

## بررسی اثر تیمارهای استیل‌دار کردن و احیاء کردن بر گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین جدا شده از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) رنگ‌بری نشده مخلوط پهن‌برگان به کمک طیف‌سنجی FTIR

اصغر تابعی<sup>۱\*</sup>، رضا صلح نژاد<sup>۲</sup> و آرش فرج پور<sup>۳</sup>

\*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آستارا

پست الکترونیک: [Tabei\\_Asr@yahoo.com](mailto:Tabei_Asr@yahoo.com)

۲- مربی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آستارا

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آستارا

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۲

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۹۲

### چکیده

این تحقیق به منظور استخراج لیگنین از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) رنگ‌بری نشده مخلوط پهن‌برگان و مطالعه‌ی گروه‌های عاملی رنگ‌ساز در آن براساس تیمارهای استیل‌دار کردن و احیاء کردن، به کمک طیف‌سنجی FTIR انجام گردید. برای استخراج لیگنین از خمیر کاغذ از روش استخراج دیوکسان اسیدی ملایم استفاده شد. برای تیمارهای استیل‌دار کردن و احیاء کردن لیگنین به ترتیب از اسید استیک و بوروهیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) استفاده شد. نتایج حاصل از طیف‌های به دست آمده از نمونه‌های لیگنین تیمار نشده و تیمار شده (استیل‌دار شده و احیاء شده) نشان داد که عمده گروه‌های رنگ‌ساز در لیگنین به دست آمده، نظیر گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل، در اثر تیمارهای مذکور تضعیف یا حذف شده‌اند. در نمونه‌ی لیگنین استیل‌دار شده ضمن تضعیف نوار جذب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل، ترکیبات استوکسی در ناحیه‌ی جذب  $1743/16 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند و ضمناً یک نوار جذب خوشه‌ای نیز در ناحیه  $1228/76 \text{ cm}^{-1}$  دیده شد. در نمونه‌ی لیگنین احیاء شده نیز مشاهده شد که بیشتر نوارهای جذب مربوط به گروه‌های کربونیل به ویژه در نواحی جذب  $1705/56$  و  $1629/54 \text{ cm}^{-1}$  تضعیف یا حذف شدند.

**واژه‌های کلیدی:** خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی رنگ‌بری نشده، لیگنین، استیل‌دار کردن، احیاء کردن، گروه‌های رنگ‌ساز، طیف‌سنجی FTIR.

### مقدمه

(1992). این ماده یک پلیمر بی‌شکل و پلی‌فنولیک می‌باشد که پیش‌ترکیب‌های آن شامل کانیفریل‌الکل، سیناپیل‌الکل و کوماریل‌الکل از D- گلوکز و بر اثر مجموعه متنوعی از واکنش‌های آنزیمی شامل اکسایش -

لیگنین نه تنها یکی از اجزای مهم تشکیل‌دهنده مواد لیگنوسولوزی است، بلکه یکی از مواد پلیمری طبیعی فراوان بر روی زمین نیز می‌باشد (Dence & Lin,

افزودنی‌های شیمیایی به‌کار برده شده در چوب یا کاغذهای حاوی لیگنین به‌منظور بلوکه کردن نور ماورای‌بنفش با استفاده از ترکیب‌های جاذب نور ماورای‌بنفش یا به‌عبارت دیگر رفع رادیکال‌های آزاد فنوکسیل با استفاده از ترکیب‌های دهنده‌ی هیدروژن می‌باشد (Beaton & Argyropoulos, 2001). دومین روش شامل اصلاح شیمیایی لیگنین به‌وسیله‌ی جایگزینی گروه‌های هیدروکسیل فنولی است، به‌طوری‌که این جایگزینی، شروع واکنش‌های بعدی رادیکال‌های گروه‌های عاملی فعال منجر به تشکیل مشتقات رنگ‌ساز را متوقف نماید (Hu & James, 2000).

در بررسی اصلاح شیمیایی خمیر کاغذهای پُر لیگنین، پس از استیل‌دار کردن خمیرهای کاغذ گرمایی-مکانیکی - شیمیایی رنگ‌بری شده با پراکسید هیدروژن (BCTMP) گونه‌های نوئل و صنوبر لِرزان، کاغذهای ساخته شده از این خمیرهای کاغذ شاهد و استیل‌دار شده تحت پرتودهی نور ماورای‌بنفش قرار گرفتند و نتیجه گرفته شد که پدیده تغییر رنگ در نمونه‌های استیل‌دار شده بسیار کمتر می‌باشد (Paulsson & Ragauskas, 2000). در تحقیقی دیگر با استیل‌دار کردن دو لیگنین تهیه شده از خمیر کاغذ گرمایی مکانیکی رنگ‌بری نشده (TMP) و رنگ‌بری شده با پراکسید (BTMP) و مطالعه‌ی آنها به‌وسیله‌ی روش‌های کروماتوگرافی و طیف‌سنجی NMR بعد از پرتودهی با نور فرابنفش، نتیجه گرفته شد که استیل‌دار کردن مانع تشکیل رادیکال‌های فنوکسیل شده و تجزیه نوری لیگنین را کاهش می‌دهد (Heitner et al., 2001). در رنگ‌بری خمیر کاغذ مکانیکی تهیه شده از چوب با دی‌تیونیت سدیم مشخص شد که در طول این رنگ‌بری گروه‌های

کاهش، آمین‌دار شدن، آمین‌زدایی، کربوکسیل‌زدایی و غیره تشکیل می‌شوند (Sjostrom, 1993). این پیش‌ترکیب‌ها که دارای ساختار پایه‌ی فنیل پروپانی می‌باشند تحت تأثیر هیدروژن‌زدایی آنزیمی قرار گرفته و بعد در اثر پلیمریزاسیون، ساختار پلیمر لیگنین را تشکیل می‌دهند. ساختار فنیل پروپان لیگنین از یک واحد فنولی (حلقه آروماتیک دارای گروه OH) و سه کربن آلیفاتیک تشکیل شده است (Chang et al., 2005).

در نتیجه‌ی جذب نور به‌وسیله‌ی گروه‌های رنگ‌ساز لیگنین، این ماده به‌وسیله نور ماورای بنفش و مرئی تخریب می‌شود که در اثر این تخریب، تغییر رنگ مواد لیگنوسلولزی از همان ابتدا به آسانی قابل مشاهده است (George et al., 2005). حل مشکل تغییر رنگ نوری چوب یا خمیرهای کاغذ پر لیگنین همواره به‌عنوان چالشی در علم شیمی چوب، خمیر کاغذ و پژوهش‌های کاغذسازی مطرح بوده است. طی سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی جهت روشن ساختن مکانیسم پدیده‌ی تغییر رنگ لیگنین برای جلوگیری از وقوع و یا حداقل به تعویق انداختن آن صورت گرفته است. براساس تحقیقات انجام شده گروه‌های  $\alpha$ -کربونیل، گروه‌های هیدروکسیل فنولی و حتی گروه‌های  $\alpha$ -هیدروکسیل از گروه‌های عاملی اساسی در توالی واکنش‌های تغییر رنگ لیگنین می‌باشند (Chang et al., 2005). اکسیداسیون رادیکال‌های فنوکسیل به ساختارهای رنگی از نوع کینونی در حضور اکسیژن حالت پایه به‌عنوان یک مسیر کلیدی درگیر در پدیده‌ی تغییر رنگ لیگنین می‌باشد (Gierer, 1997).

