
SERİ		CİLT		SAYI		
SERIES		VOLUME		NUMBER		
SERIE	A	BAND	52	HEFT	2	2002
SÉRIE		TOME		FASCICULE		

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ

DERGİSİ

REVIEW OF THE FACULTY OF FORESTRY,
UNIVERSITY OF ISTANBUL

ZEITSCHRIFT DER FORSTLICHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT ISTANBUL

REVUE DE LA FACULTÉ FORESTIÈRE
DE L'UNIVERSITÉ D'ISTANBUL



NaClO₂ DELİGNİFİKASYONUNDA SICAKLIK DEĞİŞİMLERİNİN ETKİSİ

Doç. Dr. Mualla BALABAN¹⁾

Kısa Özet

Seçilen bir yapraklı ve bir iğne yapraklı ağaç odunu, delignifikasyon sırasında sıcaklıktaki küçük değişimlerin etkisini görebilmek için standart kabul edilen 70°C'den biraz farklı sıcaklıklarda NaClO₂ çözeltisi ile delignifiye edilmiş, elde edilen holoselülozlarda çözünür lignin, kalıntı lignin, karboksil grubu, alfa selüloz ve pentozan tayinleri yapılmıştır. Analizler sonucu artan sıcaklığa bağlı olarak holoselüloz, alfa-selüloz, holoselülozlardaki çözünür ve kalıntı lignin yüzdeleri azalırken, holoselülozlardaki karboksil miktarının arttığı görülmüştür. Pentozan miktarı, farklı sıcaklıklarda elde edilmiş meşe holoselülozlarında ancak laboratuvar hataları sınırında bir değişim gösterirken, göknar holoselülozlarında hissedilir bir azalma göstermiştir. Farklı sıcaklıktaki holoselüloz örnekleri kullanılarak yapılan bilanço analizi değerleri, iğne yapraklı ağaçlar için yaklaşık %98-99 olarak belirlenirken, araştırmada kullanılan yapraklı ağaç olan meşe türü için bu değerlerin %97'lerde kalması, özellikle meşe gibi yüksek oranda tanen içeren türlerde çözücü ekstraksiyonu ile giderilememiş tanenin delignifikasyon sırasında ortamdaki uzaklaşarak verimi olumsuz etkilemesi şeklinde yorumlanmıştır.

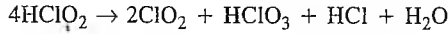
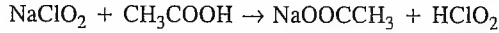
1. GİRİŞ

Holoselüloz tanımı ile odundaki tüm polisakaritler (selüloz ve polyozlar) anlatılmaktadır. Bu terim ilk defa RITTER ve KURTH tarafından 1933 yılında, odundan lignin uzaklaştırıldıktan sonra geri kalan kalıntıyı ifade etmek için kullanılmıştır. Odundan holoselüloz elde edilmesi delignifikasyon işlemi ile gerçekleşmektedir. Holoselüloz tayini, hem kimyasal olarak

¹⁾ İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı

odunun bileşimini tanımlamada hem de özellikle selüloz hamuru üretiminde odundaki polisakkarit yüzdesini kabaca belirlemede önemli görülmektedir.

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarını birçok yöntemle delignifiye etmek mümkündür. Klorlama yöntemi, asit klorit yöntemi, perasetik asit yöntemi en bilinenleridir. Bunların arasında asitlendirilmiş NaClO_2 ile delignifikasyon laboratuvarında en fazla kullanılmaktadır (WISE/MURPHY 1946). Yöntemde, sodyum klorit ortamdaki asit ile reaksiyona girerek asıl ürün olarak klor dioksit ve yan ürün olarak klorat ve klorür iyonları oluşturmaktadır:



Delignifikasyon sırasında odundaki lignin bu reaktiflerin etkisiyle parçalanma, oksidasyon ve süstitüsyon reaksiyonlarına uğrayarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. İdeal bir delignifikasyonda polisakkaritler üzerine herhangi bir etki olmaksızın, odundaki lignin tamamen uzaklaştırılmış olmalıdır.

