فصلنامهٔ علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۲۷، شمارهٔ ۳، صفحهٔ ۵۶۸-۵۵۶، (۱۳۹۱)

بررسی تأثیر دو احیاءکننده سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت بر ساختارهای شیمیایی لیگنین قلیایی کرافت صنوبر و سودای باگاس به وسیله طیف‌بینی FT-IR

جعفر عظیم وند[۱*]، سید احمد میرشکرایی[۲] و علی عبدالخانی[۳]

۱★- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد شیمی آلی، دانشگاه پیام نور تهران
پست الکترونیک: ch.Azimvand@yahoo.com
۲. استاد شیمی آلی، دانشگاه پیام نور تهران
۳. استادیار علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۰ تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۱

چکیده

در این تحقیق تغییرات شیمیایی گروه‌های عاملی کربونیل (C=O) و پیوند دوگانه (C=C) در ساختارهای لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس در اثر کاهنده‌های سدیم بورهیدرید ($NaBH_4$) و سدیم هیدروسولفیت ($Na_2S_2O_4$) بر این دو ترکیب و بعد پرتودهی با تابش UV، به وسیله طیف‌بینی FT-IR مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که کاهش به‌وسیله ترکیب‌های شیمیایی کاهنده، سبب پایداری ساختار لیگنین‌ها در برابر پرتو فرابنفش می‌شود. بررسی‌های طیف‌بینی FT-IR نشان می‌دهد که عمده پایداری نوری ترکیب‌های مورد استفاده در اثر تبدیل گروه‌های کربونیل (C=O) به گروه‌های الکلی (C-OH) و پیوندهای دوگانه (C=C) به پیوندهای ساده (C-C) می‌باشد. همچنین در مقایسه دو احیاءکننده به‌کار برده شده، مشخص شد که سدیم بورهیدرید عملکرد مناسب‌تری نسبت به سدیم‌هیدروسولفیت دارد.

واژه‌های کلیدی: لیگنین کرافت صنوبر، لیگنین سودای باگاس، احیاءکننده، سدیم بور هیدرید، سدیم هیدروسولفیت، طیف‌بینی FT-IR.

مقدمه

ضعف اساسی اغلب خمیرکاغذهای مکانیکی و شیمیایی- مکانیکی و محصول‌های کاغذی حاصل از آنها، تمایل به زرد شدن ناشی از نور یا برگشت‌روشنی است که مانع اصلی استفاده گسترده از این نوع خمیر کاغذها، به‌ویژه در تولید فرآورده‌های کاغذی سفید بادوام می‌باشد (آزاد و همکاران، ۱۳۸۸).

زرد شدن خمیر کاغذهای مکانیکی عمدتاً به تغییرهای شیمیایی ایجاد شده در لیگنین نسبت داده می‌شود و به همین دلیل طی شش دهه گذشته مطالعات گسترده‌ای بر روی خمیر کاغذهای پربازده ، لیگنین‌های جداسازی شده از آنها و ترکیب‌های مدل لیگنین انجام شده و مشخص شده که این رفتار در اثر تعامل گروه‌های عاملی لیگنین با

گستره فرابنفش در نور خورشید (ناحیهnm ۴۰۰-۳۰۰) به وجود می‌آید (آزاد و همکاران، ۱۳۸۸).

تقریباً تمام خواص لیگنین در کاربردهای کاغذسازی نقش منفی دارند و کاغذهای با کیفیت خوب از الیافی ساخته می‌شود که تقریباً عاری از لیگنین هستند. لیگنین سبب شکننده شدن کاغذ می‌شود و به دلیل اکسایش نوری و تشکیل گروه‌های رنگی، سبب افزایش زردی و تیرگی کاغذ می‌شود (روبرتس، ۱۹۹۱).

تا اوایل دهه هفتاد میلادی، مطالعه ساختار لیگنین و تغییرهای آن در فرایندهای مختلف، به روش‌های شیمیایی انجام شده است. با توسعه روش‌های طیف‌سنجی ازجمله روش FT-IR، بسیاری از جنبه‌های پنهان ساختار لیگنین و تغییرهای آن در فرایندهای مختلف روشن گردید و در حال حاضر از مهمترین ابزارهای مورد استفاده در این زمینه محسوب می‌شوند (صادقی فر و همکاران، ۱۳۸٤).

چندین عامل در زرد شدن خمیرهای پربازده و مکانیکی دخالت دارند. از بین آنها می‌توان به اکسیژن، ساختار α- کربونیل و β-O-4 در لیگنین، رادیکال‌های آزاد، ساختارهای فنولی (مانند کاتکول)، کینون‌ها، هیدروکینون‌ها و استیلبن‌ها از فنیل‌کوماران اشاره کرد (Forsskahi *et al.*, 2000).

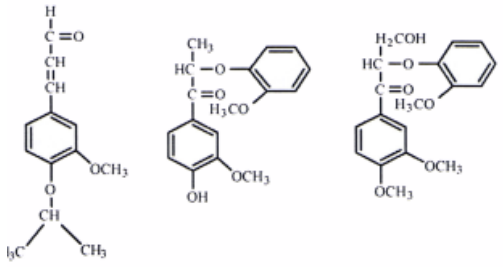
از طرف دیگر واکنش‌های فتوشیمیایی کاغذ بر اثر کهنه‌سازی تسریع شده نوری مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است که تغییرهای فتوشیمیایی در لیگنین باقی‌مانده در کاغذ، بر اثر تابش‌دهی UV، باعث تشکیل ترکیب‌های رنگی در کاغذ شده و در عین حال اثر جزئی بر سایر ویژگی‌های فیزیکی خواهد داشت(Kennedy *et al.*, 1989).

