریس پیچیده‌ای از لیگنین و همی سلولزها قرار گرفته است و قسمت داخلی میکروفیبریل‌های سلولزی به آب دسترسی ندارد [۱]. بررسی مقدار دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل در سلولز چوب برای تولید فراورده‌های سلولزی جدید مانند انواع فراورده سلولزی، سوخت‌های زیستی، نانوفیبریل‌ها و نانوکریستال‌ها که مستلزم اصلاح شیمیایی سلولز است، حائز اهمیت است [۱]. بررسی دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب از دیدگاه جذب رطوبت و واکنشیدگی چوب و حتی دوام طبیعی آن نیز مهم است [۲]. به همین دلیل، به تازگی تحقیقات متعددی برای اندازه‌گیری مقدار دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل در سلولز [۳]

یکی از گروه‌های عاملی مهم چوب، گروه‌های هیدروکسیل (OH) است. گروه‌های هیدروکسیل چوب را می‌توان در دو نوع الکلی یا فنولی طبقه‌بندی کرد. اغلب گروه‌های هیدروکسیل چوب از نوع الکلی هستند و در ساختار سلولز و همی سلولزها قرار دارند. برای اصلاح خواص چوب و عاملی کردن آن با استفاده از جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل آن با گروه‌های عاملی دیگر، دسترس پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب مهم است. با توجه به ساختمان شیمیایی چوب، بخش زیادی از گروه‌های هیدروکسیل آن در

* نویسنده مسئول، تلفن و دورنگار: ۰۲۶۳۲۲۴۹۳۱۱

حذف برخی منابع خطا در اندازه‌گیری دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل با روش اشباع با آب سنگین، دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل گونه‌های مختلف چوب با دقت بیشتری اندازه‌گیری شود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری

از چوب‌های راش (*Fagus sylvatica*)، نونل (*Picea abies*)، چوب‌برون و چوب‌درون کاج جنگلی (*Pinus sylvestris*) استفاده شد. برای اندازه‌گیری دسترس‌پذیری مطلق، چوب آغاز و چوب پایان نونل به‌طور جداگانه بررسی شد و برای اندازه‌گیری دسترس‌پذیری نسبی، نمونه‌های چوبی به ابعاد $15 \times 10 \times 3$ میلی متر (L×R×T) با استفاده از تیغ بریده شد. از آب سنگین (D_2O) خالص (Sigma-) (99.9 atom% D, Aldrich) برای اشباع نمونه‌ها استفاده شد.

اندازه‌گیری دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل

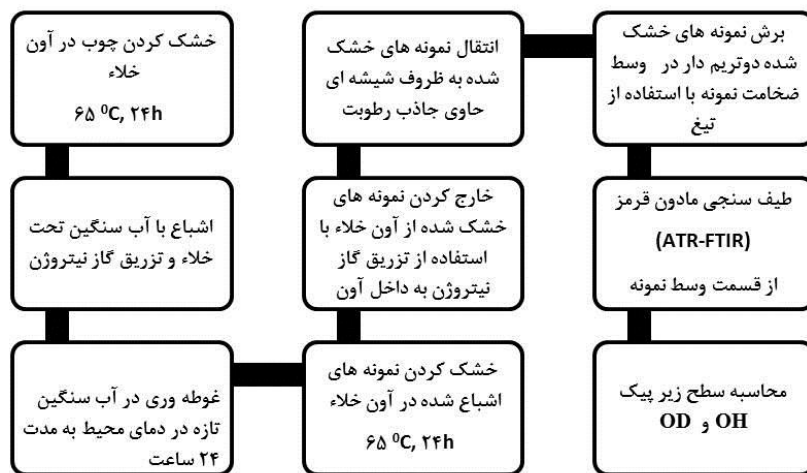
دسترس‌پذیری نسبی

برای اندازه‌گیری دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب یک فرایند ۹ مرحله‌ای اجرا شد (شکل ۱). پس از اشباع نمونه‌ها با آب سنگین تحت خلأ و خشک کردن آنها در آن خلأ، طیف‌سنجی مادون قرمز (ATR-FTIR) در دامنه عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ و با ۶۴ اسکن برای هر نمونه انجام گرفت. در اثر اشباع نمونه‌های چوب با آب سنگین، ایزوتوپ دوتریم (D) جایگزین ایزوتوپ H در گروه عاملی OH می‌شود. بر این اساس، با توجه به اینکه پیک OD در عدد موجی cm^{-1} ۲۵۰۰ با هیچ پیکی از ترکیبات چوب همپوشانی ندارد، با محاسبه سطح زیر پیک‌های OD و OH و با استفاده از رابطه ۱، دسترس‌پذیری نسبی محاسبه شد:

برای افزایش دقت در محاسبه سطح زیر پیک، نصف سطح هر پیک محاسبه شد.