دو روش به‌منظور منع نور زردی مواد محتوی لیگنین وجود دارد. روش اول شامل استفاده از

است. در این تحقیق با توجه به سابقه اندک این نوع تحقیقات در کشور و نیز عدم وجود تحقیقات گسترده بر روی این خاصیت لیگنین گونه‌های بومی، سعی شد تا پس از استخراج لیگنین موجود در خمیر کاغذ مکانیکی-شیمیایی (CMP) رنگ‌بری نشده ترکیب راش و ممرز و صنوبر کارخانه چوب و کاغذ مازندران، به کمک روش طیف‌سنجی FTIR نسبت به بررسی و مطالعه‌ی گروه‌های عاملی مؤثر در تغییر رنگ لیگنین براساس استیل‌دار کردن یا احیاء کردن آنها پرداخته شود، زیرا این نوع طیف‌سنجی به‌عنوان یک ابزار تحلیلی برای ارزیابی کیفی تغییرات ساختاری ایجاد شده به وسیله‌ی واکنش‌گرهای شیمیایی و زیست‌شیمیایی توصیه شده و در مقایسه با سایر روش‌های تحلیلی متعارف نیاز به تعداد نمونه‌ی محدودتر و زمان تحلیل کمتر دارد (Hainal et al., 2011).

### مواد و روش‌ها

#### خمیر کاغذ مورد استفاده

خمیر کاغذ استفاده شده در این تحقیق خمیر کاغذ CMP رنگ‌بری نشده مخلوط پهن‌برگان راش، ممرز و صنوبر برای تولید کاغذ روزنامه با گراماژ ۴۸ بود که از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد.

#### استخراج لیگنین از خمیر

قبل از جداسازی لیگنین ابتدا خمیر کاغذ به مدت ۲۴ ساعت در حضور استون عصاره‌گیری شد. استخراج لیگنین از خمیر عصاره‌گیری شده به روش اسیدولیز انجام شد. در این روش خمیر کاغذ به کمک محلول آب و دیوکسان به نسبت حجمی ۱/۵ به ۸/۵ کاتالیزور شده

کربونیل در کانفرآلدئیدها و کینون‌ها به ترتیب با تشکیل کانفریل‌الکل و هیدروکینون‌ها به گروه‌های هیدروکسیل (-OH - CH) احیاء می‌شوند و ثبات نوری موقتی را به کاغذهای تهیه شده می‌دهند (Hu & James, 2002). ترکیبی از احیاء با بوروهیدرید سدیم و استیل‌دار کردن بر روی خمیر کاغذ مکانیکی-شیمیایی باگاس مورد آزمایش قرار گرفت. با استیل‌دار کردن، مانع مؤثری در برابر نور زردی کاغذهای تهیه شده ایجاد شد. تیمار احیاء اثر اندکی در کاهش دادن زرد شدگی نوری کاغذهای تهیه شده داشت (Abdulkhani et al., 2005). در بررسی طیف‌های FTIR به دست آمده از لیگنین‌های کرافت و دیوکسان تیمار نشده و تیمار شده (استیل‌دار شده و احیاء شده) در گونه صنوبر مشاهده شد که پس از استیل‌دار کردن در هر دو لیگنین، طیف مربوط به گروه‌های هیدروکسیل به سمت بلوکه شدن رفته و طیف‌های مربوط به ترکیب‌های استوکسی ظاهر گردید. در عمل احیاء نیز در هر دو لیگنین طیف‌های مربوط به گروه کربونیل ضعیف‌تر شد (Tabei et al., 2008). در بررسی تأثیر عامل احیاء کننده‌ی بوروهیدرید سدیم بر ساختار شیمیایی لیگنین قلیائی کرافت صنوبر و سودای باگاس مشخص شد که عمده پایداری نوری لیگنین‌های مورد استفاده در برابر پرتو دهی فرابنفش، در اثر تبدیل گروه‌های کربونیل به گروه‌های الگلی و پیوندهای دوگانه به پیوندهای ساده می‌باشد (Azimvand et al., 2012).

مطالعاتی که توسط محققان متعدد در این خصوص انجام شده است بیشتر بر روی پایداری نوری به دست آمده به وسیله‌ی استیل‌دار کردن و احیاء کردن کاغذهای حاوی لیگنین، ترکیبات مدل لیگنین و لیگنین‌های استخراج شده از خمیرهای کاغذ سوزنی‌برگان بوده

پس از این مدت ۳۰ میلی لیتر محلول اتانل به بالن اضافه شده و به مدت نیم ساعت دیگر تکان داده شد. سپس محتویات بالن وارد بالن مخصوص دستگاه روتاری تبخیر کننده در خلأ شد و در سیستم خلأ اتانل آن تبخیر گردید. عمل اضافه کردن اتانل و تبخیر آن ۱۰ بار تکرار گردید. در پایان این مرحله، لیگنین استیل‌دار شده در محیط خلأ و در حضور مواد رطوبت‌گیر خشک شد. لیگنین استیل‌دار شده برای خالص سازی بیشتر در ۲ میلی لیتر کلروفرم حل شده و محلول حاصل در ۱۰۰ میلی لیتر اتر رسوب داده شد. با تبخیر اتر، لیگنین استیل‌دار شده‌ی خالص جمع‌آوری و دوباره در محیط خلأ و در حضور مواد رطوبت‌گیر خشک شد (Tabei *et al.*, 2008; Sadeghifar, 2004; Landquist, 1992).

#### احیاء کردن لیگنین

احیاء کردن لیگنین با کمک بوروهیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) انجام گردید. برای این منظور ۰/۲ گرم لیگنین در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون (آب دیونیزه) ریخته شد و یک درصد وزن لیگنین، یعنی ۰/۰۰۲ گرم EDTA (اتیلن دی آمین تترا استیک اسید) به مخلوط اضافه شد و به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه مخلوط فوق تکان داده شد. پس از ۹۰ دقیقه عمل صاف کردن محلول انجام شد و لیگنین باقی مانده بر روی کاغذ صافی چند بار با آب دیونیزه شستشو شد. لیگنین یون‌زدایی شده بتدریج در ۱۵ میلی لیتر سود ( $\text{NaOH}$ ) ۰/۵ نرمال حاوی ۰/۱ گرم بورو هیدرید سدیم ( $\text{NaBH}_4$ ) حل گردید. محلول حاصل به مدت ۴۸ ساعت بر روی لرزاننده آزمایشگاهی قرار داده شد تا در دمای محیط به آرامی تکان بخورد. پس از ۴۸ ساعت