سازوکار زرد شدن خمیرکاغذهای استیله شده چوب آسیاب شده بر اثر نور مورد بررسی مونی‌کا و همکاران قرار گرفته است (Monica *et al.* 1991). احیاء با سدیم‌بورهیدرید و بعد هیدروژناسیون (استفاده از کاتالیزورهای $BaSO_4$ و $PdCl_2$) می‌تواند لیگنین چوب آسیاب شده و ترکیب‌های مدل لیگنین را به طور کامل در برابر تخریب نوری پایدار کند (Lin *et al.*, 1970b).

گروه‌های متصل به حلقه‌های بنزنی، در بسیاری از واکنش‌های تغییر رنگ شرکت می‌کنند. کاهش گروه‌های کربونیل در گذشته به‌عنوان روشی برای جلوگیری از تغییر رنگ کاغذ به‌کار می‌رفت. کاهش با سدیم بورهیدرید سبب پایداری قابل ملاحظه لیگنین چوب آسیاب شده و ترکیب‌های مدل حاوی گروه‌های کربونیل در اثر نور می‌شود (Lin *et al.*, 1970b).

مطالعه ترکیب‌های مدل لیگنین توسط Kringstad وLin، نشان داد که واحدهای ساختاری حاوی گروه‌های کربونیل نقش مهمی را در زرد شدن کاغذ ایفا می‌کنند. همچنین ساختارهای حلقوی حاوی پیوندهای دوگانه و ساختارهای بی‌فنیل که در ناحیه مشابه‌ای جاذب نور هستند، در واکنش‌های زرد شدن، گروه‌های حساس به نور تلقی می‌شوند (Kringstad *et al.*, 1970).

تا به حال تلاش‌های زیادی در جهت شناسایی هر یک از گروه‌های عاملی موجود در لیگنین انجام شده و در نهایت در مورد گروه عاملی مهم و کلیدی کربونیلی، به اجماع چهار ساختار مجزا، مطابق با شکل ۱ ارائه گردیده است(Mansouri *et al.*, 2007; Muller *et al.*, 2003).



شکل ۱- انواع ساختارهای کربونیلی در نمونه های متفاوت لیگنین (Muller *et al.*, 2003)

مطالعات زیادی در زمینه سازوکار واکنش‌های ردوکس لیگنین‌ها به وسیله FT-IR انجام شده است؛ ولی با وجود دستیابی به اطلاعات مفید، تاکنون سازوکار کامل و جامعی در مورد این پدیده‌ها و تغییرات ساختاری ارائه نشده است(Proniewicz *et al.*, 2002; Muller *et al.*, 2003; Trinsoutrot *et al.*, 2001; Shen *et al.*, 2008).

مواد و روشها

مواد

لیگنین کرافت صنوبر در آزمایشگاه گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران از طریق انجام پخت کرافت خرده‌چوب‌های صنوبر در شرایط زیر تهیه شده است:

شرایط پخت

ویژگی	مقدار
قلیای فعال	٪۱۸
سولفیدیته	٪۲۰
دمای پخت	۱۷۰ °c
مدت پخت	۳ ساعت
نسبت مایع پخت به خرده چوب	۷

همچنین لیگنین سودای باگاس، با استفاده از مایع سیاه دریافتی از کارخانه کاغذ پارس خوزستان تهیه شد. برای رسوب دادن، مایع سیاه با استفاده از اسیدکلریدریک رقیق (۰/۱ N) تا pH حدود ۳–۲/۵ اسیدی شد. رسوب حاصل، با استفاده از سانتریفوژ و بعد صاف کردن، جداسازی شد و تا رسیدن pH مایع خروجی از صافی به حدود ۷، شستشوی این رسوب با آب مقطر ادامه یافت.

به منظور خالص‌سازی، هر یک از لیگنین‌ها جداگانه در اتانول نسبتاً گرم (دمای C °۶۰–۵۰) حل گردید، سپس بخش محلول در اتانول از طریق صاف کردن، جداسازی شد. لیگنین خالص از طریق اضافه کردن محلول اتانولی به

مقدار کافی آب‌مقطر جداسازی گردید. در ادامه پس از انجام سانتریفوژ، عمل صاف کردن محلول‌ها انجام و بدین ترتیب مقدار قابل توجهی لیگنین تخلیص شده (لیگنین اتانولی) به‌دست آمد (بازده کل، حدود ۳۰٪).