Bu özellikleri sağlayacak bir delignifikasyonu günümüzde sağlamak çok güçtür. WEGENER (1975) ladin odunu ile yaptığı çalışmada 50°C sıcaklık ve 25 saat süren delignifikasyon koşullarının bu türün odun polisakkaritleri için en koruyucu koşullar olduğunu belirlemiştir. UÇAR (1977) kayın odunu ile ilgili yaptığı çalışmada 30°C sıcaklık ve 4 gün süren delignifikasyonun en iyi sonuçlar verdiğini saptamıştır. Genellikle $70\text{-}80^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yapılan bir delignifikasyon sonrası elde edilen holoselülozda, odun türüne ve delignifikasyon koşullarına bağlı olarak az miktarda kalıntı lignin bulunmakta ve polisakkarit kaybı kaçınılmaz olmaktadır. Ligninin yapısı delignifikasyon işlemi sırasında önemli ölçüde değişikliğe uğradığı için holoselülozda lignin belirlemede kalıntı lignin ile birlikte çözünür lignini de belirlemek zorunlu hale gelir. Ayrıca delignifikasyon sırasında selüloz ve polyozlardaki fonksiyonel gruplarda oksidatif değişim ve polisakkarit zincirlerinde parçalanmalar ortaya çıkmaktadır. Genellikle oksidatif ortamlarda aldehit uç grupları ve hidroksil grupları yükseltgenerek karbonil veya karboksil grubuna dönüşürler (FENGEL/WEGENER 1984).

Literatürde delignifikasyon sıcaklığının $70\text{-}80^\circ\text{C}$ arasında olması gerektiği bildirilmekte birlikte önerilen sıcaklık 70°C ' dir (WISE/MURPHY 1946). 70°C , odundan holoselüloz elde edilmesinde en çok kullanılan, standart olarak kabul edilmiş sıcaklık olmuştur.

Bu çalışmada iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının delignifikasyonu sırasında sıcaklıktaki küçük değişimlerin, holoselüloz verimi ve bileşimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Sıcaklıktaki değişimler çok hassas olmayan su banyosu termostatlarından veya literatürde NaClO_2 delignifikasyon sıcaklığı $70\text{-}80^\circ\text{C}$ arasında verildiği için bu aralıkta herhangi bir noktanın seçiminden kaynaklanabilir. Delignifikasyon sırasında farklı sıcaklıkların etkisini göstermek için elde edilen holoselülozlarda klason lignini, asitte çözünür lignin, alfa-selüloz, pentozan ve karboksil tayini analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar kullanılarak bilanço analizleri yapılmış ve delignifikasyon sıcaklığına bağlı olarak olası kayıplar incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Araştırmada yapraklı ağaç olarak kullanılan meşe [*Quercus petraea* (Matuschka) Liebl.] odun örneği bu türün doğal yetiştiği Belgrad Ormanından, iğne yapraklı ağaç olarak kullanılan göknar (*Abies bornmuelleriana* Mattf.) örneği ise Bolu'dan alınmıştır. Yetiştirme ortamlarında

seçilen ağaçlardan dipten başlayarak tepeye doğru 2m ara ile 10-15 cm kalınlığında diskler şeklinde örnekler alınmıştır. Alınan örneklerde yaş tespiti yapılmıştır (meşe 155, göknar 87). Meşe odununda öz ve diri odun ayrımı yapılmamıştır.

Ağaçlardan alınan diskler kendi içinde parçalanmış ve ağacı en iyi şekilde temsil edecek sayıda parçalar seçilmiş ve birbirleriyle karıştırıldıktan sonra yongalanmış, TAPPI Standart T 257 cm 85'de verilen yonteme göre öğütülüp elenerek kimyasal işleme hazır hale getirilmiştir.

Odundaki ekstraktif maddeyi uzaklaştırmak için odun unları önce alkol-benzen (1:2 v/v) ardından alkol ile sokslet aygıtında ekstrakte edilmiştir (TAPPI T 264 om-88).

Odun örneklerinde holoselüloz tayini asitlendirilmiş sodyum klorit yöntemine göre yapılmıştır (WISE/MURPHY 1946). Ekstraksız meşe odun unu üzerine 1 g tam kuru oduna 1.90 g aktif klor düşecek şekilde hesaplanan NaClO₂ çözeltisi ve ortamın pH'sını 4 civarında tutmak için asetik ilavesi ile 5 saat delignifiye edilmiştir. Delignifikasyon sıcaklıkları 70.0°C sıcaklığın %5 ve %10 altı ve üstü olacak şekilde 63.0°C, 66.5°C, 70.0°C, 73.5°C ve 77.0°C olarak seçilmiştir. Bu sıcaklıklar hassas bir elektronik termostat yardımıyla $\pm 0.1^\circ\text{C}$ içinde tutulmuştur. Göknar odunu için eklenen NaClO₂ çözeltisi miktarı 1g oduna 2.37 g aktif klor olacak şekilde hesaplanmıştır.