با اسید کلریدریک ۰/۰۱ مولار به مدت ۹۰ دقیقه در شرایط رفلاکس استخراج گردید. پس از اتمام عمل رفلاکس محتویات داخل بالن صاف گردید و با ۱۰۰ میلی لیتر دیوکسان تازه، مواد روی صافی شستشو داده شد. محلول زیر صافی به کمک پودر بی‌کربنات سدیم ( $\text{NaHCO}_3$ ) خنثی سازی شده و دوباره صاف گردید. این محلول به کمک دستگاه روتاری تبخیر در فشار کم و دمای حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد تغلیظ گردید. محلول تغلیظ شده به ۲۰۰ سی‌سی محلول آبی اسید کلریدریک ۰/۰۰۶ نرمال اضافه شد و لیگنین ته‌نشین گردید. لیگنین ته‌نشین شده به کمک عمل سانتریفیوژ جمع‌آوری و با آب اسیدی با pH ۲ تا ۳ دوبار شستشو داده شد و بعد فریزدرای (انجماد خشک) گردید. لیگنین مذکور متعاقباً در مکش زیاد (خلأ) به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه خشک شد. لیگنین تهیه شده در محلول اسید استیک / آب به نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ (به ازای ۱ گرم لیگنین ۱۰ میلی لیتر حلال) حل شده و بعد در اتر ته‌نشین سازی شد. بعد از صاف کردن، لیگنین ته‌نشین شده با مقداری اتر اضافی شستشو شده و در خلأ با  $\text{P}_2\text{O}_5$  خشک گردید (Tabei *et al.*, 2008, Wang *et al.*, 1997; ) (Azadfallah *et al.*, 2008).

#### استیل‌دار کردن لیگنین

۱۰۰ میلی گرم از لیگنین تهیه شده در ۲ میلی لیتر اسید استیک و ۲ میلی لیتر پیریدین حل شد. محلول حاصل وارد یک بالن ژوژه رداژدار ۵۰ میلی لیتری شد و محتویات آن در دمای محیط روی یک لرزاننده‌ی آزمایشگاهی به مدت ۲۴ ساعت به آرامی تکان داده شد.

شده، جدول ۱ نواحی ارتعاش‌های پیوندهای موجود در ساختار لیگنین جدا شده را در نمونه‌ی شاهد و نمونه‌های تیمار شده، بر مبنای طیف‌سنجی عمومی Movassegh (۲۰۰۷) و طیف‌سنجی لیگنین Faix (۱۹۹۲) نشان می‌دهد.

### تحلیل طیف لیگنین جداسازی شده (شاهد)

در بررسی طیف لیگنین خالص (شکل ۱) و همچنین براساس طول موج‌های درج شده در جدول ۱ مشاهده می‌شود که این طیف یک ساختار پایه‌ی یکسانی را که در مورد تمام نمونه‌های لیگنین به ثبت رسیده‌اند، نشان می‌دهد. این طیف برخی ویژگی‌های مشترک، حتی ارتعاشاتی را که مخصوص هر نوع لیگنین می‌باشد نشان می‌دهد. یعنی، یک کشش پهن قوی OH در ساختارهای فنولیک و آلیفاتیک در محدوده‌ی جذب ۳۴۱۲ تا ۳۴۶۵  $\text{cm}^{-1}$ ، کشش گروه‌های C-H در گروه‌های متوکسیل آروماتیک و گروه‌های متیلنی و متیلی در ناحیه‌ی جذب ۳۰۰۰ تا ۲۸۰۰  $\text{cm}^{-1}$  و یک منطقه‌ی جذب وسیع با طیف‌های جذب تیز و مجزا از یکدیگر در محدوده‌ی جذب ۱۸۰۰ تا ۷۸۰ که این منطقه به منطقه‌ی اثر انگشتی معروف می‌باشد (Owen *et al.*, 1989). عدم حضور هرگونه پیک برجسته‌ای در نواحی ۱۷۴۰ و ۱۷۵۰  $\text{cm}^{-1}$  نشان‌دهنده‌ی آن است که پیوند بین لیگنین و کربوهیدرات‌ها به‌ویژه پیوند استری گسسته شده است (Sun *et al.*, 2000)، یعنی در واقع لیگنین حاصل تقریباً لیگنین خالص و عاری از کربوهیدرات‌ها می‌باشد.

محلول به اسید کلریدریک رقیق اضافه شد تا رسوب نماید. پس از تشکیل رسوب، به کمک عمل سانتریفیوژ فاز جامد از فاز مایع جدا شد و پس از سرریز کردن فاز مایع، لیگنین باقی مانده در داخل تیوب سانتریفیوژ چند بار با آب دیونیزه شستشو شد و بعد جمع‌آوری گردید و در نهایت در محیط خلأ و در حضور مواد رطوبت‌گیر لیگنین احیاء شده خشک شد (Tabei, 2008; Ericksson *et al.*, 1992).

### طیف‌سنجی FTIR

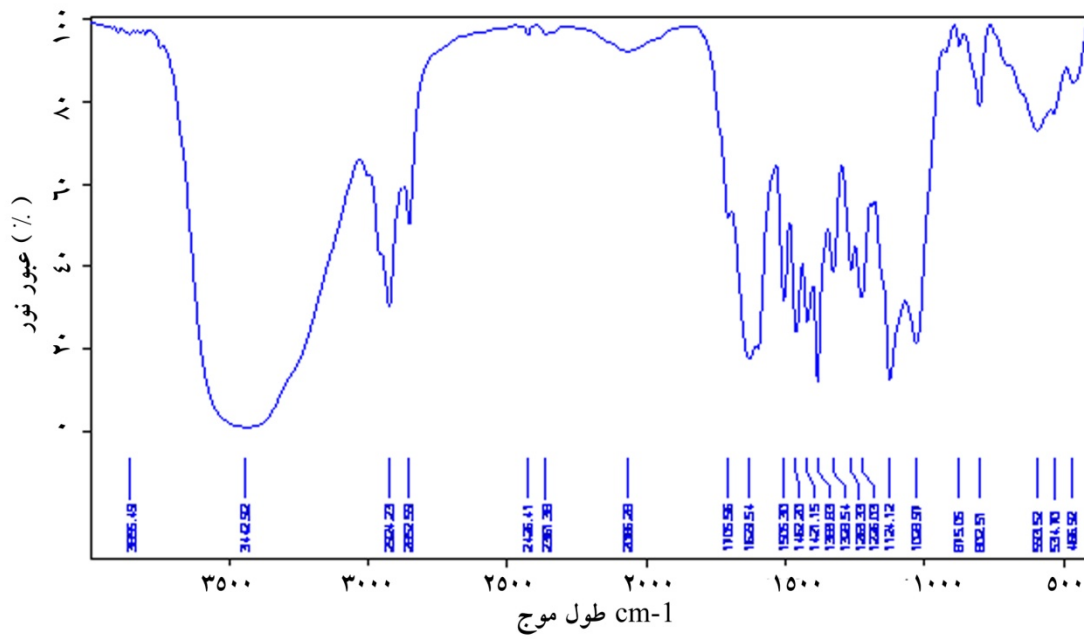
برای طیف‌سنجی FTIR حدود ۰/۰۱ گرم از هر کدام از لیگنین‌ها (تیمار شده و تیمار نشده) در ۱ گرم پودر KBr خشک مخلوط گردید و با دستگاه پرس، قرص مخصوص تهیه شد و بعد توسط طیف‌سنج نسبت به گرفتن طیف از هر کدام از نمونه‌ها اقدام شد.

