

## آنالیز تخریب نوری لیگنین حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی-مکانیکی رنگبری شده پهن برگان با استفاده از طیف بینی $^{13}\text{C-NMR}$

محمد آزادفلاح<sup>۱\*</sup> و آرزو نوری<sup>۲</sup>

\* - مسئول مکاتبات، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، پست الکترونیک: adfallah@ut.ac.ir  
۲ - کارشناس ارشد، مهندسی شیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۳۸۸

تاریخ دریافت: دی ۱۳۸۷

### چکیده

زرد شدن خمیر کاغذهای مکانیکی غنی از لیگنین عمدتاً به تغییرات ایجاد شده در اثر نور در ساختار لیگنین نسبت داده می‌شود. لذا در این تحقیق تخریب نوری لیگنین چوب آسیابی (MWL) حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگبری شده (BCMP) مخلوط پهن برگان مطالعه شد. به منظور مطالعه تخریب نوری، نمونه‌های لیگنین بر روی کاغذ صافی واتمن آغشته شدند و بعد از پرتو دهی با نور UV برای مدت زمان ۴ ساعت و بازیابی مجدد، با استفاده از طیف بینی  $^{13}\text{C-NMR}$  آنالیز شدند. پرتو دهی موجب شکست پیوندهای  $\beta\text{-O}$ ، افزایش تعداد گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل فنولی، کاهش تعداد گروه‌های متوکسیل در اثر متیل زدایی و کاهش گروه‌های هیدروکسیل نوع اول و نوع دوم شد. مقدار ساختارهای متراکم  $\beta\text{-}\beta$  و  $\beta\text{-}\beta\text{-}\beta$  در اثر پرتو دهی افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: لیگنین MWL، تخریب نوری، خمیر کاغذ CMP،  $^{13}\text{C-NMR}$ .

### مقدمه

ضعف اساسی اغلب خمیر کاغذهای مکانیکی و محصولات کاغذی حاصل از آنها، تمایل به زرد شدن ناشی از نور یا برگشت روشنی است که مانع اصلی استفاده گسترده از این نوع خمیر کاغذها بویژه در تولید فرآورده‌های کاغذی سفید بادوام می‌باشد.

زرد شدن خمیر کاغذهای مکانیکی عمدتاً به تغییرات 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 ترکیبات مدل لیگنین انجام گرفته و مشخص شده است که این رفتار در اثر تعامل گروه‌های عاملی لیگنین با بخش UV<sup>۱</sup> نور خورشید در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰nm صورت می‌گیرد (Leary ۱۹۹۴، Davidson ۱۹۹۶). از آنجا که تلاش برای متوقف ساختن زرد شدن نوری خمیر کاغذهای مکانیکی مبتنی بر دانش و درک صحیح از مکانیسم برگشت رنگ است و چون این پدیده به لیگنین موجود در خمیر کاغذ برمی‌گردد، بنابراین آگاهی از مکانیسم تخریب و ماهیت رنگسازها، جهت دستیابی به

رفتار نوری لیگنین (BCTMP)<sup>۳</sup> چوب سوزنی‌برگان نیز از طریق جداسازی با هیدرولیز ملایم اسیدی و آغشته‌سازی بر روی ورقه‌های سلولزی مطالعه و ثابت شده است که ورقه‌های فرآوری شده خواص زرد شدن مشابه با خمیرکاغذ BCTMP از خود نشان می‌دهند. مطالعات طیف بینی، حاکی از حذف ساختار گویاسیل لیگنین و تشکیل گروه‌های کربوکسیلی یا کربونیلی مزدوج هنگام فرآیند زرد شدن نوری است. Azadfallah و همکاران (۲۰۰۸) با استفاده از طیف بینی FTIR و HPSEC تغییرات ساختاری ایجاد شده در لیگنین اسیدولیز طی پرتودهی را در یک ماتریس سلولزی مطالعه کردند.

در این تحقیق تخریب نوری لیگنین MWL خمیرکاغذ CMP رنگبری شده با پروکسید هیدروژن به کمک طیف بینی  $^{13}C-NMR$  بررسی شده است.