روشها

کاهش لیگنین‌های کرافت صنوبر و سودای باگاس به وسیله سدیم‌بوروهیدرید

برای تهیه ترکیب‌های احیاء شده، ابتدا عملیات کی‌لیت کردن به وسیله ۲ گرم کرافت صنوبر و ۰/۰۵ گرم دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتا استیک‌اسید(DTPA)، به‌همراه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای ۶۰°C انجام شد. پس از صاف کردن ترکیب، عملیات احیاء با استفاده از ۰/۲ گرم سدیم بورهیدرید (به‌صورت محلول در ۱۰۰ میلی لیتر آب) به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای ۶۰°C انجام گردید؛ تا نهایتاً پس‌از گذشت این زمان و عمل صاف کردن، ترکیب احیاء شده کرافت صنوبر به‌دست آمد. برای تهیه لیگنین احیاء شده سودای باگاس نیز همانند تهیه لیگنین کرافت صنوبر احیاء شده و توسط سدیم‌بورهیدرید عمل گردید.

کاهش لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس توسط سدیم هیدروسولفیت

استفاده از احیاء کننده سدیم‌هیدروسولفیت نسبت به سدیم‌بورهیدرید، دارای این مزیت است که در مرحله کی‌لیت کردن - استفاده از DTPA یا EDTA - حذف می‌گردد. در استفاده از احیاءکننده سدیم‌بورهیدرید، استفاده از کی‌لیت‌کننده امری ضروریست؛ زیرا حضور احتمالی یون‌های فلزی در لیگنین احیاء شده با سدیم‌بورهیدرید، می‌تواند اثر $NaBH_4$ را خنثی نماید. به همین دلیل، برای جلوگیری از این امر از DTPA یا EDTA که ترکیب‌های یون‌زدا می‌باشند، استفاده می‌گردد.

به منظور تهیه این ترکیب مدل احیاء شده، ابتدا ۲ گرم از ترکیب کرافت صنوبر را به همراه ۰/۲ گرم احیاء کننده سدیم‌هیدروسولفیت توزین و آنها را به درون یک ارلن منتقل می‌کنیم، سپس با کمک آب مقطر، ارلن را به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم و برای مدت یک ساعت آن را در یک حمام آب با دمای ۶۰°C قرار می‌دهیم. پس از گذشت این زمان، محتویات ارلن را صاف نموده کرافت صنوبر احیاء شده را به‌دست می‌آوریم.

برای تهیه لیگنین سودای باگاس احیاء شده، دقیقاً همانند تهیه ترکیب کرافت صنوبر احیاء شده توسط سدیم‌هیدروسولفیت عمل می‌نماییم.

فوتولیز (نور کافت، تجزیه نوری) ترکیب‌های مدل و لیگنین

به‌منظور فوتولیز نمونه لیگنین و ترکیب‌های مدل - احیاء نشده و احیاء شده- از یک دستگاه فوتوراکتور، مجهز به ٤ لامپ UV از نوع Black light ساخت شرکت Sylvania و با مشخصات F20w/350BL و یک لامپ فرابنفش با طول موج بیشینه ۲۳۵ نانومتر استفاده گردید. در طی فرایند پرتودهی نوری، دمای راکتور به وسیله ترموستات و از طریق دو فن تعبیه شده در دستگاه، زیر ۳۰°C نگه‌داشته شد تا از تأثیر گرما بر فرایند تخریب جلوگیری شود.

طیف‌بینی FT-IR

طیف FT-IR در یک دستگاه اسپکتروفوتومتر تبدیل فوریه با مدل IR Solution اندازه‌گیری شد. برای گرفتن طیف‌ها در حالت جامد، قرص شفاف از مخلوط نمونه با پودر KBr (به نسبت ۱ به ۱۰۰) تهیه و در دستگاه اسپکتروفوتومتر قرار داده شد و نهایتاً طیف FT-IR با دامنه Scan/min ۳۲ ثبت گردید.

نتایج

طیف‌بینی FT-IR ترکیب مدل و لیگنین

ترکیب‌های قابل بررسی برای شناسایی کروموفورها و سازوکار تغییرهای حاصل در اثر اعمال احیاء کننده‌های سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی UV، در ٤ حالت پرتودهی نشده و احیاء نشده (نمونه شاهد)، پرتودهی شده با تابش UV، احیاء شده شیمیایی و پرتودهی شده به‌ترتیب به وسیله سدیم بورهیدرید و تابش UV و نهایتاً احیاء شده شیمیایی و پرتودهی شده به‌ترتیب به وسیله سدیم هیدروسولفیت و تابش UV به‌دست می‌آید. جدول ۱ ترکیب‌های مورد بررسی در این تحقیق را نشان می‌دهد.

تحلیل طیف‌های FT-IR در لیگنین کرافت صنوبر

جدول ۲، نواحی ارتعاش‌های پیوندهای موجود در ساختار لیگنین کرافت صنوبر را در نمونه شاهد و نمونه‌های تغییر یافته بر اثر پرتودهی با تابش UV و دو احیاء کننده، سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت را نشان می‌دهد.