[۴]، خمیرکاغذ [۱] و چوب [۵-۸] انجام گرفته است. تاکنون برای اندازه‌گیری مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب از روش‌های مختلف مانند استیلاسیون [۷]، طیف‌سنجی 1H NMR [۲]، تبادل دوتریمی در فاز بخار [۱]، [۴] و در فاز مایع با استفاده از FT-NIR [۵] استفاده شده است. همچنین با استفاده از اندازه‌گیری توزیع اندازه منافذ دیوار سلولی با روش‌های مختلف مانند سوانگاری جزء حل‌شده و روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) می‌توان مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل سلولز را تعیین کرد [۹]. روش اشباع چوب با آب سنگین (D_2O) و تبادل دوتریمی در فاز بخار و مایع از روش‌های جدید اندازه‌گیری مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب است. با استفاده از این روش، می‌توان دسترس‌پذیری نسبی (درصد گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب نسبت به کل گروه‌های هیدروکسیل موجود در آن) و دسترس‌پذیری مطلق (کل گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب برحسب میلی‌مول هیدروکسیل به‌ازای هر گرم چوب) را اندازه‌گیری کرد. بر این اساس و با جایگزینی ایزوتوپ هیدورژن معمولی (H) گروه OH چوب با ایزوتوپ دوتریم (D) آب سنگین، دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌گیری دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب پیچیده‌تر و مشکل‌تر از اندازه‌گیری دسترس‌پذیری مطلق آن است و هنوز روش استاندارد برای اندازه‌گیری دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب ارائه نشده است. در محدود تحقیقات گذشته [۵-۸]، به‌علت وجود برخی منابع خطای اندازه‌گیری مانند استفاده از دستگاه جذب و دفع دینامیکی بخار معمولی (DVS) به‌جای نوع دمای زیاد (DVS-ET)، روش خشک کردن نادرست بدون اعمال خلأ کامل، محاسبه کمی مقدار جذب پیک OD به‌جای محاسبه نسبت جذب دو پیک OD و OH و استفاده از پودر چوب به‌جای لایه‌های نازک آن، نتایج گزارش‌شده شاید از دقت کافی برخوردار نباشد. بنابراین در تحقیق حاضر سعی شد با

$$\text{نسبت دسترس پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل (OH)} = \frac{\text{سطح زیر پیک OD}}{\text{مجموع سطح زیر پیک های OD و OH}} \quad (1)$$



شکل ۱. مراحل اندازه‌گیری دسترس پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب با استفاده از روش اشباع با آب سنگین (تبادل دوتریمی)

ایزوتوپ‌های O، H، و D به ترتیب ۱۵/۹۹۹۴، ۱/۰۰۷۹۴ و ۲/۰۱۴۱۰۱۷۷۸ گرم در مول (g/mol) است؛ بنابراین تفاوت ایزوتوپ‌های H و D برابر با ۱/۰۰۶۱۶۱۷۷۸ گرم در مول است و در محاسبه تفاوت وزنی نمونه‌ها بعد از اشباع با بخار آب سنگین برای محاسبه دسترس پذیری مطلق لحاظ شد. پس از اندازه‌گیری دسترس پذیری مطلق، همبستگی بین دسترس پذیری مطلق نمونه‌ها و مقدار رطوبت تعادل آنها در اتاق کلیما بررسی شد.

طرح آماری

از طرح کاملاً تصادفی با هفت تکرار برای آزمون دسترس پذیری نسبی و سه تکرار برای آزمون دسترس پذیری مطلق استفاده شد. مقایسه میانگین داده‌ها با آزمون دانکن در سطح ۱ درصد انجام گرفت.