### مواد و روشها

برای تهیه لیگنین، از خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی پهن‌برگان (مخلوط گونه‌های ممرز، غان، صنوبر و راش) تولید شرکت چوب و کاغذ مازندران و رنگبری شده با پروکسید هیدروژن (BCMP) استفاده شد. روشنی خمیرکاغذ برابر با ۷۱٪ ISO، شاخص زردی ۲۷٪ و بازده آن برابر با ۸۳٪ بود.

### جداسازی لیگنین از خمیرکاغذ BCMP

جداسازی لیگنین با استفاده از روش Lawther و همکاران (۱۹۹۶) انجام شد. قبل از جداسازی لیگنین، خمیرکاغذ BCMP به مدت ۲۴ ساعت با استون استخراج گردید. سپس خمیر طی یک شب در هوای آزاد خشک

بهترین راه حل عملی رفع این مشکل یک ضرورت است.

فوتوشیمی خمیرکاغذهای غنی از لیگنین با استفاده از لیگنین چوب آسیاب شده (MWL)<sup>۲</sup> به دفعات بررسی شده است (Wang و همکاران ۱۹۹۶، ۱۹۹۸؛ Argyropoulos و Sun ۱۹۹۶). این لیگنین‌ها اغلب از خمیرکاغذهای مکانیکی رنگبری شده و رنگبری نشده جداسازی شده و تخریب نوری آنها در محیط عادی و حالت‌های مختلف در حضور و فقدان بازدارنده‌ها مطالعه شده است. مطالعات طیف بینی  $^{31}P-NMR$  لیگنین چوب آسیابی تولید شده از BTMP نشان داده که پرتودهی باعث شکست  $\beta-O-4$  اتراها و تشکیل همزمان واحدهای فنولی جدید می‌شود. علاوه بر این، واحدهای فنولی متراکم شده مرتبط با  $C_6$  نیز در لیگنین افزایش می‌یابد (Argyropoulos و Sun ۱۹۹۶).

روش‌های طیف‌بینی متعددی برای مطالعه تغییرات شیمیایی ایجاد شده در لیگنین به کار رفته‌اند که در این زمینه از طیف بینی رامان نیز به طور گسترده در مطالعات لیگنین و مواد لیگنوسلولزی استفاده شده است. حساسیت بسیار بالا نسبت به ساختارهای رنگساز یکی از نقاط قوت طیف‌بینی رامان است (Agarwal, ۲۰۰۰) و به همین دلیل از این تکنیک برای مطالعه زردشدن خمیرکاغذهای مکانیکی بهره گرفته شده است. به طور مثال Agarwal (۱۹۹۸) به هنگام مطالعه خمیرکاغذهای TMP زرد شده، با استفاده از طیف بینی رامان با آشکارسازی باند جدیدی در  $1675\text{ cm}^{-1}$ ، گروه‌های عاملی p-کینون را مهم‌ترین عامل کاهش روشنی در خمیرکاغذهای مکانیکی معرفی کرد.

بود قطره قطره ریخته و رسوب داده شد. رسوب حاصل با استفاده از یک صافی کروزه نمره ۴ جمع‌آوری و با اتر اضافی شستشو شد و سپس تحت خلأ با  $P_2O_5$  خشک شد.

### آغشته سازی کاغذهای صافی با لیگنین

کاغذهای صافی واتمن نمره ۱ به قطر ۱۱cm با ۲ میلی‌لیتر محلول دیوکسان - آب با نسبت ۹ به ۱ محتوی لیگنین BCMP آغشته شدند. عمل آغشته سازی با استفاده از یک سرنگ و بر روی هر دو سطح کاغذ صافی انجام شد. به منظور شبیه‌سازی مقدار لیگنین خمیر کاغذهای BCMP، کل مقدار لیگنین آغشته شده به کاغذ صافی برابر با ۲۱ درصد وزنی (۱۶۸mg) بود. سپس ورقه‌های آزمون فرآوری شده طی یک شب تحت خلأ جزئی بر روی  $P_2O_5$  داخل دسیکاتور خشک شدند.