### نتایج

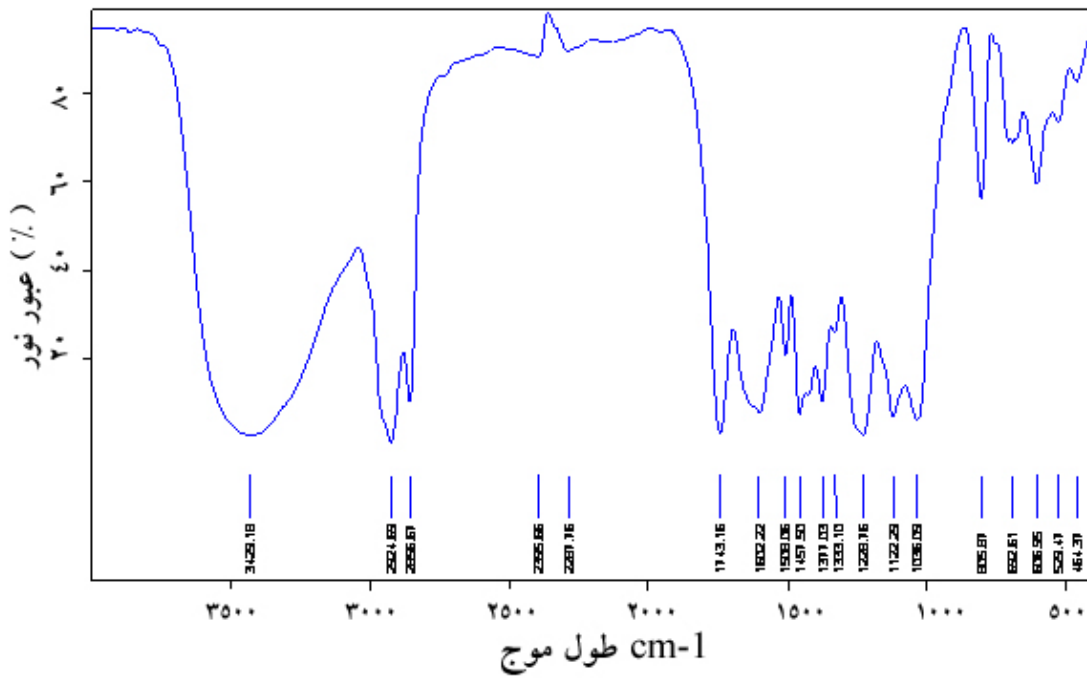
طیف‌سنجی FTIR برای تحلیل ساختار شیمیایی عناصر تشکیل‌دهنده‌ی چوب و نیز تغییرات رخ داده در ساختار آنها در اثر تیمارهای مختلف، روش مفید و ارزشمندی می‌باشد (Schwaninger *et al.*, 2004). بنابراین در این تحقیق طیف FTIR لیگنین خالص به‌دست آمده از خمیر کاغذ مکانیکی-شیمیایی رنگ‌بری نشده مخلوط پهن‌برگان و نیز لیگنین‌های تیمار شده‌ی آن شامل استیل‌دار شده و احیاء شده، به‌منظور بررسی و تحلیل ساختار لیگنین به‌دست آمده و نیز تغییرات به وجود آمده در ساختار آن در اثر تیمارهای مذکور تهیه گردید. براساس طیف‌های تهیه

جدول ۱- تحلیل طیف‌های FTIR در لیگنین جداشده از خمیر کاغذ CMP و لیگنین‌های تیمار شده

نوار جذب در لیگنین احیا شده ( $\text{Cm}^{-1}$ )	نوار جذب در لیگنین استیل دار شده ( $\text{Cm}^{-1}$ )	نوار جذب در لیگنین شاهد ( $\text{Cm}^{-1}$ )	پیوند (نوع ارتعاش)
۳۴۲۹/۷۹	۳۴۲۹/۱۸	۳۴۴۲/۹۲	کشش OH
۲۹۳۳/۹۱	۲۹۲۴/۶۹	۲۹۲۴/۲۳	کشش C-H در گروه $\text{CH}_2$
۲۸۵۴/۲۶	۲۸۵۶/۶۷	۲۸۵۲/۵۹	کشش C-H در گروه $\text{CH}_3$
-----	۱۷۴۳/۱۶	۱۷۰۵/۵۶	کشش C=O در کتون‌ها و استرهای غیرمزدوج و یا در مزدوج شده آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها
-----	(تشکیل استوکسی)		ارتعاشات اسکلت آروماتیک + کشش C=O مزدوج شده در P- آریل کتون‌ها
-----	۱۶۰۲/۲۲	۱۶۲۹/۵۴	ارتعاشات اسکلت آروماتیک یا کشش C=C حلقه آروماتیک
۱۵۶۹/۶۴	۱۵۰۸/۰۶	۱۵۰۵/۳۰	ارتعاشات خمشی نامتقارن C-H گروه‌های متیلنی و متیلی
-----	۱۴۵۷/۵۰	۱۴۶۲/۲۰	ارتعاشات اسکلت آروماتیک ترکیب یافته با ارتعاشات خمشی درون صفحه‌ای C-H
۱۴۲۲/۹۰	-----	۱۴۲۱/۱۵	کشش C-H آلفاتیک در $\text{CH}_3$ و کشش هیدروکسیل الکلی
-----	۱۳۷۷/۰۳	۱۳۸۳/۸۳	حلقه‌ی سیرینجیل با کشش C=O - ارتعاش خمشی هیدروکسیل فنلی
-----	۱۳۳۳/۱۰	۱۳۲۸/۵۴	حلقه‌ی گوایاسیل + کشش C=O
۱۲۵۲/۶۸	-----	۱۲۶۳/۳۳	کشش C-C، C-O و C=O واحدهای گوایاسیل
-----	۱۲۲۸/۷۶ (خوشه‌ای)	۱۲۲۶/۰۳	خمش درون صفحه‌ای C-H آروماتیک واحدهای سیرینجیل، C-H مربوط به الکل‌های نوع دوم، کشش C=O
-----	۱۱۲۲/۲۹	۱۱۲۴/۱۲	
۱۰۴۳/۷۶	۱۰۳۶/۰۹	۱۰۲۸/۹۷	کشش C-O الکل‌های نوع اول