Alfa selüloz tayini için holoselüloz örnekleri,

1. basamakta %5 KOH çözeltisiyle 2 saat,
2. basamakta %24'lük KOH çözeltisiyle 2 saat olmak üzere

N₂ atmosferinde $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki su banyosunda ekstrakte edilmiştir. Süre sonunda elde edilen örnek porozitesi 2 olan krozeden süzölmüş ve alfa selüloz verimi hesaplanmıştır.

Pentozan tayininde, odundaki beş karbonlu polisakkarit yapı taşlarını (ksiloz, arabinoz) hidrolizle furfurala dönüştürerek belirleme yolu izlenmiştir. 3.2 mol/L konsantrasyonundaki HBr asidi ile yaklaşık 1 g olarak tartılan holoselüloz örnekleri hidrolize edilmiş ve ortamda oluşan furfural destillenmiştir. Furfural miktarı spektroskopik olarak (Shimadzu UV-1601 Spectrophotometer) belirlenmiştir (BROWNING 1967; JAYME/BUTTEL 1968).

Kalıntı lignin tayini TAPPI T 222 om-83'e göre gerçekleştirilmiştir. Holoselüloz örnekleri %72'lik H₂SO₄ çözeltisi ile hidrolize edilmiş ve kalıntı lignin miktarı belirlenmiştir. Çözünür lignin analizi ise TAPPI UM 250'ye göre yapılmıştır. Yine holoselüloz örnekleri %72'lik H₂SO₄ ile hidroliz edilmiş ve çözünür lignin spektroskopik olarak 205 nm de absorbanşı ölçülerek belirlenmiştir (DENCE 1992).

Karboksil miktarı metilen mavisi yöntemine göre belirlenmiştir (PHILIPP/REHDE/LANG 1965). Holoselüloz örnekleri belli konsantrasyondaki tamponlanmış metilen mavisi çözeltisi içinde 2 saat çalkalanmıştır. Süzölen örneklerin 620 nm de absorbanşı ölçülmüş ve standart eğri yardımı ile örneklerdeki karboksil miktarı hesaplanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Meşe ve göknar odunlarının seçilen sıcaklıklardaki holoselüloz ve alfa selüloz verimleri Tablo 1 de verilmektedir. Her iki türde de delignifikasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak holoselüloz verimleri azalmaktadır. Benzer şekilde alfa selüloz verimleri de azalmıştır. Sıcaklık artışı ile verim azalması lignin ve polisakkaritler açısından 2 şekilde açıklanabilir.

1. Düşük sıcaklıklarda holoselülozdaki kalıntı ligninin fazla olması verimi artırmakta, yüksek sıcaklıkta ise daha etkin bir lignin uzaklaştırma nedeniyle verim azalmaktadır.
2. Yüksek sıcaklıkta polisakaritler daha fazla parçalanmakta ve ortamdan uzaklaşmaları sonucu verim azalmaktadır.

Standart delignifikasyon sıcaklığından %5'lik artış veya azalış sonucu meşe ve göknar holoselüloz verimleri yaklaşık ± 2 oranında değişirken, sıcaklıkta %10'luk bir değişim meşe holoselüloz verimini yaklaşık ± 4 , göknar holoselülozunu ise yaklaşık $\pm 5-6$ oranında etkilemiştir.

Meşe alfa selüloz verimleri sıcaklığa bağlı olarak yaklaşık ± 1 oranında değişim gösterirken göknar alfa selülozlarında bu oran yaklaşık ± 5 gibi oldukça yüksek değerdedir. Yapraklı ağaç olan meşe odununda polyoz olarak ksilanlar büyük bir yüzdeyi oluşturmakta ve bu polyozlar seyreltik alkali ekstraksiyonu ile holoselülozdan hatta bazıları odundan bile kolaylıkla uzaklaştırılabilmektedir. Meşe holoselülozundaki ksilanların %5'lik KOH çözeltisi ile ekstraksiyonu sırasında yaklaşık %90'ın kolaylıkla uzaklaştığı belirlenmiştir (BALABAN/UÇAR 1999). Öte yandan iğne yapraklı ağaç olan göknar türünde ise polyoz olarak özellikle mannanlar büyük oranda bulunurken, ksilanlar yaklaşık %7-8 gibi bir oranda kalmaktadır. Mannanların etkin bir şekilde uzaklaştırılması ancak etkin bir delignifikasyon sonrası uygulanan kuvvetli bir alkali ekstraksiyonu ile mümkündür. Buna bağlı olarak daha etkin delignifikasyonlarla (daha yüksek sıcaklıklarda) elde edilen göknar holoselülozlarından alkali ekstraksiyonları daha fazla polyozların çözünmesini sağlamıştır.