### فوتولیز کاغذهای صافی تیمار شده

عمل فوتولیز (نورکافت) نمونه‌های آغشته به لیگنین در داخل یک فوتوراکتور و در دمای حدود  $30^\circ C$  انجام شد. این فوتوراکتور مجهز به ۴ لامپ UV با  $\lambda_{max} = 350nm$  است که دمای داخلی آن به کمک دو پروانه و یک ترموستات کنترل می‌شود. عمل فوتولیز به مدت ۴ ساعت انجام شد. قابل ذکر است که هر سطح کاغذ برای نصف مدت پرتودهی، فوتولیز گردید.

### استخراج لیگنین فوتولیز شده

بعد از پرتودهی، به منظور بازیابی لیگنین، کاغذ صافی‌های فوتولیز شده به طور کامل با مخلوط ۱:۹ دیوکسان-آب استخراج شدند. برای این منظور کاغذ

شد. خمیر کاغذ استخراج شده داخل یک آسیاب گلوله‌ای چرخان با سرعت چرخش ۸۰ rpm و در حالت خشک برای مدت زمان ۱۴۴ ساعت با استفاده از مخلوطی از گلوله‌هایی از جنس آلومینا با قطر ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌متر آسیاب گردید. بعد مقدار ۱۰۰ گرم از خمیر کاغذ آسیاب شده تحت تیمار با دیوکسان: آب (V/V 96:4) قرار گرفت. عملیات تیماردهی به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و تاریکی انجام شد. به ازاء هر گرم خمیر کاغذ از ۱۰ میلی‌لیتر حلال استفاده شد. پس از ۲۴ ساعت محلول بوسیله سانتریفوژ (۵۰۰۰ rpm) از خمیر کاغذ آسیاب شده جداسازی گردید. عملیات تیماردهی با دیوکسان ۳ بار انجام شد و محلولهای بدست آمده با هم مخلوط شدند.

محلول‌های جمع‌آوری شده تحت فشار کاهش یافته و در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد تغلیظ شدند. پس از رسیدن به غلظت مطلوب مقداری آب به سیستم اضافه شد تا لیگنین حل شده ته‌نشین شود. لیگنین ته‌نشین شده بوسیله سانتریفوژ (۸۰۰۰rpm) جداسازی شد. لیگنین حاصل با آب مقطر شستشو و در دسیکاتور در حضور پنتا اکسید فسفر و خلأ جزئی خشک شد.

### خالص سازی لیگنین

خالص سازی لیگنین نیز مطابق با روش Lawther و همکاران (۱۹۹۶) انجام شد. برای این منظور لیگنین به دست آمده به منظور خالص‌سازی بیشتر و حذف کربوهیدرات‌های باقیمانده در مخلوط اسید استیک و آب با نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ به‌عنوان حلال به میزان ۱۰ میلی‌لیتر به ازای هر گرم لیگنین حل شد. سپس محلول به دست آمده به داخل حلال اتر که در حال هم‌زدن مداوم

نمره ۴ جمع‌آوری و با اتر شستشو داده شد. سپس نمونه‌ها در یک دسیکاتور تحت خلأ جزئی بر روی  $P_2O_5$  خشک شدند.

### طیف بینی $^{13}C$ -NMR کمی

طیف‌های  $^{13}C$ -NMR نمونه‌های لیگنین استیل‌دار شده و لیگنین استیله نشده با طیف‌سنج NMR ۴۰۰ مگاهرتز BRUKER مدل AVANCE ۴۰۰ گرفته شدند. برای این منظور ۳۰۰ میلی‌گرم از نمونه در ۰/۶ میلی‌لیتر حلال  $DMSO - d_6$  حل شد و طیف آنها در دمای اتاق و داخل پروب‌های با قطر داخلی ۵ میلی‌متر گرفته شد. تعداد ۸۰۰۰ اسکن با زمان تأخیر در آسایش ۸ ثانیه و زمان اکتساب ۱/۴ ثانیه برای هر نمونه اعمال شد. زاویه پالس ۹۰ درجه و فرکانس عملیاتی ۱۰۰ MHz و IGD به‌عنوان مد عملیاتی انتخاب شد. انتگرال سطح زیر پیکها با نرم‌افزار دستگاه بعد از گرفتن طیفها تعیین شد.