نتایج و بحث

دسترس پذیری نسبی

نتایج طیف‌سنجی ATR-FTIR نمونه‌های اشباع‌شده با آب سنگین در شکل ۲ ارائه شده است. پیک جذبی گروه‌های عاملی OH و OD به ترتیب در عدد موجی حدود cm^{-1}

دسترس پذیری مطلق

برای اندازه‌گیری دسترس پذیری مطلق گروه‌های هیدروکسیل، ۸-۶ میلی‌گرم نمونه چوبی به صورت لایه‌های بسیار نازک تهیه شد. از دستگاه ET DVS با امکان خشک کردن چوب در دمای زیاد برای پژوهش استفاده شد. اندازه‌گیری دسترس پذیری مطلق، براساس یک برنامه سه مرحله‌ای انجام گرفت: مرحله اول: خشک کردن اولیه نمونه‌ها به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد؛ مرحله دوم: اشباع با بخار آب سنگین در رطوبت نسبی ۹۵ درصد به مدت ۱۰ ساعت و مرحله سوم، خشک کردن نهایی نمونه‌های اشباع‌شده به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد. در نهایت، با استفاده از تفاوت وزنی نمونه قبل و بعد از اشباع با آب سنگین و با استفاده از معادله ۲ مقدار دسترس پذیری مطلق گروه‌های OH- محاسبه شد.

$$OH \text{ accessibility} (\text{mmol.g}^{-1}) = \frac{M_f - M_i}{1/0.0616178 \times M_i} \quad (2)$$

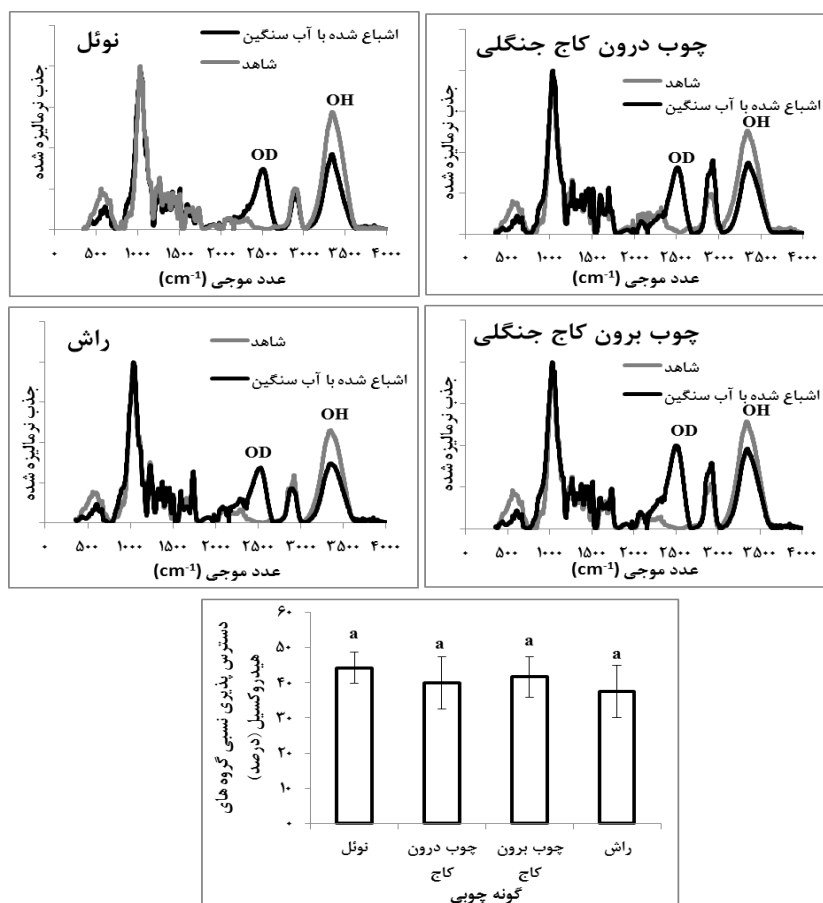
در این معادله، M_i : جرم خشک اولیه نمونه و M_f : جرم خشک نمونه بعد از اشباع با آب سنگین است. جرم