Tablo 1: Meşe ve Göknar Odunlarının Farklı Delignifikasyon Sıcaklıklarındaki Holoselüloz ve Alfa Selüloz Verimleri (Ekstrakte Edilmiş Fırın Kurusu Oduna Oranla)
Table 1: The Yields of Holocellulose and Alpha-Cellulose Obtained at Different Delignification Temperatures From Oak and Fir Wood (Based On Oven-dry Extracted Wood)

Sıcaklık (°C) Temperature (°C)	63.0	66.5	70.0	73.5	77.0
Meşe					
Oak					
Holoselüloz verimi (%) Holocellulose yield (%)	86.38	84.61	82.28	80.05	78.67
Alfa selüloz verimi (%) Alpha-cellulose yield (%)	41.16	-	39.65	-	38.51
Göknar					
Fir					
Holoselüloz verimi (%) Holocellulose yield (%)	88.51	85.37	83.19	79.83	76.98
Alfa selüloz verimi (%) Alpha-cellulose yield (%)	62.78	-	57.7	-	52.42

63°C sıcaklıktaki yüksek holoselüloz verimleri, ligninin etkin bir şekilde uzaklaştırılmaması olduğunu ve hala büyük oranda holoselüloz da bulunduğunu göstermektedir.

Tablo 2 de meşe holoselülozlarının kimyasal analiz sonuçları verilmektedir. Buna göre meşe holoselülozlarında oldukça önemli miktarda hem kalıntı hem de çözünür lignin bulunmaktadır.

Tablo 2: Meşe Odun ve Holoselülozlarında Kimyasal Analiz Sonuçları (Ekstrakte Edilmiş FK Odun)

Table 2: Chemical Analysis of Oak-Wood and -Holocelluloses (Based On Oven-dry Wood)

Örnek Sample	Kalıntı Lignin (%) Klason Lignin	Çözünür Lignin (%) Acid-soluble Lignin	Karboksil mmol/100g sel Carboxyl	Pentozan (%) Pentosan
Odun Wood	24.19	3.55	-	20.35
63°C Holosel.	7.74	9.03	34.74	20.55
66.5°C Holosel.	6.44	8.99	35.85	20.66
70°C Holosel.	5.27	8.1	36.2	20.84
73.5°C Holosel.	4.28	7.55	40.6	20.47
77°C Holosel.	3.28	7.29	40.79	20.62

Sıcaklık artışına paralel olarak holoselülozlardaki kalıntı ve çözünür lignin miktarları azalmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki bir delignifikasyonda lignin, sodyum klorit çözeltisi ile daha fazla etkileşerek ortamdan uzaklaşmaktadır.

Ayrıca selüloz ve polyozlardaki karbonil ve hidroksil gruplarının oksidatif dönüşümünü belirlemek için yapılan karboksil grubu tayininde, sıcaklık artışı ile karboksil miktarının arttığı görülmektedir. Ağartılmamış kraft selülozuna (7-8 mmol/100g sel) kıyasla, meşe ve göknar holoselülozlarındaki karboksil miktarının oldukça yüksek değerler olduğu görülmektedir. Buradan, sodyum klorit delignifikasyonu sırasında polisakkaritlerin etkin bir şekilde oksidasyon ve bozunmalara uğradığı söylenebilir. Delignifikasyonun yaptığı kuvvetli etki yanı sıra, sıcaklık artışı da karboksil miktarını az da olsa artırmıştır. Delignifikasyon sıcaklığının artış veya azalışının holoselüloz örneklerindeki pentozan miktarını ne derece etkilediğini belirlemek için yapılan pentozan tayinleri bu ağaç türü için yaklaşık aynı değerlerde bulunmuştur. Bu değerler ancak laboratuvar hataları düzeyinde küçük farklar göstermekte ve sıcaklıktaki %5 ve %10 artış veya azalıştan meşe odunundaki pentozanların hemen hemen hiç etkilenmediği anlaşılmaktadır.

Göknar odunu ve holoselülozlarının kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 3'de verilmektedir. Meşe odununa benzer şekilde göknar holoselülozlarında da delignifikasyon sıcaklığına bağlı olarak kalıntı ve çözünür lignin miktarları azalmaktadır. Başlangıçtaki lignin miktarı göknar odununda daha fazla olmasına rağmen, bu türün holoselülozlarındaki azalma meşe örneklerine göre daha fazla olmuştur. İğne yapraklı ağaç odunu için daha fazla sodyum klorit kullanılmış olmasıyla yapraklı ağaç koşullarına göre, ligninin daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmış olduğu anlaşılmaktadır.