### نتایج

طیف‌های  $^{13}C$ -NMR لیگنین MWL خمیرکاغذ BCMP قبل و بعد از پرتودهی و همچنین طیف‌های مربوط به نمونه‌های استیله شده آن قبل و بعد از پرتودهی به‌ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده‌اند. انتساب سیگنال‌ها مطابق با روش Robert (۱۹۹۲) و Capanema و همکاران (۲۰۰۵) انجام و نتایج حاصل از انتگرال‌گیری طیف‌ها به صورت نسبت انتگرال سیگنال یک نوع کربن معین به یک ششم انتگرال کربن‌های حلقه آروماتیک (ناحیه طیفی ۱۰۳ - ۱۶۰ ppm) در جدول ۱ ارائه شده است. بنابراین مقایسه شکل ظاهری طیف‌ها و همین‌طور نتایج حاصل از انتگرال‌گیری قبل و بعد از پرتودهی نشان

صافی‌ها را به شکل حلقه درآورده و جداگانه داخل لوله آزمایش قرار داده شدند. سپس ۴ بار با ۲۵ml مخلوط دیوکسان - آب عمل استخراج با دقت انجام شد. محلولهای استخراج شده با یکدیگر ترکیب و پس از صاف کردن تحت فشار کاهش یافته در  $45^{\circ}C$  تغلیظ شدند. لیگنین فوتولیز شده به صورت منجمد خشک و توسط یک پمپ خلأ با قدرت بالا، بر روی  $P_2O_5$  در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. بازده لیگنین بازیافتی این روش بین ۸۲ تا ۹۲ درصد متغیر بود.

### استیلاسیون نمونه‌های لیگنین

مطابق با روش Lundquist (۱۹۹۲)، استیلاسیون نمونه‌های لیگنین با ریختن ۲ میلی‌لیتر مخلوط انیدرید استیک و پیریدین (۱:۷/۷، v/v) بر روی ۱۰۰ میلی‌گرم نمونه در داخل یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری در دمای اتاق و طی مدت یک شب انجام شد. سپس به منظور حذف اسید استیک و پیریدین از نمونه، به مدت ۳۰ دقیقه پس از افزودن ۲۵ میلی‌لیتر اتانول به مخلوط، تبخیر حلالها در فشار کاهش یافته در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد انجام شد. عمل افزودن اتانول و تبخیر آن برای حذف کامل اسید استیک و پیریدین ۱۰ بار تکرار شد. مشتق استات لیگنین پیش از گرفتن طیف  $^{13}C$ -NMR با روشی که در ذیل تشریح شده است، خالص‌سازی شد.

### خالص‌سازی استات لیگنین

استات لیگنین حاصل از مرحله قبل در ۲ میلی‌لیتر کلرو فرم حل شد. سپس محلول حاصل به ۱۰۰ میلی‌لیتر اتر که با همزن مغناطیسی هم زده می‌شد قطره قطره اضافه شد. استات لیگنین رسوب کرده با استفاده از صافی کروزه

سیگنال‌ها از مقدار انتگرال ۱/۲۱ به ۰/۵۹ را در این ناحیه طیفی در اثر پرتودهی نشان می‌دهد.

تعیین گروه‌های هیدروکسیل با استفاده از انتگرال‌گیری در ناحیه (۱۶۸/۵-۱۷۱/۵ ppm) و از روی طیف‌های لیگنین استیله شده انجام شد. نتایج نشان می‌دهند که شدت دو سیگنال در ناحیه ppm ۱۷۱/۶ - ۱۷۰/۴ هیدروکسیل فنولی منطبق بر PhOH گواپاسیل (G) و سیرینجیل (S) در اثر پرتودهی به میزان ۰/۱۲ واحد افزایش یافته‌اند و به‌عکس از مقدار گروه‌های هیدروکسیل نوع اول در ناحیه ppm ۱۶۸/۵ - ۱۶۹/۵ و نوع دوم در ناحیه ppm ۱۶۹/۵ - ۱۷۰/۴ در اثر پرتودهی به ترتیب ۰/۰۲۲ و ۰/۰۹۲ واحد کاسته شده است.