جدول ۱- معرفی ترکیب‌هایی که طیف FT-IR آنها در این تحقیق، به‌تفکیک مورد بررسی قرار خواهد گرفت

نوع احیا / نوع نمونه		لیگنین کرافت صنوبر	لیگنین سودای باگاس
احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابش UV (نمونه شاهد)		لیگنین کرافت صنوبر (احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابشUV)	لیگنین سودای باگاس (احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابشUV)
احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV		لیگنین کرافت صنوبر (احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV)	لیگنین سودای باگاس (احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV)
احیا شده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV	احیا با سدیم بورهیدرید و پرتودهی شده با تابشUV	لیگنین کرافت صنوبر (احیا با سدیم بور هیدرید و پرتودهی شده با تابش UV)	لیگنین سودای باگاس (احیا با سدیم بور هیدرید و پرتودهی شده با تابش UV)
	احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابش UV	لیگنین کرافت صنوبر (احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابشUV)	لیگنین سودای باگاس (احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابشUV)

جدول ۲- تحلیل طیف‌های FT-IR در لیگنین کرافت صنوبر(cm^{-1})

ردیف	نوع ارتعاش (cm^{-1})	لیگنین کرافت صنوبر			
		بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد)	بدون احیا و پرتودهی با تابش UV	احیا شده با	
				$NaBH_4$ + پرتودهی باتابش UV	$Na_2S_2O_4$ + پرتودهی با تابش UV
۱	ارتعاشات O-H کششی (با پیوند هیدروژنی)	۳۴۳۱	۳۴۳۱	۳۴۳۱	۳۴۳۱
۲	ارتعاش کششی (sp^3) اختصاصی در مولکول ها ی (به صورت پیک w)	۲۹۹۷	۲۹۹۷	۲۹۹۷	۲۹۹۷
۳	ارتعاشات کششی نامتقارن C-H (sp^3) عمومی در $-CH_3$ (به صورت پیک s)	۲۹۳۸	۲۹۳۸	۲۹۳۸	۲۹۳۸
٤	ارتعاشات کششی C-H آروماتیکی	۲۸٤۱	۲۸٤۱	۲۸٤۱	۲۸٤۱
۵	C=O کششی مزدوج نشده گروه های کتون ها و استرها (عمدتاً با منشأ کربوهیدرات) و یا در مزدوج شده آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها	۱۷۱۵	۱۷۱۵	۰	۱۷۱۵
٦	C=O کششی مزدوج شده در p- آریل کتون ها و آمیدها +C=C کانیفریل ها	۱٦۹۸	۱٦۹۸	۰	۱٦۹۸
۷	ساختار انولی ، به طور اختصاصی در لیگنین ها (به صورت پیک w)	۱٦۳۵	۱٦۳۵	۱٦۳۵	۱٦۳۵
۸	ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک	۱٦۰۵	۱٦۰۵	۱٦۰۵	۱٦۰۵
۹	C=C اختصاصی برای کانیفریل آلدئید لیگنین+کششی نامتقارن در اسیدهای کربوکسیلیک+ ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک	۱۵٦۰	۱۵٦۰	۱۵٦۰	۱۵٦۰
۱۰	ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک	۱۵۱۷	۱۵۱۷	۱۵۱۷	۱۵۱۷
۱۱	ارتعاشات حلقه های S و G	۱۵۰۲	۱۵۰۲	۱۵۰۲	۱۵۰۲
۱۲	ارتعاشات خمشی CH_2	۱٤٦۰	۱٤٦۰	۱٤٦۰	۱٤٦۰
۱۳	ارتعاشات $O-CH_3$ ویژه لیگنین ها	۱٤٤۸	۱٤٤۸	۱٤٤۷	۱٤۵۲
۱٤	ارتعاشات کششی C-O در اسیدهای کربوکسیلیک (به صورت پیک w)	۱٤۳۵	۱٤۳۵	۱٤۳۵	۱٤۳۵
۱۵	ارتعاشات خمشی C-H نامتقارن در $-CH_3$ (به صورت پیک m)	۱٤۲۳	۱٤۲۳	۱٤۲۳	۱٤۲۳

ادامه جدول۲

ردیف	نوع ارتعاش (cm^{-1})	لیگنین کرافت صنوبر			
		بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد)	بدون احیا و پرتودهی با تابش UV	احیا شده با $NaBH_4$ + پرتودهی باتابشUV	احیا شده با $Na_2S_2O_4$ + پرتودهی با تابشUV
۱۶	ارتعاش خمشی درون صفحه ای CH_2 در استخوان بندی + ارتعاشات کششی متقارن در اسیدهای کربوکسیلیک	۱۴۱۹	۱۴۱۹	۱۴۱۹	۱۴۱۹
۱۷	ارتعاش CH_3 خمشی+ ارتعاش خمشی درون صفحه ایO-H در فنولها	۱۳۶۴	۱۳۶۴	۱۳۶۴	۱۳۶۴
۱۸	ارتعاشات خمشی C-H (به صورت پیک m و بدون لرزش عملی)	۱۳۴۰	۱۳۴۰	۱۳۴۰	۱۳۴۰
۱۹	ارتعاش حلقه S شکسته شده+ تراکم دو حلقه S وG + ارتعاش خمشی هیدروکسیل فنولی	۱۳۲۷	۱۳۲۷	۱۳۲۷	۱۳۲۷
۲۰	ارتعاشات حلقه G شکسته شده + ارتعاشات حلقه S	۱۲۷۱	۱۲۷۱	۱۲۷۱	۱۲۷۱
۲۱	ارتعاشات کششی C-O در فنول ها + ارتعاشات کششی C-O اترهای آریل آلکیل در استخوان بندی Ar-O-R + ارتعاشات خمشی O-H در اسیدهای کربوکسیلیک	۱۲۱۵	۱۲۱۵	۱۲۱۵	۱۲۱۵
۲۲	ارتعاشات خمشی پیوندهای کتونی ( ) (به صورت پیک m)	۱۱۵۱	۱۱۵۱	۱۱۵۱	۱۱۵۱
۲۳	ارتعاشات کششی C-O اترهای آلیفاتیک (R_1– O–R_2)	۱۱۱۵	۱۱۱۵	۱۱۱۵	۱۱۱۵
۲۴	ارتعاشات کششی C-O اترهای آریل آلکیل (Ar-O-R) + ارتعاشات کششی C-O در الکل نوع اول	۱۰۳۲	۱۰۳۲	۱۰۳۲	۱۰۳۲
۲۵	ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) آروماتیک + ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای O-H (oop) در اسیدهای کربوکسیلیک	۹۱۵	۹۱۵	۹۱۵	۹۱۵
۲۶	ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) برای ترکیبات بنزنی با استخلاف ۱،۲،۴	۸۵۰	۸۵۰	۸۵۰	۸۵۰