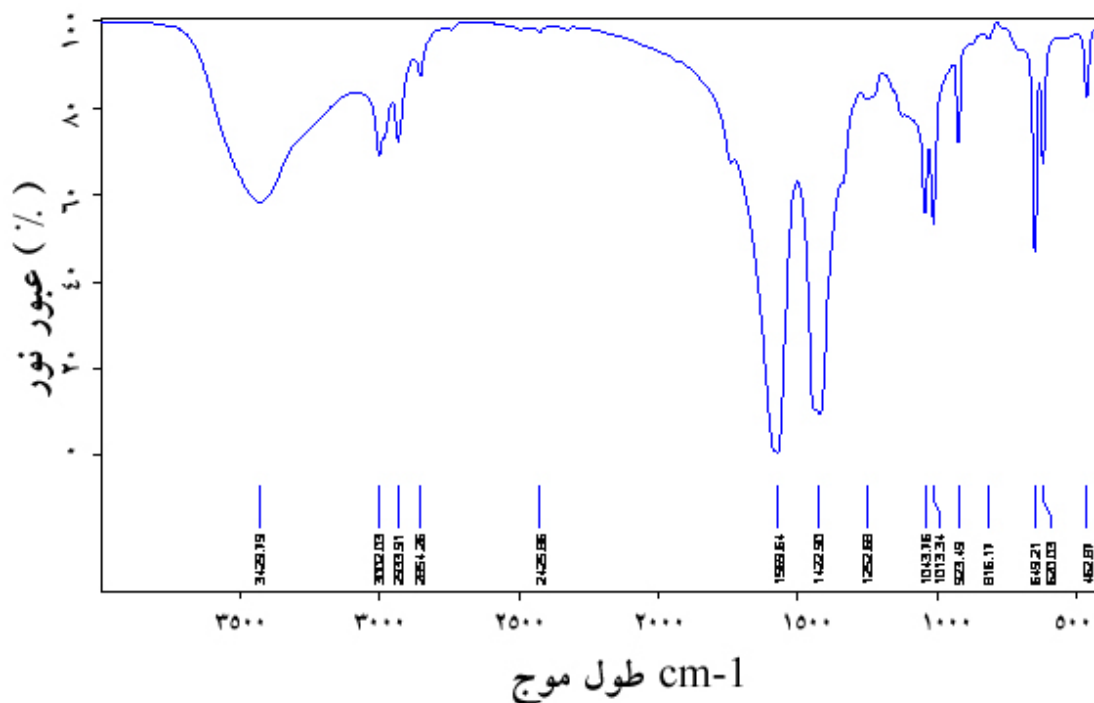
شکل ۱- طیف FTIR لیگنین خالص جداسازی شده از خمیر کاغذ CMP



شکل ۲- طیف FTIR لیگنین استیل دار شده

می‌شود که در طیف نمونه شاهد، این نوار به صورت تیز می‌باشد. همچنین در این طیف در ناحیه‌ی جذب  $1377/03 \text{ cm}^{-1}$  نیز تا حدودی شاهد تضعیف شدن این ناحیه جذب نسبت به طیف لیگنین تیمار نشده یعنی ناحیه جذب  $1383/83 \text{ cm}^{-1}$  هستیم که یا می‌تواند به دلیل بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل الکلی باشد یا به دلیل تشکیل ترکیب استوکسی باشد که رخداد چنین تغییراتی حکایت از استیل‌دار شدن لیگنین دارد.

مقایسه‌ی طیف لیگنین شاهد با طیف لیگنین استیل‌دار شده در طیف مربوط به لیگنین استیل‌دار شده (شکل ۲) و مقایسه‌ی آن با طیف لیگنین شاهد (شکل ۱) و همچنین براساس نواحی جذب درج شده در جدول ۱، تضعیف پیک مربوط به گروه‌های هیدروکسیل قابل مشاهده است. همچنین در این طیف شاهد تشکیل گروه استوکسی در طول موج  $1743/16 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشیم. در طیف مذکور یک نوار جذب خوشه‌ای در ناحیه  $1228/76 \text{ cm}^{-1}$  دیده



شکل ۳- طیف FTIR لیگنین احیاء شده

$\text{cm}^{-1}$  طیف نمونه شاهد، ناشی از احیاء گروه‌های کربونیلی مزدوج نشده در کتون‌ها و استرها به همراه مزدوج شده‌ها در آلدهیدها و اسید کربوکسیلیک‌ها بوده که به صورت گروه‌های اتری یا الکلی به نواحی  $3442/92$  و  $1028/17 \text{ cm}^{-1}$  افزوده می‌شوند. همچنین از دیگر

مقایسه‌ی طیف لیگنین شاهد با طیف لیگنین احیاء شده در طیف مربوط به لیگنین احیاء شده (شکل ۳) و مقایسه آن با طیف لیگنین شاهد (شکل ۱) و همچنین براساس نواحی جذب درج شده در جدول ۱، می‌توان این گونه استنباط کرد که حذف پیک ناحیه‌ی جذب  $1705/56$



هر کدام از این پدیده‌ها چه در چوب و چه در کاغذ موجب کاهش طول عمر هر کدام از آنها خواهد شد (Muller et al., 2002). به این ترتیب محققان همواره به دنبال پیدا کردن راهکارهایی برای مقابله با این واکنش‌های لیگنین می‌باشند.

پرواضح است که برای مقابله با واکنش‌های گسست نوری و حرارتی لیگنین ابتدا باید شناخت کاملی از ساختار این ماده به دست آید تا بتوان راهکارهای مفیدی را برای مبارزه با این واکنش‌ها پیدا کرد. اما به دلیل پیچیدگی لیگنین هنوز ساختار آن به طور کامل شناخته نشده و در نتیجه در خصوص مکانیسم واکنش‌های تغییر رنگ نوری آن هم اطلاعات دقیقی در دسترس نیست. بنابراین توصیه و تأکید می‌گردد که در خصوص این ماده به هر صورت که ممکن است تحقیق صورت بگیرد تا شاید نتایج این تحقیقات بتواند پژوهشگران را در خصوص شناخت کامل ساختار لیگنین، شناخت مکانیسم واکنش‌های نوری و حرارتی آن و نیز شناخت راهکارهای مبارزه با این واکنش‌ها کمک نماید.

در تحقیق حاضر نیز، هدف جداسازی لیگنین از خمیر کاغذ CMP رنگ‌بری نشده ی تولیدی کارخانه چوب و کاغذ مازندران و شناسایی گروه‌های عاملی مؤثر در پدیده تغییر رنگ لیگنین و اصلاح آنها بود. در این تحقیق با کمک طیف‌سنجی FTIR، در طول موج‌های مختلف، عناصر تشکیل‌دهنده ی ساختار لیگنین و گروه‌های عاملی رنگ‌ساز شناسایی شد. در مقایسه طیف به دست آمده از لیگنین جدا شده از خمیر کاغذ با سایر کارهای تحقیقاتی، طیفی به ثبت رسید که تقریباً در تمام نمونه‌های لیگنین‌های جدا شده، به‌عنوان یک طیف FTIR پایه لیگنین بشمار می‌آید. یعنی طیفی که دارای کشش پهن

تفاوت‌های مشخص شده در طیف احیاء لیگنین استخراج شده، می‌توان به حذف پیک ناحیه‌ی جذب  $1629/54\text{ cm}^{-1}$  اشاره کرد که این ناحیه جذب مربوط به گروه‌های کششی کربونیل مزدوج شده در p-آریل کتون‌ها و پیوند دوگانه (C=C) در کانفیریلها می‌باشد که در اثر عمل احیاء، پیوند دوگانه (C=C) به پیوند ساده (C-C) تبدیل شده است. حذف پیک مربوط به ناحیه جذب  $1328/54\text{ cm}^{-1}$  در لیگنین احیاء شده که مربوط به شکسته شدن حلقه سیرینجیل، تراکم دو حلقه سیرینجیل و گواپاسیل و ارتعاش‌های خمشی هیدروکسیل فنولی می‌باشد خود دلیل دیگری برای به وجود آمدن ترکیب‌های اتری در نتیجه عمل احیاء می‌باشد. حذف پیک‌های نواحی جذب  $1226/03\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C-C، C-O و C=O واحدهای گواپاسیل و  $1124/12\text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمش درون صفحه‌ای C-H آروماتیک واحدهای سیرینجیل، C-H مربوط به الکل‌های نوع دوم، کشش C=O، در لیگنین احیاء شده نیز بیانگر تشکیل ترکیبات اتری و تضعیف یا حذف گروه‌های کربونیلی می‌باشد.