هیدروکسیل می‌انجامد. نتایج نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین دسترس‌پذیری نسبی گونه‌های مختلف چوبی وجود ندارد. میانگین دسترس‌پذیری نسبی برای گونه‌های راش، نوئل، چوب‌برون و چوب‌درون کاج به ترتیب برابر با ۳۷/۵، ۴۴/۳، ۴۱/۷ و ۳۹/۹ درصد بود؛ بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل چوب متأثر از گونه چوبی نیست. مقدار دسترس‌پذیری نسبی گزارش‌شده در این تحقیق برای گونه نوئل اندکی بیشتر از مقادیر گزارش‌شده برای این گونه در تحقیقات گذشته است. حداکثر دسترس‌پذیری نسبی در گونه‌های مورد بررسی در دامنه ۴۸/۹ تا ۵۲ درصد متغیر بود. حداکثر دسترس‌پذیری نسبی در گونه‌های راش، نوئل، چوب‌برون و چوب‌درون کاج به ترتیب ۴۹/۷، ۴۸/۹، ۵۱/۹ و ۵۲/۰۱ درصد به دست آمد. به عبارت دیگر، می‌توان گفت دست کم نیمی از گروه‌های هیدروکسیل موجود در چوب خارج از دسترس‌اند. با توجه به نبود تفاوت معنی‌دار در مقدار دسترس‌پذیری چوب‌برون و چوب‌درون کاج جنگلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب متأثر از مقدار مواد استخراجی آن نیست و مواد استخراجی نمی‌تواند مانعی برای کاهش دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل دیوار سلولی چوب باشد و به‌عنوان سپر دیوار سلولی عمل کند. نکته مهم دیگر تغییرات چشمگیر درون‌گونه‌ای دسترس‌پذیری نسبی است. برای مثال، دسترس‌پذیری در گونه راش در دامنه ۳۱ تا ۴۹/۸ درصد متغیر بود. این نوسانات شاید ناشی از تغییرات در نسبت چوب‌پایان به چوب‌آغاز در نمونه‌ها باشد. همچنین نمی‌توان از وقوع منابع خطای کنترل‌ناپذیر طی آزمایش غفلت کرد. اگرچه در تحقیق حاضر با تغییر برخی مشخصه‌های آزمایش و کاهش منابع خطا، نسبت به معدود تحقیقات گذشته [۵-۸] بر دقت آزمایش افزوده شده است، نمی‌توان از برخی منابع خطا چشم‌پوشی کرد.

۳۵۰۰ و ۲۵۰۰ مشاهده می‌شود. در نمونه‌های شاهد، پیک OD در طیف IR دیده نمی‌شود و همان‌طور که در این شکل می‌توان دید در عدد موجی 2500 cm^{-1} هیچ یک از ترکیبات شیمیایی چوب، پیک را نشان نمی‌دهند؛ بنابراین پیک مشاهده‌شده در این عدد موجی، فقط مربوط به حضور دوتریم در چوب اشباع‌شده با آب سنگین است. در طیف‌های ATR-FTIR پیک گروه‌های OH در دامنه عدد موجی $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه‌های هیدروکسیل چوب است، ولی به‌علت احتمال جذب سطحی جزئی رطوبت از محیط توسط چوب طی طیف‌سنجی، بخش کوچکی از این پیک می‌تواند ناشی از حضور رطوبت (آب پیوندی) در دیوار سلول‌ها باشد. مقدار کاهش پیک گروه‌های OH به‌طور تقریبی متناسب با افزایش OD بود و تفاوت جزئی به‌ویژه در چوب‌برون کاج جنگلی ممکن است ناشی از جذب سطحی رطوبت طی طیف‌سنجی باشد. این مسئله موجب می‌شود دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل کمتر برآورد شود. البته باید به این نکته توجه داشت که فقط مقایسه کمی دو پیک OH قبل و بعد از اشباع با آب سنگین چندان دقیق نیست، زیرا اساساً با این روش نمی‌توان در مورد کمیت و شدت پیک‌ها با اطمینان اظهار نظر کرد و بلندی پیک‌ها متأثر از عوامل مختلف مانند مقدار فشار وارد بر کریستال دستگاه است، ولی اظهار نظر در مورد مقدار نسبت دو پیک در یک طیف پس از نرمال کردن داده‌ها، قابل قبول است. به هر حال، آنچه برای محاسبه مقدار دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل مهم است، نسبت سطح زیر دو پیک OH و OD است و این نسبت متأثر از فشار وارد بر کریستال دستگاه ATR-FTIR نیست. پروتون دار شدن چوب دوتریم‌دار به‌علت جذب بخار آب از هوای محیط و تبدیل گروه‌های عاملی OD به OH بسیار سریع اتفاق می‌افتد و به کاهش سطح زیر پیک OD و در نتیجه برآورد کمتر دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های

کسری از ثانیه در معرض هوا قرار گیرد، گروه‌های OH موجود در هوا به سرعت جایگزین گروه‌های OD موجود در چوب شده و اندازه‌گیری دسترس پذیری نسبی، سبب گزارش کمتر مقدار دسترس پذیری خواهد شد.