* - منظور از S و G به‌ترتیب حلقه‌های سیرینجیل و گوایسیل و پیک‌های s، m و w نیز به‌ترتیب به معنی قوی، متوسط و ضعیف می‌باشد.

مقایسه طیف‌های ارائه شده از لیگنین کرافت صنوبر برای بررسی تغییرات ایجاد شده

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، دو تغییر بارز در اثر استفاده از احیاء کننده سدیم بورهیدرید، مربوط به احیاء گروه کربونیل (C=O) در ناحیه‌های cm^{-1} ۱۷۱۵ و cm^{-1} ۱۶۹۸ می‌باشد. در واقع پیک ناحیه cm^{-1} ۱۷۱۵ که مربوط به ارتعاشات کششی کربونیل مزدوج نشده در کتون‌ها و استرها و مزدوج شده در آلدهیدها و کربوکسیلیک اسیدها می‌باشد، به‌همراه پیک ناحیه cm^{-1} ۱۶۹۸، که مربوط به گروه‌های کششی کربونیل مزدوج شده در p- آریل کتون‌ها و پیوند دوگانه (C=C) در کانیفریل‌ها می‌باشد، حذف گردیده است. در نتیجه این حذف می‌توان پیشنهاد کرد که با حذف پیک cm^{-1} ۱۷۱۵، پیوند (C=O) احیاء گردیده و به گروه‌های اتری و الکلی که به صورت نواحی cm^{-1} ۳۴۳۱، cm^{-1} ۱۱۱۵ و cm^{-1} ۱۰۳۲ در جدول معرفی گردیده‌اند، افزوده شوند.

همچنین از دیگر تفاوت‌های مشخص شده در احیاء لیگنین کرافت صنوبر به‌وسیله سدیم بورهیدرید، می‌توان به حذف پیک cm^{-1} ۱۶۹۸، که نشان‌دهنده احیاء پیوند دوگانه (C=C) در ساختار کانیفریل‌ها است، اشاره نمود.

در ادامه باید یادآور شد که مطابق جدول، پرتودهی نوری و همچنین احیاء شیمیایی به‌وسیله سدیم هیدروسولفیت، اثر قابل توجه و ملموسی را به وسیله طیف‌بینی FT-IR در زمینه کاهش لیگنین کرافت صنوبر نشان نمی‌دهند.

به‌طورکلی در لیگنین کرافت صنوبر، با حذف گروه‌های کربونیل مزدوج نشده در کتون‌ها و استرها و مزدوج شده در آلدهیدها و اسیدها، که دارای جذبی در ناحیه cm^{-1} ۱۷۱۵ می‌باشند، به گروه عاملی الکلی (OH) در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۱ تبدیل می‌شوند. همچنین در خصوص تبدیل گروه‌های کربونیلی مزدوج شده در آریل کتون‌ها و پیوندهای دوگانه (C=C) که جذب‌شان در ناحیه cm^{-1} ۱۶۹۸، ظاهر می‌گردد؛ باید بگوییم که در اثر احیاء با سدیم بورهایدراید، پیوند دوگانه کینونی در لیگنین احیاء شده و با حذف این پیک، به پیوند یگانه (C-C) تبدیل می‌شود.

تحلیل طیف‌های FT-IR در لیگنین سودای باگاس

جدول ۳، نواحی ارتعاش‌های پیوندهای موجود در ساختار لیگنین سودای باگاس را در نمونه شاهد و نمونه‌های تغییر یافته بر اثر پرتودهی با تابش UV و دو احیاء کننده، سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت نشان می‌دهد.