Öte yandan karboksil miktarı sıcaklık artışına bağlı olarak bir artış göstermekle birlikte göknar holoselülozlarındaki karboksil miktarı meşe holoselülozlarındakine kıyasla daha fazla bulunmuştur. Göknar odunu delignifikasyonun da kullanılan fazla sodyum klorit, lignini daha

etkin bir şekilde çözerken, polisakaritleri de daha yüksek oranda oksidasyona uğratmıştır. Pentozan miktarı ise meşe holoselülozünün aksine delignifikasyon sıcaklığına bağlı olarak hissedilir bir azalma göstermiştir.

Tablo 3: Gökmar Odun ve Holoselülozlarında Kimyasal Analiz Sonuçları (Ekstrakte Edilmiş FK Odun)

Table 3: Chemical Analysis of Fir-Wood and -Holocelluloses (Based On Oven-dry Wood)

Örnek Sample	Kalıntı Lignin (%) Klason Lignin	Çözünür Lignin (%) Acid-soluble Lignin	Karboksil Miktarı mmol/100g sel Carbox. content	Pentozan (%) Pentosan
Odun wood	28.51	0.25	-	8.12
63°C Holosel.	10.87	6.50	47.41	7.43
66.5°C Holosel.	8.30	6.30	47.86	-
70°C Holosel.	6.70	6.22	47.97	7.40
73.5°C Holosel.	4.76	5.81	48.31	-
77°C Holosel.	3.59	5.20	48.52	7.29

Meşe ve gökmar odunlarının farklı sıcaklıklardaki holoselüloz verimleri ve bu örneklerdeki kalıntı ve çözünür lignin değerleri kullanılarak hazırlanan bilanço analizleri Tablo 4'de verilmektedir. Her iki türün 63°C'deki holoselüloz örnekleri başlangıçtaki ligninin yaklaşık %60'ını içermektedir. Standart koşullarda uygulanan 70°C sıcaklıktaki bir delignifikasyonda meşe holoselülozunda ligninin yaklaşık %48'i, gökmar holoselülozunda ise yaklaşık %45'i kalmaktadır. 77°C sıcaklıkta ise uzaklaştırılan toplam lignin miktarı meşe odununda %62 iken gökmar odununda %70 olarak hesaplanmıştır. Buradan delignifikasyon sıcaklığının artışına paralel olarak odundaki ligninin daha etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı, gökmar holoselülozundaki düşük lignin miktarının ise delignifikasyon koşullarından kaynaklandığı söylenebilir.

Tablo 4 incelendiğinde %96-97 gibi değerlerle meşe holoselülozlarında bilanço analiz sonuçlarının gökmar odunlarından biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Öte yandan gökmar odunu delignifikasyonu sırasında belirlenen pentozan kayıpları durumun aksi olması beklentisini yaratmaktadır. İlk bakışta çelişkili gibi görünen bu durum, büyük olasılıkla meşe odununda bulunan tanenlerden kaynaklanmaktadır. Ekstraktif maddeleri uzaklaştırmak için uygulanan alkol-benzen ve alkol ekstraksiyonlarının odundaki taneni tümüyle gidermeye yeterli olmadığı anlaşılmaktadır. Bir başka çalışmada tanen miktarı düşük olan *Quercus rubra* öz ve diri odununda bilanço analizleri %99 olarak bulunmuştur (BALABAN 2000). Yine yüksek tanen içerikli *Quercus vulcanica* öz ve diri odunlarında ise bilanço değerleri %97'yi geçmemektedir (BALABAN/UÇAR 2001). Organik çözücü ekstraksiyonları ile uzaklaştırılmayan tanenler büyük olasılıkla delignifikasyon sırasında çözeltiye geçmekte ve az da olsa kayıplara yol açmaktadır.

Tablo 4: Asıl Bileşenlerin Toplam Değerleri (Ekstrakte Edilmiş FK)
Table 4: Material Balances of Main Components (Based On Oven-dry Wood)

Örnek Sample	Holosel. (%) Holocel.	Toplam Lignin (Holosel.) (%) Total lignin	Düzeltilmiş Holosel. (%) Correc. holocel 1	Toplam Lignin (odun)(%) Total lignin 2	Toplam Total 1+2
Meşe					
63 °C Holosel.	86.38	16.77	69.61	27.74	97.35
66.5 °C Holosel.	84.61	15.43	69.18	27.74	96.92
70 °C Holosel.	82.28	13.37	68.91	27.74	96.65
73.5 °C Holosel.	80.05	11.83	68.22	27.74	95.96
77 °C Holosel.	78.67	10.57	68.1	27.74	95.84
Gökmar					
63 °C Holosel.	88.51	17.37	71.14	28.76	99.90
66.5 °C Holosel.	85.37	14.60	70.77	28.76	99.53
70 °C Holosel.	83.19	12.92	70.27	28.76	99.03
73.5 °C Holosel.	79.83	10.57	69.26	28.76	98.02
77 °C Holosel.	76.98	8.79	68.19	28.76	96.95