بروز خطا طی تهیه آن خلأ با گاز نیتروژن و خروج نمونه‌های خشک‌شده دوتریم‌دار از آن و نیز جذب رطوبت توسط نمونه طی طیف‌سنجی مادون قرمز از مهم‌ترین منابع خطا محسوب می‌شوند. به عبارت دیگر، چنانچه نمونه چوب دوتریم‌دار خشک‌شده حتی برای



شکل ۲. طیف ATR-FTIR گونه‌های چوبی بعد از تبادل دوتریمی (شکل‌های بالا) و دسترس پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل در آنها (شکل پایین)

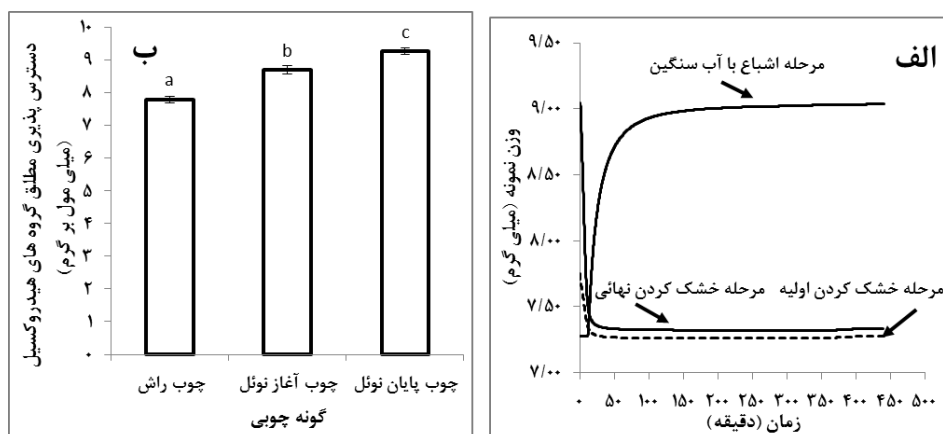
بیشتر در دسترس‌اند. نتایج نشان داد که دسترس‌پذیری مطلق در چوب راش کمتر از چوب نوئل و در چوب آغاز نوئل کمتر از چوب پایان آن است و این تفاوت‌ها از نظر آماری در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی‌دار بود (شکل ۳-ب). دسترس‌پذیری مطلق در چوب راش (۷/۸ میلی‌مول بر گرم) به‌طور میانگین ۱۵/۳ درصد کمتر از چوب نوئل بود. تفاوت در مقدار کل گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب راش و نوئل شاید از تفاوت در نوع

دسترسی پذیری مطلق

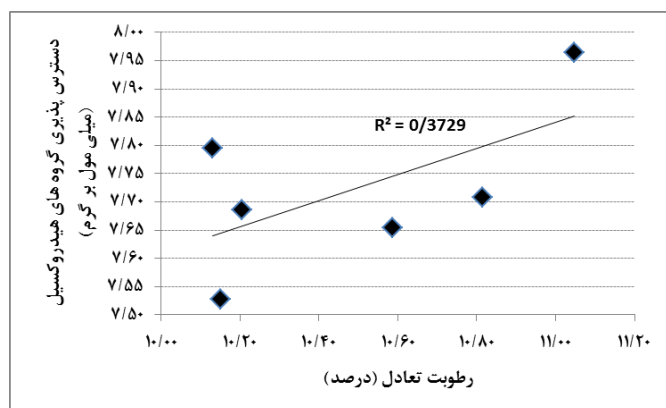
در شکل ۳-الف منحنی‌های ET DVS چوب راش برای نمونه ارائه شده است. همان‌طور که در این شکل می‌توان دید، وزن خشک نهایی نمونه در مرحله نهایی خشک کردن اندکی بیشتر از مقدار آن در مرحله اولیه است. این مسئله حاکی از جایگزینی گروه‌های OH چوب با گروه‌های OD آب سنگین است. هر چه این تفاوت وزنی بیشتر باشد بدین معناست که گروه‌های هیدروکسیل چوب