جدول ۳- تحلیل طیف‌های FT-IR در لیگنین سودای باگاس (cm^{-1})

ردیف	نوع ارتعاش (cm^{-1})	لیگنین سودای باگاس			
		بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد)	بدون احیا و پرتودهی با تابش UV	احیا شده با	
				$NaBH_4$ + پرتودهی با تابش UV	$Na_2S_2O_4$ + پرتودهی با تابش UV
۱	ارتعاشات O-H کششی (با پیوند هیدروژنی)	۳٤۳۱	۳٤۳۱	۳٤۳۱	۳٤۳۱
۲	ارتعاشات کششی (sp^3) اختصاصی در مولکول ها ی (به صورت پیک w)	۲۹۹۹	۳۰۷۸	۲۹٦۰	۳۰۰۰
۳	ارتعاشات کششی نامتقارن C-H (sp^3) عمومی در $-CH_3$ (به صورت پیک s)	۲۹۳٤	۲۹۳٤	۳۹۳٤	۲۹۳٤
٤	ارتعاشات کششی C-H آروماتیکی	۲۸٤۹	۲۸٤۹	۲۸٤۹	۲۸٤۹
۵	C=O کششی مزدوج نشده گروه های کتون ها و استرها (عمدتاً با منشأ کربوهیدرات) و یا در مزدوج شده آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها	۱۷۱۵	۱۷۱۵	۰	۱۷۱۵
٦	C=O کششی مزدوج شده در p- آریل کتون ها و آمیدها + C=C کانیفریل ها	۱٦۸۰	۱٦۸۰	۰	۱٦۸۰
۷	ساختار انولی ، به طور اختصاصی در لیگنین ها (به صورت پیک w)	۱٦۳۵	۱٦۳۵	۱٦۳۵	۱٦۳۵
۸	ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک	۱٦۰۱	۱٦۰۱	۱۵۹۷	۱۵۹۷
۹	C=C اختصاصی برای کانیفریل آلدئید لیگنین + کششی نامتقارن در اسیدهای کربوکسیلیک+ ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک	۱۵٦۰	۱۵٦۰	۱۵٦۰	۱۵٦۰
۱۰	ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک	۱۵۱۷	۱۵۱۷	۱۵۱۷	۱۵۱۷
۱۱	ارتعاشات حلقه های S و G	۱۵۰۲	۱۵۰۳	۱۵۰۱	۱۵۰۲
۱۲	ارتعاشات خمشی CH_2	۱٤٦۰	۱٤٦۰	۱٤٦۰	۱٤٦۰
۱۳	ارتعاشات O-CH3 ویژه لیگنین ها	۱٤٤۸	۱٤٤۸	۱٤٤۸	۱٤٤۸
۱٤	ارتعاشات کششی C-O در اسیدهای کربوکسیلیک (به صورت پیک w)	۱٤۳۵	۱٤۳۵	۱٤۳۵	۱٤۳۵
۱۵	ارتعاشات خمشی C-H نامتقارن در $-CH_3$ (به صورت پیک m)	۱٤۲۱	۱٤۲۱	۱٤۲۱	۱٤۲۱
۱٦	ارتعاش خمشی درون صفحه ای CH_2 در استخوان بندی + ارتعاشات کششی متقارن در اسیدهای کربوکسیلیک	۱٤۲۵۰	۱٤۲۰	۱٤۲۰	۱٤۲۰
۱۷	ارتعاشات CH3 خمشی + ارتعاشات خمشی درون صفحه ای O-H در فنول ها	۱۳٦٤	۱۳٦٤	۱۳۸۵	۱۳٦٤
۱۸	ارتعاشات خمشی C-H (به صورت پیک m و بدون لرزش عملی)	۱۳٤۰	۱۳٤۰	۱۳۳۵	۱۳٤۰

ادامه جدول ۳

ردیف	نوع ارتعاش (cm^{-1})	لیگنین سودای باگاس			
		بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد)	بدون احیا و پرتودهی با تابش UV	احیا شده با $NaBH_4$ + پرتودهی با تابش UV	احیا شده با $Na_2S_2O_4$ + پرتودهی با تابش UV
۱۹	ارتعاشات حلقه S شکسته شده + تراکم دو حلقه S و G + ارتعاشات خمشی هیدروکسیل فنولی	۱۳۲۷	۱۳۲۹	۰	۱۳۲۹
۲۰	ارتعاشات حلقه G شکسته شده + ارتعاشات حلقه S	۱۲۶۵	۱۲۶۵	۱۲۷۰	۱۲۶۵
۲۱	ارتعاشات کششی C-O در فنول ها + ارتعاشات کششی C-O اترهای آریل آلکیل در استخوان بندی Ar-O-R + ارتعاشات خمشی O-H در اسیدهای کربوکسیلیک	۱۲۲۰	۱۲۲۰	۱۲۲۰	۱۲۲۰
۲۲	ارتعاشات خمشی پیوندهای کتونی ( ) (به صورت پیک m)	۱۱۵۳	۱۱۵۳	۱۱۵۵	۱۱۵۵
۲۳	ارتعاشات کششی C-O اترهای آلیفاتیک (R_1– O–R_2)	۱۱۲۳	۱۱۲۳	۱۱۲۳	۱۱۲۳
۲۴	ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای (oop) C-H آروماتیک + ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای (oop) O-H در اسیدهای کربوکسیلیک	۹۱۴	۹۱۴	۰	۹۱۴
۲۵	ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای (oop) C-H برای ترکیبات بنزنی با استخلاف ۱،۲،۴	۸۳۳	۸۳۳	۸۳۳	۸۳۳

* منظور از S و G به‌ترتیب حلقه‌های سیرینجیل و گوایسیل و پیک‌های s، m و w نیز به‌ترتیب به معنی قوی، متوسط و ضعیف می‌باشد.