## بحث

یکی از مباحثی که از سال‌های دور تاکنون در مورد لیگنین مرتب مطرح شده و بر روی آن پژوهش‌های مختلفی صورت گرفته بحث تغییر رنگ لیگنین در اثر واکنش‌های نوری و حرارتی است. لیگنین ماده‌ایست که در حضور اکسیژن و در اثر نور، حرارت و رطوبت دچار پدیده‌ی تغییر رنگ می‌شود که در مورد چوب این پدیده به پدیده‌ی هوازگی و در مورد کاغذ به پدیده‌ی نور زردی معروف است (Andrady & Searle, 1995; Hu et al., 2000; Pandey, 2007). همان گونه که می‌دانیم رخداد

همکاران (۲۰۰۸) و Azimvand و همکاران (۲۰۱۲) مشابهت دارد. طول موج این نوار جذب در طیف ثبت شده توسط Azadfallah و همکاران (۲۰۰۸)  $\text{Cm}^{-1} 1737$  می‌باشد.

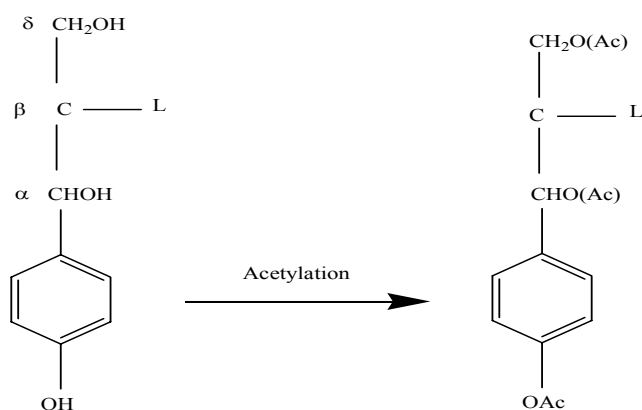
با انجام تیمارهای استیل‌دار کردن و احیاء کردن برای اصلاح و تغییر ساختار لیگنین، در این پژوهش نیز مانند سایر کارهای مشابه شاهد تضعیف و یا حذف گروه‌های محرک واکنش‌های نوری بودیم که در طیف‌های به دست آمده از لیگنین‌های تیمار شده این موضوع قابل مشاهده بود. بنابراین، در مقایسه‌ی نتایج حاصل از این کار با سایر کارها و تحقیقات انجام شده مشخص شد که هر دوی این روش‌ها در این نوع لیگنین نیز مانند سایر کارها توانسته‌اند گروه‌های مؤثر در تغییر رنگ لیگنین را مهار نمایند که از جمله می‌توان به تحقیقات Paulsson و Ragauskas (۲۰۰۰)،

Heitner و همکاران (۲۰۰۱)، Hu و James (۲۰۰۲)، Pu و همکاران (۲۰۰۳)، Mirshokraei و همکاران (۲۰۰۵)، Abdulkhani و همکاران (۲۰۰۵) و Tabei و همکاران (۲۰۱۲) اشاره کرد. به طوری که در استیل‌دار کردن لیگنین، گروه‌های هیدروکسیل به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل فنولی بلوکه شده (شکل ۴) و ترکیبات استوکسی حاصل می‌شوند و در عمل احیاء نیز گروه‌های کربونیل ( $\text{C=O}$ ) به صورت  $\alpha$  هیدروکسیل ( $\text{CHOH}$ ) در می‌آیند (شکل ۵)، همچنین در عمل احیاء پیوند دوگانه ( $\text{C=C}$ ) در ماکرومولکول لیگنین به پیوند ساده ( $\text{C-C}$ ) تبدیل می‌شود.

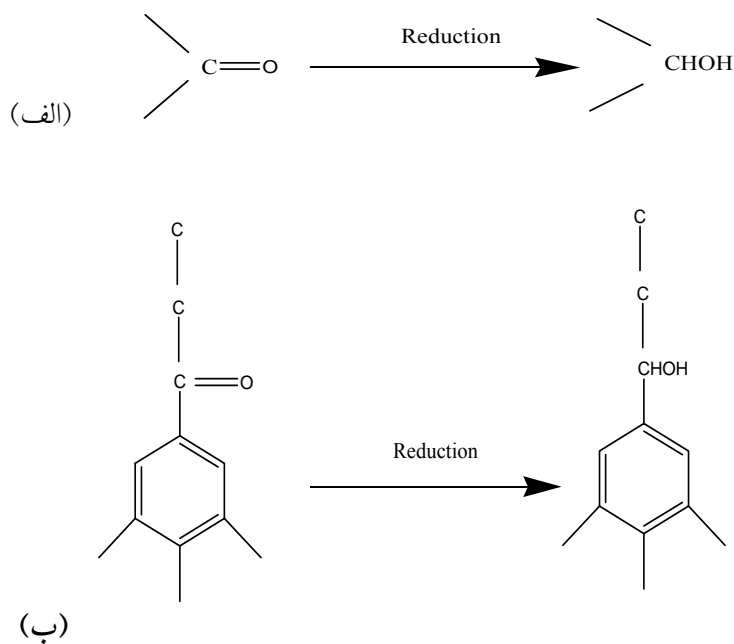
گروه‌های هیدروکسیل، کشش مربوط به گروه‌های C-H مربوط به گروه‌های متوکسیل آروماتیک و گروه‌های متیلی و متیلنی و یک ناحیه اثر انگشتی با طیف‌های جذب تیز می‌باشد که در تحقیقات Abdulkhani و Mirshokraei (۲۰۰۷)، Tabei و همکاران (۲۰۰۸)، Owen و همکاران (۱۹۸۹)، Faix (۱۹۹۲) و همکاران (۲۰۰۸) و Kline و همکاران (۲۰۱۰) نیز چنین طیفی به ثبت رسیده است.

در مقایسه طول موج مربوط به گروه‌های هیدروکسیل به‌عنوان یکی از گروه‌های عاملی رنگ‌ساز، در طیف به‌دست آمده با طیف‌های دیگران، این گروه عاملی نیز مانند تحقیقات سایرین در محدوده جذب  $3460 - 3412 \text{Cm}^{-1}$  قابل مشاهده بود که در طیف‌ها و جدول‌های مربوط به تحقیقات Faix (۱۹۹۲)، Bodirlau و همکاران (۲۰۰۷)، Azadfallah و همکاران (۲۰۰۸)، Abdulkhani و Mirshokraei (۲۰۰۷)، Tabei و همکاران (۲۰۰۸) و Azimvand و همکاران (۲۰۱۲) نیز نوار جذب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل در محدوده ذکر شده مشاهده شده است.