و مقدار گلوکورونوآرابینوزایلان در چوب آغاز بیشتر از چوب پایان است [۱۰]. برخلاف انتظار، بین رطوبت تعادل و مقدار گروه‌های هیدروکسیل در دسترس همبستگی خطی ضعیفی مشاهده شد (شکل ۴). بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مقدار گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب تنها عامل کنترل‌کننده رفتار رطوبت‌پذیری چوب نیست و علاوه بر آن، عوامل ناشناخته دیگری نیز در کنترل رطوبت تعادل چوب مؤثرند. نتایج تحقیقات گذشته نیز حاکی از آن است که کاهش مقدار گروه‌های هیدروکسیل در دسترس چوب اصلاح‌حرارتی شده تنها عامل کاهش مقدار جذب رطوبت در این نوع چوب اصلاح‌شده نیست [۹].

پلی‌ساکاریدهای موجود در چوب‌های پهن‌برگ و سوزنی‌برگ ناشی می‌شود. دسترس‌پذیری چوب پایان نوئل ۶/۹ درصد بیشتر از دسترس‌پذیری چوب آغاز آن بود. به عبارت دیگر، برای اصلاح چوب نوئل، در چوب، گروه‌های هیدروکسیل بیشتری برای واکنش با گروه‌های عاملی مورد نظر در دسترس است. تفاوت مقدار دسترس‌پذیری مطلق گروه‌های هیدروکسیل در چوب آغاز و چوب پایان، از تفاوت مقدار پلی‌ساکاریدهای دیوار سلولی در این دو نوع بافت چوب ناشی می‌شود [۱۰]. هرچند در مقدار سلولز چوب آغاز و چوب پایان گونه نوئل تفاوت چندانی وجود ندارد، مقدار گلاکتوگلوکومانان در چوب پایان آن بیشتر از چوب آغاز



شکل ۳. الف) منحنی‌های ET DVS چوب راش طی اشباع با بخار آب سنگین و مراحل خشک کردن؛ ب) دسترس‌پذیری مطلق گروه‌های هیدروکسیل چوب راش در مقایسه با چوب آغاز و چوب پایان نوئل



شکل ۴. همبستگی بین رطوبت تعادل و دسترس‌پذیری مطلق گروه‌های هیدروکسیل در چوب راش

نتیجه گیری

اندازه‌گیری دسترس‌پذیری نسبی گروه‌های هیدروکسیل چوب با استفاده از روش اشباع با آب سنگین (تبادل دوتریمی) و جایگزینی گروه‌های OH- با گروه‌های OD- و مطالعات ATR-FTIR نشان داد که مقدار دسترس‌پذیری نسبی در چوب متأثر از گونه و ترکیبات شیمیایی دیوار سلولی آن نیست. نتایج نشان داد که بیش از نیمی از گروه‌های هیدروکسیل چوب می‌تواند در دسترس باشد. برخلاف اندازه‌گیری دقیق و بدون خطای دسترس‌پذیری مطلق با استفاده از دستگاه ET DVS، وجود تغییرات زیاد درون‌گونه‌ای در مقدار دسترس‌پذیری نسبی تحت شرایط مشابه آزمایشگاهی حاکی از وجود منابع خطای اندازه‌گیری است. همان‌طور که پیشتر نیز تأکید شد، مهم‌ترین منابع خطای آزمایش، قرار گرفتن نمونه‌های دوتریم‌دار خشک‌شده در معرض هوا و جایگزینی مجدد و سریع گروه‌های OD- چوب دوتریم‌دار با گروه‌های OH- موجود در هواست. یکی از یافته‌های مهم تحقیق حاضر این بود که مقدار جذب

رطوبت توسط چوب تنها به مقدار گروه‌های هیدروکسیل در دسترس آن وابسته نیست و عوامل دیگری نیز در این ویژگی فیزیکی چوب دخالت دارند. در مجموع نتایج این تحقیق نشان داد که مقدار دسترس‌پذیری مطلق چوب متأثر از گونه و ترکیبات شیمیایی دیوار سلولی آن است. بنابراین، برای دستیابی به عملیات اصلاح شیمیایی موفق و تولید چوب عاملی که گروه‌های عاملی جدیدی جایگزین گروه‌های هیدروکسیل چوب می‌شوند، انتخاب نوع گونه چوبی و محل نمونه‌برداری می‌تواند مهم باشد.