مقایسه طیف‌های ارائه شده از لیگنین سودای باگاس برای بررسی تغییرات ایجاد شده

همان‌طور که از جدول ۳ قابل درک است، می‌توان این‌گونه استنباط کرد که حذف پیک ناحیه ۱۷۱۵ cm^{-1}، ناشی از احیاء گروه‌های کربونیلی مزدوج نشده در کتون‌ها و استرها به همراه مزدوج شده‌ها در آلدهیدها و اسیدکربوکسیلیک‌ها بوده که به صورت گروه‌های اتری و یا الکلی در نواحی ۳۴۳۱ cm^{-1}، ۱۱۲۳ cm^{-1} و ۱۰۳۲ cm^{-1} مبدل شده است. همچنین حذف پیک ۱۶۸۰ cm^{-1} را می‌توان ناشی از کاهش پیوند دوگانه(C=C) به پیوند ساده(C-C) برشمرد.

از طرف دیگر حذف پیک متعلق به ارتعاش‌های خمشی هیدروکسیل‌های فنولی در ناحیه ۱۳۲۷ cm^{-1} و ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه‌ای O-H در اسیدهای کربوکسیلیک واقع در ناحیه ۹۱۴ cm^{-1}، تأیید و تصدیق دیگری برای به وجود آمدن ترکیب‌های اتری درنتیجه واکنش احیاء با سدیم بورهیدرید می‌باشد.

به‌طورکلی در لیگنین سودای باگاس، بر اثر اعمال سدیم بورهیدرید بر روی این لیگنین، دو جذب در ناحیه‌های ۱۳۲۷ cm^{-1} و ۹۱۴ cm^{-1} نمونه شاهد حذف می‌گردد. در معرفی این دو پیک باید گفت که پیک ناحیه ۱۳۲۷ cm^{-1}، مربوط به شکسته شدن حلقه S، تراکم دو

حلقه S و G و ارتعاش‌های خمشی هیدروکسیل فنولی بوده و ناحیه $۹۱٤\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه‌ای C-H(oop) آروماتیک و ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه‌ای O-H(oop) در اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد. در واقع در لیگنین سودای باگاس در هر دو ناحیه $۱۳۲۷\ cm^{-1}$ و $۹۱٤\ cm^{-1}$ مقادیر جذب به صفر تقلیل یافته است.

برای توجیه مطلب می‌توان اینگونه استنباط کرد که گروه‌های عاملی همسایه با جذب‌های $۱۳۲۷\ cm^{-1}$ و $۹۱٤\ cm^{-1}$، در لیگنین باگاس یا وجود ندارند و یا نسبت به احیاء پیوندهایی که باعث حذف این دو پیک می‌شود، بی‌تفاوت هستند.

در حالت کلی استنباط می‌شود که سدیم بورهایدراید، در برقراری و یا گسستن اتصال و پیوند میان سیرینجیل و گوایسیل (این اتصال توسط پیوندβ-O-4 انجام می‌شود) که در نتیجه واکنش‌های رادیکالی اتفاق می‌افتد، تأثیر بسزایی را ایفا خواهد نمود.

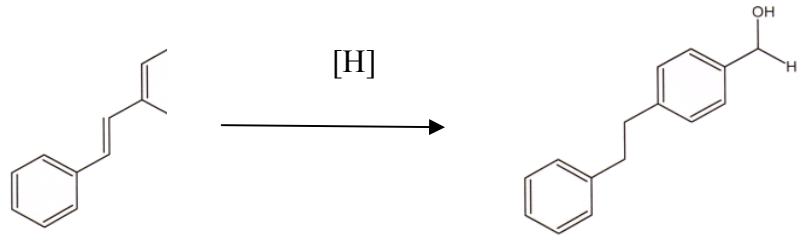
بحث

تغییرات ساختاری به‌دست آمده در ترکیب‌های لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس را که در نتیجه پرتودهی و اعمال احیاءکننده‌های سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت اتفاق می‌افتد، در جدول ٤ تعریف شده است.

جدول ٤- بررسی تغییرات و ارائه تفاوت‌های ساختاری در اثر اعمال احیاءکننده‌های نوری و شیمیایی بر ترکیب‌های کرافت صنوبر و لیگنین سودای باگاس

ترکیب لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس	اعمال و مقایسه تغییرات			
	بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد)	بدون احیا و پرتودهی با تابش UV	احیا شده با $NaBH_4$ + پرتودهی با تابش UV	احیا شده با $Na_2S_2O_4$ + پرتودهی با ابش UV
تفاوت‌های ساختاری نمونه‌های احیاشده و پرتودهی شده در نتیجه اعمال تغییرات	نمونه شاهد	بدون تغییر	احیا گروه های کربونیل (C=O) به الکلی (C-OH) و یا اتری (C-O--) و همچنین کاهش پیوند دوگانه C=C به پیوند یگانه (C-C)	بدون تغییر

در حالت کلی احیاء دو گروه عاملی کربونیل و پیوند دوگانه بر روی لیگنین‌های کرافت صنوبر و سودای باگاس را به طور شماتیک می‌توان به صورت واکنش کاهشی زیر ارائه نمود:



Stillbene Carboxaldehyde[1]

شکل ۲- احیا کروموفور کربونیل (C=O) و پیوند دوگانه (C=C) در ماکرومولکول لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس $Na_2S_2O_4$ یا $NaBH_4$ =[H]

همان طور که در واکنش بالا مشاهده می‌شود، احیاء دو رنگ‌ساز کربونیل به الکل و پیوند دوگانه به یگانه، جزء اصلی تغییرات به‌دست آمده در نتیجه کاهش در ساختار می‌باشد.