Gökmar odunu ise tanen içermediği için bu odunun holoselülozlarında böyle bir sorun olmamış ve toplam bilanço değerleri çoğunlukla %98-99 civarında bulunmuştur. Her iki türde de 77°C sıcaklıkta toplam değerlerin hissedilir ölçüde azalması lignin ile birlikte selüloz ve polyozların da uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

4. SONUÇ

Araştırmada meşe ve gökmar odunları 70.0°C'nin %5 ve %10 altı ve üstü olacak şekilde farklı sıcaklıklarda NaClO₂ çözeltisi ile delignifiye edilmiştir. İster yapraklı, ister iğne yapraklı ağaç olsun delignifikasyon sırasında sıcaklık ayarının 70.0°C'dan farklı olmasının, holoselüloz verimleri yaklaşık %2-5 arası oranlarda değiştirdiği belirlenmiştir. NaClO₂ delignifikasyonu her durumda yapraklı ve iğne yapraklı ağaç holoselülozlarında önemli miktarda karboksil oluşumuna yol açmaktadır. 70°C sıcaklıktaki standart NaClO₂ delignifikasyonu meşe odunundan lignininin %55'ini, gökmar odunundan ise %52'sini gidermektedir. 77°C sıcaklıktaki delignifikasyon ile meşe odunundan lignininin %62'si, gökmar odunundan ise %70'i uzaklaştırılmaktadır.

Bunun yanı sıra, pentozan tayininde, sıcaklık artışı ile meşe holoselülozundaki pentozan değerinde değişme görülmezken, gökmar holoselülozundaki pentozan miktarının hafifçe azaldığı görülmüştür.

Farklı sıcaklıkta elde edilen holoselüloz verimleri kullanılarak yapılan bilanço analizlerinde, iğne yapraklı ağaç olan gökmar için %2-3, yapraklı ağaç olan meşe türü için %3-4 kayıplar belirlenmiştir. Meşe gibi tanen içeren odunlarda, organik çözücü ile ön ekstraksiyon işlemi taneni tamamen gidermek için yeterli olmadığından, delignifikasyon sırasında bu tür maddelerin de uzaklaşması sonucu verim kaybının arttığı tespit edilmiştir.

THE EFFECT OF TEMPERATURE VARIATIONS ON NaClO_2 DELIGNIFICATION

Doç. Dr. Mualla BALABAN

Abstract

In order to determine the effects of small temperature fluctuations during the delignification, a soft and a hardwood were delignified at slightly different temperatures from 70°C. While the yields of holocellulose as well as the content of klason lignin, acid-soluble lignin and alpha cellulose, decreased at high temperature treatments, the carboxyl content in holocellulose contrarily increased. Any pentosan loss in oak holocelluloses could not be detected whereas this loss in fir holocelluloses was noticeable though the pentosan amount in softwood is quite low. By taking the yields of holocelluloses from different temperatures and their acid soluble- and klason lignin into account, the material balances were calculated, resulting in values of about 98-99% for softwood and 96-97% for hardwood. The slightly higher deficit in material balance for hardwood arises from the presence of tannins in wood, which could not be removed during solvent extraction efficiently. Then, during the delignification the constituents of tannins become soluble causing uncountable losses.

1. INTRODUCTION

The term holocellulose describes the total polysaccharides in wood. RITTER and KURTH (1933) were the first to use this term for the product obtained after the removal of lignin from wood. The analysis of holocellulose is important for the chemical characterization of wood.

In order to delignify the wood, several methods exist such as chlorination, acidified sodium chlorite and peracetic acid. The most common method for the preparation of holocellulose on the laboratory scale uses acidified solution of sodium chlorite. This method is based on the reaction of sodium chlorite and acetic acid and formation of chlorine dioxide, chlorine and chlorate ions, which act on lignin at 70-80°C temperatures (4-5 hours).

During the delignification, lignin, upon oxidation and degradation, is removed from the wood. An ideal delignification should serve the dissolution of lignin entirely without any attack on the polysaccharides.

The most protective conditions for spruce wood were found at 50°C temperature and 25 hours reaction time (WEGENER 1975). In the case of beech wood, the optimum conditions were a temperature of 30°C combined with a reaction time of 4 days (UÇAR 1977).