در مقایسه طول موج مربوط به گروه کربونیل نیز به‌عنوان یکی دیگر از گروه‌های عاملی عمده رنگ‌ساز در ساختار لیگنین، با طیف‌های به‌دست آمده از کارهای تحقیقاتی دیگران، این گروه عاملی در این پژوهش در محدوده جذب  $1707 - 1691 \text{Cm}^{-1}$  مشاهده شد که با طول موج‌های ثبت شده در طیف‌های Bodirlau و همکاران (۲۰۰۷)، Kline و همکاران (۲۰۱۰)، Abdulkhani و Mirshokraei (۲۰۰۷) و Tabei و



شکل ۴- اثر تیمار استیل دار کردن و بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل در لیگنین (OH فنولی و  $\gamma$ -هیدروکسیل سریع تر از  $\alpha$ -هیدروکسیل بلوکه می‌شوند)



شکل ۵ - اثر عمل احیاء بر لیگنین و تبدیل گروه (C=O) به گروه (CH-OH) (الف و ب)

لیگنین سبب بلوکه شدن گروه‌های عاملی هیدروکسیل به‌ویژه گروه‌های هیدروکسیل فنولی و گروه‌های  $\gamma$ -هیدروکسیل به‌همراه واحدهای ارتوکینونی در همان مراحل اولیه استیل‌دار کردن می‌شود و حتی به مرور زمان و با افزایش زمان و درجه‌ی استیل‌دار کردن،

بنابراین، براساس آنچه که ذکر شد می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های هیدروکسیل (OH) یکی از گروه‌های رنگ‌ساز مهم در ساختار لیگنین می‌باشند که در اثر واکنش‌های محرک نوری موجبات تغییر رنگ لیگنین را فراهم می‌آورند. استیل‌دار کردن مولکول

همچنین می توان نتیجه گرفت که گروه های  $\alpha$ - کربونیل موجود در ساختار لیگنین نیز از جمله ساختارهایی هستند که منشأ تولید رنگ سازها می باشند. این گروه های عاملی نیز در اثر احیاء کردن لیگنین تا حدودی کاهش می یابند که با کاهش یافتن این گروه های عاملی تا حدی از پدیده ی تغییر رنگ لیگنین جلوگیری می شود (Hu et al., 1999). به طور کلی تغییرات ایجاد شده در ساختار لیگنین استخراج شده در اثر تیمارهای انجام شده در جدول ۲ خلاصه شده است.

گروه های  $\alpha$ - هیدروکسیل نیز تحت تأثیر این واکنش بلوکه می شوند. ضمناً حتی احتمال می رود که استیل دار کردن باعث به تعویق افتادن شکست ساختارهای  $\beta$ - آریل گلیسرول اتر نیز گردد که خود این ساختارها به احتمال قوی می توانند مسیر واکنش در تشکیل رادیکال های فنوکسی باشند (Paulsson & simonson, 2002). علاوه برآنچه که ذکر شد استیل دار کردن با حذف ساختارهای کینونی به وسیله ی استوکسی دار کردن کاهشی ارتوکینون ها، تشکیل رنگ سازها را به تعویق می اندازد (Ericksson et al., 1992).

جدول ۲- بررسی تغییرات ساختاری در اثر تیمارهای استیل دار کردن و احیاء بر ترکیب لیگنین جدا شده

لیگنین احیاء شده	لیگنین استیل دار شده	لیگنین خالص	ترکیب لیگنین استخراج شده از خمیر کاغذ CMP
- احیاء گروه های کربونیل (C=O) به الکلی (C-OH) و اتیری (C-O-) با حذف نواحی جذب ۱۷۰۵، ۱۳۲۸، ۱۲۲۶ و ۱۱۲۴ طیف شاهد	- تضعیف و بلوکه شدن گروه های هیدروکسیلی (به ویژه هیدروکسیل های فنولی) در نواحی جذب ۳۴۴۲ و ۱۳۸۳ طیف شاهد	لیگنین شاهد	تفاوت های ساختاری نمونه های تیمار شده
- کاهش پیوند دوگانه (C=C) به پیوند ساده (C-C) با حذف ناحیه جذب ۱۶۲۹ طیف شاهد	- تشکیل نوار جذب خوشه ای در ناحیه جذب ۱۲۲۸ طیف استیل دار شده		
	- تشکیل ترکیبات استوکسی در نواحی جذب ۱۷۴۳ و ۱۳۷۷ طیف استیل دار شده		

### منابع مورد استفاده

- Abdulkhani, A., Mirshokraei, A., Jahan Latibari, A. and Enayati, A.A., 2005. Photostabilization of baggase chemimechanical pulp through acetylation in liquid phase. Iranian Polymer Journal. 831-841.
- Abdulkhani, A. and Mirshokraei, A., 2007. Studing the optical behavior of hardwoods lignin, before and after modifying of their functional groups (Part II: Milled wood lignin preparation), Activity report. (In Persian).

### سپاسگزاری

بدین وسیله نگارندگان از معاونت محترم پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد آستارا به خاطر حمایت های مالی و معنوی در انجام این تحقیق کمال تشکر و قدردانی را دارند.