منابع مورد استفاده

- آزاد فلاح . محمد ، نوری . آرزو ، ۱۳۸۸ ، آنالیز تخریب نوری لیگنین حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی رنگبری شده پهن برگان با استفاده از طیف‌بینی C-NMR ، دو فصلنامه علمی - پژوهشی تحقیقات علوم و چوب و کاغذ ایران ، ۲٤ (۲) ، ۲٦۳-۲٥٤
- روبرتس . جان کریستوفر، ۱۹۹۱ ، شیمی کاغذ ، ترجمه سید احمد میرشکرایی و حسن صادقی فر ، انتشارات آییژ، ۱۳۸۱
- صادقی فر . حسن ، میر شکرایی . سید احمد ، ۱۳۸٤ ، بررسی لیگنین چوب صنوبر ۲- تعیین خصوصیات با روش های طیف سنجی FT-IR و UV-Vis ، مجله علمی - پژوهشی علوم کشاورزی، ۱۱(۳) ، ٤۹-٥۷
- Forsskahi . I , 2000 , Brightness reversion , Forest products chemistry , Chapter 5 , 25-41
- Kennedy . J . F , Phillips . G . O , Williams . P . A , 1989 , Wood processing and utilization , England , 43 , 242-258
- Kringstad , K.P. and Lin , S.Y; 1970 , primal journal : Tappi 53 : 12 , 2296 - 2315
- Lin , S.Y.and Kringstad , K.P, 1970b , primal journal : Tappi 53 : 9 , 1675 - 1697
- Mansouri . Nour – Eddine El , Salvado , Joan , 2007 , Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins , Industrial crops and products 26 , 116-124
- Monica . EK , Helena . L , 1991 , A stady on the mechanism of the photo – yellowing of partially acetylated ground wood pulps , 6th international symposim on wood and pulping chemistry , Australia , April 30 , 97 , 123-141
- Muller . uwe , Ratzsch . Manfred , Schwanninger . Manfred , Steiner . Melanie , Zobl . herald , 2003 , Yellowing and IR – changes of spruce wood as result of uv – irradiation , Elsevier , Journal of photochemistry and photobiology B: Biology 69 , 97-105
- Proniewicz . Leonard M , Paluszkiewicz . Czeslawa , Weselucha – Birczynska . Aleksandra , Baranski . Andrzej , Dutka . Dorota , 2002 , FT- IR and FT-Raman study of hydrothermally degraded groundwood containing paper , Elsevier , Journal of molecular stracture 614 , 345-353
- Shen . Qing , Zhang Tao , Zhu. Mei-Fang , 2008 , A comparison of the surface properties of lignin and sulfonated lignins FT-IR spectroscopy and wicking technique , Elsevier , Colloids and surfaces A : Physicochem . Eng . Aspects 320 , 57- 60
- Trinsoutrot . I , Jocteur Monrozier . L , Cellier . J , Waton . H , Alamercery . S , Nicolardot . B , 2001 , Assessment of the biochemical composition of oilseed rape (Brassica napus . L) ^{13}C - labeled residues by global methods , FT-IR and $^{13}CNMR$ CP/MAS , kluwer Academic Publishers . Printed in the Netherlands , Plant and soil 234 : 61-72

۱ - استیلبن کربوکسالدهید، گوشه ای از ساختار موجود در لیگنین می باشد ؛ که هر دو گروه عاملی مورد نظر در بحث را دارا می باشد .

Studing the effect of reducing agents (sodium borhydrade and sodium dithionite) on chemical structures of poplar kraft and bagasse soda alkali lignin by FT-IR spectroscopy

Azimvand, J.*[1] , Mirshokraie, S.A.[2] and Abdulkhani, A.[3]

1* -.Corresponding author: M.Sc., Dept. of Organic Chemistery, Payam Noor University, Tehran, Iran
Email: ch.Azimvand@yahoo.com
2- Professor, Dept. of Organic Chemistry, Payam Noor University,Tehran, Iran
3- Assistant professor, Dept. of Wood and Paper Science and Technoloy, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: April, 2011 Accepted: April, 2012

Abstract

In this study, the chemical changes of functional groups (C=O) and double bond (C=C), induced in the structures of poplar kraft lignin and bagasse soda lignin were investigated. The reducing effect of sodium borohydride and sodium hydrosulfite, followed by the UV irradiation on these two compounds were determined using FT-IR spectroscopy. Results showed that, reduction of the lignin by reducing chemical imparted stability in lignin structure against UV light. The FT-IR spectroscopy showed that, the major light stabilizing phenomenon that is responsible for this stability is the conversion of carbonyl groups (C=O) alcohol group (C-OH) and double bonds (C=C) to single bonds (C-C). Between the two reducing compound, sodium borohydride showed better performance than sodium hydrosulfite.

Kay words: Poplar kraft lignin, bagasse soda lignin, sodium borohydride, sodium hydrosulfite, FT-IR spectroscopy.