The holocellulose obtained from 70 to 80°C delignification generally contains a small percentage of residual lignin and the loss of polysaccharides is unavoidable.

During the delignification the structure of lignin is altered, thus the klason lignin content alone does not cover the total amount of residual lignin in holocellulose. It is then obligatory to determine the acid soluble and klason lignin together in holocelluloses. The literature dealing with the oxidative conversion of functional groups in cellulose and polyoses and depolymerization of polysaccharides was reviewed by FENGEL and WEGENER (1984).

The aim of this study is to estimate the effect of small temperature variations on the delignification of soft and hardwoods. The changes in the temperature can originate from not highly sensitive thermostats as well as personal settings since not exact values but rather the temperatures between 70 and 80°C are given for NaClO₂-delignification in the literature.

In order to evaluate the effect of temperature changes during the delignification, the contents of klason lignin, acid soluble lignin, alpha cellulose, pentosan and carboxyl group in holocelluloses should be determined. Using these results, the material balances can be then calculated which would display the losses to some degree, depending on the severity of the treatments.

2. MATERIALS AND METHODS

The oak wood (*Quercus petraea*, age: 155) was taken from Belgrad Forest, while fir wood (*Abies bornmuelleriana*, age: 87) was obtained from Bolu. The wood sample was cut to discs from bottom to top at 2 m intervals. A representative part of each disc was ground in a Wiley mill, the finer material was separated by sifting on 40 Mesh screen (TAPPI T 11m-59). To prepare extractive-free sample, the wood meal were first extracted with ethanol-benzene, then ethanol in a soxhlet apparatus (TAPPI T 204 om-88). The holocellulose analysis was performed according to WISE Method (1946) by using acidified sodium chlorite solution. 70.0°C was accepted as standard temperature for the delignification and for the temperature fluctuations, 5 and 10 % lower and higher values than 70.0 were chosen (63.0, 66.5, 70.0, 73.5 and 77.0°C). Using an electronic sensitive thermostat these bath temperatures were maintained quite exactly (within $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Active chlorine content of NaClO₂ solution was 1.89 g and 2.37 g for 1 g oven-dry hardwood and softwood respectively. The total delignification time was five hours.

Alpha cellulose was determined as residue after the extraction of holocelluloses with alkali under N₂-atmosphere. Alkali extraction was performed in two successive steps;

1. step with 5% KOH-solution for 2 hours
2. step with 24% KOH-solution for 2 hours

The pentosan content was estimated according to ISO method. Holocellulose was boiled in 3.2 M HBr-solution and the amount of furfural was assayed spectroscopically by measuring the absorbance at 277 nm (Shimadzu UV-1601 Spectrophotometer) (BROWNING 1967; JAYME/BUTTEL 1968).

Klason lignin and acid soluble lignin in holocelluloses and woods were determined according to TAPPI T 222 om-83 and TAPPI UM 250 standards respectively (DENCE 1992).

A methylene blue-borate buffer solution reacted with carboxyl groups of holocelluloses was measured in the spectrophotometer for its absorbance at 620 nm. With the help of a standard curve obtained from methylene blue solutions of known concentration, the carboxyl content was then estimated (PHILIPP/REHDE/LANG 1965).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The holocellulose- and alpha cellulose yields for oak- and fir woods delignified at definitive temperatures are given in Table 1. The increase of delignification temperature affects the yields of holocellulose negatively for both of woods and the content of alpha cellulose also decreased in the same manner. The decrease of the yield depending on the increase of temperature can be explained by two different ways with regard to lignin and polysaccharides:

1. At lower temperatures the increase of residual lignin content in holocelluloses results in increase of the yield of holocellulose, at higher temperatures the yield decreases due to the effective removal of lignin.
2. At high temperatures the degradation of polysaccharides increases and the yield decreases due to the removal of degraded polysaccharides.

The maximum loss of alpha cellulose caused by a treatment at 77°C was observed in softwood. Beside the negative effect of high temperature, the increased NaClO_2 -concentration (2.37 g/g softwood vs. 1.87 g/g hardwood) should have contributed to a loss at this treatment to larger extent.

The results of chemical analyses of oak holocelluloses are given in Table 2. As can be seen from table, the residual- and acid soluble lignin in holocelluloses can reach considerable amounts and the decrease of total lignin depends on the increase of delignification temperature. The carboxyl groups, as a distinctive mark of degradation and oxidation of polysaccharides increase also slightly. Furthermore, the carboxyl content of holocelluloses is much bigger compared to for example an unbleached kraft pulp (7-8 mmol/100 g for pine sulphate pulp, unpublished own results) and this indicates that the polysaccharides were oxidized strongly during the sodium chlorite delignification. The NaClO_2 -delignification causes an extensive oxidation right away and the small changes in temperature have here little effect on the extent. On the other side, showing negligible changes, the pentosan content of oak holocelluloses is almost undependable on the temperature fluctuations.