- photodegradation of milled wood lignin. *Pulp & Paper Sciences Journal*, 27(10), 325 – 329.
- Hu, T.Q. and James B.R., 2000. Towards inhibition of yellowing of mechanical pulps. Part IV: Photostability of hydrogenated lignin model compounds. *Pulp & Paper Science Journal*, 26: 173 – 175.
- Hu, T.Q. and James B.R., 2002. Catalytic modification and photostabilization of lignin functional of groups. 247-265. In: Thomas, Q. and Hu, K., (Eds.). *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. Academic, Plenum Publishers.
- Hu, T.Q., Graham, R. and James, B.R., 2000. Removal of phenolic hydroxyl groups in lignin model compounds and Its effect on photostability, *Holzforchung Journal*, 54(2), 127 – 132.
- Hu, T.Q., Leary, G. and Wong, D., 1999. A new towards the yellowing inhibition of mechanical pulps. *Holzforchung Journal*, 53(1).
- Kline, L.M., Hayes, D.G., Womac, A.R. and Labbe, N., 2010. Simplified determination of lignin content in hard and softwood via UV-Spectrophotometric analysis of biomass dissolved ionic liquids, *Bioresource Journal*, No.5 (3), 1366 – 1383.
- Landquist, K., 1992. Lignin isolation methods. 64-70 [Chapter 2]. In: Lin, S.Y. and Dence, C.W., (Eds.). *Methods in lignin chemistry*. New York: Springer – Verlage.
- Mirshokraei, A., 2003. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Ayij Press, 198p. (translated in Persian).
- Mirshokraei, A., Abdulkhani, A., Enayati, A.K. and Jahan Latibari, A., 2005. Evaluation of mechanical and properties of modified baggas chemi-mechanical pulp through acetylation in liquid phase. *Iranian Polymer Journal*, 14(11), 982 - 988.
- Movasseh, B., 2007. *Introduction to spectroscopy*. Scientific and Technical Press, 650p. (Translated in Persian).
- Muller, U., Ratzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M. and Zobi, H., 2002. Yellowing and IR-changes of Spruce wood as result of UV-Irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 69, 97-105.
- Owen, N.L. and Thomas, D.W., 1989. Infrared studies of "hard" and "soft" woods. *Application of spectroscopy*, 43 (2), 451 – 455.
- Pandey, K., 2005. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. *Polymer degradation and stability Journal*, 9(1), 9 - 20.
- Paulsson, M., Ragauskas, J.A., 2000. Chemical modification of lignin-rich paper, *American Chemical Society*, 490 - 505.
- Paulsson, M. and Simonson, R., 2002. Acetylation of lignin and photostabilization of lignin-rich mechanical wood pulp and paper. 221-244. In: -Andrady, A.L. and Searle N.D., 1995. Photoyellowing of Mechanical pulps. Part 2: Activation Spectra for light – induced yellowing of newsprint paper by polychromatic radiation. *Tappi Journal*, 5(78): 131 – 138.
- Azadfallah, M., Mirshokraei, A., Jahan Latibari, A. and Parsapajouh, D., 2008. Analysis of photodegraded lignin on cellulose matrix by means of FTIR spectroscopy and high pressure exclusion chromatography. *Iranian Polymer Journal*. No. 17(1) 73 -80.
- Azimvand, J., Mirshokraei, A. and Abdulkhani, A., 2012. Studing the effect of reducing agents (sodium borhydrate and sodium dithionite) on chemical structures of Poplar kraft and bagasse soda alkali lignin by FT-IR spectroscopy. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27 (3): 556 – 568. (In Persian).
- Beaton, C.R. and Argyropoulos, D.S., 2001. Photostabilizing milled wood lignin with benzotriazoles and hindered nitroxide. *Photobiol Journal*, 73(6): 605 – 610.
- Bodirlau, R., Spiridon, L. and Teach, C.A., 2007, Chemical investigation of wood tree species in temprate forest in East-Northern Romania, *Bioresource Journal*, No.2 (1), 41 - 57.
- Chang, H.T., Su, C.Y. and Chang, S.T., 2006. Studies on photostability of butyrylated, milled wood lignin using spectroscopic analysis. *Polymer Degradation and Stability Journal*, 91: 816 - 822.
- Dence, C.W. and Lin, S.Y., 1992. Introduction: 1 – 3 [Chapter 1]. In: Lin, S.Y. and Dence, C.W., (Eds.). *Methods in lignin chemistry*. New York: Springer – Verlage.
- Ericksson, M., Lenholm, H., Lindblad, G. and Iversen, T., 1992, A study on the mechanism of the photo-yellowing of partially acetylated groundwood pulps. *Nordic Pulp and Paper Journal*, No.3(7), 108 – 112.
- Faix, O., 1992. Characterization in solid state. 88-110 [Chapter 4]. In: Lin, S.Y. and Dence, C.W., (Eds.). *Methods in lignin chemistry*. New York: Springer – Verlage.
- George, B., Suttie, E. Merlin, A. and Deglise, X., 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood-the state of the art. *Polymer Degradation and Stability Journal*, 88(2): 268 - 274.
- Gierer J., 1997. Formation and involvement of superoxide ( $O_2^{\cdot-}/H_2O_2$ ) and hydroxyl (OH.) radicals in TCF bleaching processes: Areview. *Holzforchung*, 51, 34 – 46.
- Hainal, A.R., Capraru, A.M., Volf, I. and Popa, V., 2012. Lignin as a carbon source for the cultivation of some *Rhodotorula* species. *Cellulose Chemistry & Technology Journal*, 46(1-2), 87 – 96.
- Heitner, C., Manley, R.St.J., Ahvazi, B. and Wang, J., 2001., The effect of acetylation on the

- growing poplar wood. *Polymer Journal*, Vol.41, Issue.23, 8409-8417.
- Tabei, A., 2008. Studing the optical behavior of different lignin preparation (Dioxan & Kraft) and their modified forms (Acetylated & Reduced) in Poplar wood (*Populus alba*). Ph.D Thesis, Agriculture and Natural Resources Faculty, Islamic azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran, 150p. (In Persian).
- Tabei, A., Mirshokraie, A., Talaiepoor, M., Khademi Eslam, H. and Hemmasi, A.H., 2008. Investigating the optical behaviour of Kraft and Dioxan lignin of Poplar (*Populus alba*) and their Acetylated derivatives. *Journal of Agricultural Sciences*, 13 (3): 777-795. (In Persian).
- Wang, J., Jiang, Z.H. and Argyropoulos, D.S., 1997, Isolation and characterization of lignin extracted from softwood kraft pulp after xylanase treatment. *Pulp and Paper Sciences Journal*, No.23, 47 - 51.
- Thomas, Q. and Hu, K., (Eds.). *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. Academic, Plenum Publishers.
- Pu, Y., Anderson, S., Lucia, L. and Ragauskas, J.A., 2003, Photobehaviours of Acetylated Softwood BCTMP Lignin. *Journal of Pulp And Paper Science*, Vol.29, No.12, 401- 406.
- Sadeghifar, H., 2004. Studing of Poplar wood (*Populus nigra*) lignin with chemical and spectroscopic methods. Ph.D Thesis, Agriculture and Natural Resources Faculty, Islamic azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran. (In Persian).
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H. and Hinterstoisser, B., 2004. Effects of short – time vibratory ball milling on the shape of FTIR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36, 23 – 40.
- Sun, R., Tomkinson, J., Sun, X.F. and Wang, N.J., 2000. Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble lignins from fast-

## Investigation on the effect of acetylation and reduction treatments on the chromophore groups of isolated lignin from unbleached hardwoods chemimechanical pulp using FT-IR spectroscopy

Tabei, A.<sup>1\*</sup>, Solhnejad, R.<sup>2</sup>, Farajpoor Roodsari, A.<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>-Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Astara Branch, Islamic Azad University, Astara, Iran, Email: Tabei\_asr@yahoo.com

<sup>2</sup>-Academic Staff, Department of Chemistry, Astara Branch, Islamic Azad University, Astara, Iran

<sup>3</sup>-Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Astara Branch, Islamic Azad University, Astara, Iran

Received: Oct., 2012

Accepted: Feb., 2014

### Abstract

In this study lignin from unbleached hardwoods chemimechanical pulp was extracted and the chromophore functional groups of the lignin were studied. Acetylation and reduction treatments were performed and samples were analyzed by FT-IR spectroscopy. A mild acidic dioxin extraction method was employed to isolate lignin. For the acetylation and reduction treatments of lignin acetic acid and sodium borohydride were used respectively. The results of untreated and treated (acetylated and reduced) lignin spectra showed that, the major of lignin chromophore groups such as hydroxyl and carbonyl groups have been reduced or eliminated by these treatments. In the acetylated lignin, the absorption band of hydroxyl groups has been weakened and in the 1743.16  $\text{Cm}^{-1}$  region, acetoxy compounds band has appeared and also a cluster absorption band was observed in the 1228.76  $\text{Cm}^{-1}$  region. In the reduced lignin, most of the absorption bands of the carbonyl groups have been weakened or eliminated, especially in the 1705.56 and 1629.54  $\text{Cm}^{-1}$  region.

**Key words:** Unbleached chemimechanical pulp, lignin, acetylation, reduction, chromophore groups, FT-IR spectroscopy.