سپاسگزاری

گزارش ارائه‌شده در این مقاله بخشی از پروژه فرصت مطالعاتی نویسنده در دانشگاه ETH زوریخ سوئیس بود. از دکتر اینگو برگت مدیر گروه علوم مواد چوبی دانشگاه ETH، دکتر امیل آنگلوند تیبرینگ و گروه نانوسولوز EMPA برای حمایت‌ها و کمک‌های صمیمانه آنها در اجرای این پروژه تحقیقاتی بی‌نهایت سپاسگزارم.

References

- [1]. Pönni, R., Galvis, L., and Vuorinen, T. (2014). Changes in accessibility of cellulose during kraft pulping of wood in deuterium oxide. *Carbohydrate Polymers*, 101: 792-797.
- [2]. Phuong, L.X., Takayama, M., Shida, S., Matsumoto, Y., and Aoyagi, T. (2007). Determination of the accessible hydroxyl groups in heat treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and ²H NMR spectroscopy. *Holzforchung*, 61(5): 488-491.
- [3]. Rautkari, L., Hill, C.A.S., Curling, S., Jalaludin, Z., and Ormondroyd, G. (2013). What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? *Journal of Material Science*, 48: 6352-6356.
- [4]. Lee, K.Y., Quero, F., Blaker, J.J., Hill, C.A.S., Eichhorn, S.J., and Bismarck, A. (2011). Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids. *Cellulose*, 18: 595-605.
- [5]. Fackler, K., and Schwanniner, M. (2011). Accessibility of hydroxyl groups of brown-rot degraded spruce wood to heavy water. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 19(5): 359-368.
- [6]. Altaner, C., Apperley, D.C., and Jarvis, M.C. (2006). Spatial relationships between polymers in sitka spruce: proton spin-diffusion studies. *Holzforchung*, 60(6): 665-673.
- [7]. Tjeerdsma, B.F., and Militz, A. (2005). Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63(2): 102-111.
- [8]. Suchy, M., Virtanen, J., Kontturi, E., and Vuorinen, T. (2010). Impact of drying on wood ultrastructure observed by deuterium exchange and photoacoustic FT-IR spectroscopy. *Biomacromolecules*, 11(2): 515-520.
- [9]. Pönni, R., Rautkari, L., Hill, C.A.S., and Vuorinen, T. (2014). Accessibility of hydroxyl groups in birch kraft pulps quantified by deuterium exchange in D₂O vapor. *Cellulose*, 21(3): 1217-1226.
- [10]. Rowell, R.M. (2012). *Handbook of wood chemistry and wood composite*, CRC Press, USA.

Effect of species on the hydroxyl accessibility of wood: results obtained by deuterium exchange

A. Tarmian^{*}; Associate professor, Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

(Received: 11 January 2016, Accepted: 5 July 2016)

ABSTRACT

In this research, the hydroxyl (OH) accessibility in the beech, spruce and pine wood was measured by impregnation of the wood specimens with heavy water (D₂O) (deuterium exchange). After impregnation of wood specimens with heavy water and drying in a vacuum oven, the relative hydroxyl accessibility (% accessible hydroxyl groups) was determined with ATR-FTIR spectrometry by calculation of the integrated peaks for the OH and OD stretching vibrations at wavenumbers of 3500 and 2500 cm⁻¹, respectively. The absolute accessibility (mmol hydroxyls/g wood) was determined using an advanced dynamic vapour sorption equipment, (DVS-ET1) by measuring the increased dry mass of the sample due to deuteration after conditioning with heavy water at 95% RH. The results showed that the relative accessibility was not affected by the wood species and its extractive content and more than half of the hydroxyl groups could be accessible. The absolute accessibility in spruce was higher than that in beech. For spruce wood, the earlywood had less accessible hydroxyl groups than the latewood. The poor linear correlation between the hydroxyl accessibility and equilibrium moisture content (EMC) confirmed that the moisture absorption by wood was not controlled exclusively by the hydroxyl accessibility.

Keywords: Heavy water, Deuterium exchange, Wood, Hydroxyl accessibility.

^{*} Email: tarmian@ut.ac.ir, Tel: +982632249311