Table 3 shows the chemical analyses of fir wood and related holocelluloses. In case of fir wood, the yields of acid soluble- and residual lignin decrease depending on the temperature, too. The effective removal of lignin from fir wood can be explained, that here somewhat more NaClO_2 was acted on the wood because of its higher lignin content. The holocelluloses of both of woods obtained at 63°C contain still 60% of original wood lignin. The delignification at standard temperature, 70°C, can remove 52 and 55% of lignin from oak and fir woods respectively. The same values increase to 62 and 70% when the experiments are carried out at a temperature, which is 10% higher than the standard.

In contrast to oak holocelluloses, the fir holocelluloses suffer notable pentosan losses and their amount seems to increase as the temperature increases.

Table 4 shows the summative analysis of oak and fir wood after delignification at definite temperatures. The holocellulose yields were corrected for their residual- and acid soluble lignin. In this way, the values of material balance were obtained, which are quite close to the theoretical 100 percent. The slightly more deficit in material balance for hardwood arises from the presence of tannins in wood, which could not be removed during solvent extraction efficiently. Then, during the delignification the constituents of tannins become soluble causing uncountable losses.

4. CONCLUSION

In this study, oak and fir woods were delignified with sodium chlorite solution at standard temperature of 70°C and at four additional temperatures lying in intervals of ± 5 and 10% of standard. The analyses of klason lignin, acid soluble lignin, carboxyl group, alpha cellulose and pentosan were performed for characterization of holocelluloses.

The NaClO₂-delignification creates considerable amount of carboxyl groups in holocelluloses. The increase of temperature affects the yield of both holocellulose and alpha cellulose adversely.

The delignification at standard temperature, 70°C, can remove 52 and 55% of lignin from oak and fir woods respectively and at 77°C, it is possible to dissolve 62 and 70% of wood lignin. While the amount of pentosan in oak holocelluloses remains stable, the delignification causes some losses of this substance in case of fir holocelluloses.

The material balances after delignification indicate that overall losses of 2-3% and 3-4% are usual in fir and oak wood respectively. Some tannin in wood survived the preceding solvent extractions may be considered as the possible source of increased losses in case of oak.

KAYNAKLAR

- BALABAN, M., UÇAR, G., 1999: The Effect of the Duration of Alkali Treatment on the Solubility of Polyoses, Tr. J. Of Agriculture and Forestry, 23, 667-671.
- BALABAN, M., 2000: Summative Analysis of Main Components in Common Hardwoods and Softwoods of Turkey, İ.Ü. Orman Fakültesi dergisi, seri A, Cilt 50, sayı 2, 157-165.
- BALABAN, M., UÇAR, G., 2001: Extractives and Structural Components in Wood and Bark of Endemic Oak *Quercus vulcanica* Boiss, *Holzforchung*, 55, 478-486.
- BROWNING, B.L., 1967: *Methods of Wood Chemistry II*, Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons New York, London, Sydney.
- DENCE, C.W., 1992: *The Determination of Lignin In: Methods in Lignin Chemistry* (Edited by S.Y. Lin and C.W. Dence) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1984: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. ISBN 3-11-008481-3. Walter de Gruyter. Berlin New York.

- JAYME, G., BUTTEL, H., 1968: Verleich verscheidener Verfahren zur Pentsanbestimmung einschliesslich einer neuen ISO-Methode. Das Papier 18: 249-253.
- PHILIPP, B., REHDE, W., LANG, H., 1965: Zur Carboxylbestimmung in Chemiezellstoffen, Das Papier 19: 1-8.
- TAPPI T 222 om-88. 1988: Acid-insoluble lignin in wood and pulp.
- TAPPI T 257 cm-85. 1985: Sampling and preparing wood for analysis.
- TAPPI T 264 om-88. 1988: Preparation of wood for chemical analysis.
- UÇAR, H., 1977: Einfluss der Delignifizierung au die Bestandteile des Buchenholzes. Doctor Thesis Üniversitat München.
- WEGENER, G., 1975: Beitrag zur Charakterisierung der Natriumchlorit-Delignifizierung von Fichtenholz. Papier 29, 429-437.
- WISE, L.E., MURPHY, M., 1946: Chlorite Holocellulose, its fractionation and Beaning on summative Wood Analysis and Studies on the Hemicellulose, Paper Trade J. 122, No.2, 35-43.