### نتایج

تشکیل وانیلیک / سیرینجیک اسید نشان می‌دهد که شکست پیوند  $\beta$ - $\beta$  یک واکنش غالب در تخریب نوری لیگنین است. این واکنش احتمالاً با شکست  $\beta$ -O- $\beta$  اثر در واحدهای دارای گروه‌های  $\alpha$ -C=O همراه است.

کاهش شدت سیگنال در ناحیه طیفی ppm ۱۰۳-۱۲۵ و افزایش شدت سیگنال در ناحیه طیفی ppm ۱۲۵-۱۴۰ می‌تواند به تراکم حلقه‌های آروماتیکی و به عبارتی به تشکیل ساختارهای متراکم نسبت داده شود. اصطلاح ساختارهای متراکم به واحدهای فنولی لیگنین اشاره دارد که حامل استخلاف‌هایی در موقعیت  $C_5$  واحدهای فنیل پروپان یعنی واحدهای  $5'-5$ ،  $5-O$  و  $4-O-5$  هستند. تشکیل واحدهای فنولی متراکم مرتبط با  $C_5$  نظیر فنیل کوماران ( $\beta$ -5) در اثر پرتودهی لیگنین چوب آسیابی BTMP (Argyropoulos و Sun ۱۹۹۶) و مطالعه مدل‌های لیگنین نیز به اثبات رسیده است (Castellan و همکاران

می‌دهد که دو نمونه دارای تفاوت‌های ساختمانی قابل توجهی می‌باشند. مهمترین این تفاوت‌ها و منشاء آنها به شرح زیر است.

افزایش شدت سیگنال‌ها از ۲/۵۵ به ۲/۹۵ در ناحیه طیفی ppm ۱۶۰-۱۸۵ مربوط به نمونه پرتودهی شده MWL را به گروه‌های کربوکسیلی تشکیل شده در اثر اکسایش کربن‌های  $\alpha$ ،  $\beta$  و  $\gamma$  در زنجیره جانبی می‌توان نسبت داد. یکی از پیک‌های تیز (ppm ۱۶۷/۵) در این ناحیه مربوط به گروه کربوکسیلی وانیلیک اسید و سیرینجیک اسید و یا احتمالاً دیگر واحدهای از نوع بنزوئیک اسید است.

سیگنال‌های موجود در بخش میدان قوی ناحیه آروماتیکی (ناحیه طیفی ppm ۱۰۳-۱۲۵) که عمدتاً به کربن‌های آروماتیکی نوع سوم (5، 6C، 7C) مربوط هستند، در اثر پرتودهی کاهش نشان می‌دهند. این کاهش به میزان ۰/۲۱ واحد می‌باشد. سیگنال‌های مربوط به کربن‌های آروماتیکی نوع چهارم در ناحیه طیفی ppm ۱۲۵-۱۴۰ افزایش ۰/۳ واحدی را نشان می‌دهند. همچنین شدت سیگنال موجود در ناحیه ppm ۵۵-۵۷ که به گروه متوکسیل آروماتیکی مربوط است در اثر پرتودهی به میزان ۰/۳۴ واحد کاهش یافته است. از شدت سیگنال‌ها در ناحیه طیفی مربوط به کربن‌های آلیفاتیک اکسیژن‌دار (ppm 58-90) نیز در اثر پرتودهی ۰/۵۷ واحد کاسته شده است. بر شدت سیگنال‌ها در ناحیه طیفی مربوط به  $C_{\beta}$  در ساختارهای  $\beta$ -5 و  $\beta$ -5 (ppm ۵۳-۵۵) بعد از پرتودهی به میزان ۰/۰۵ واحد افزوده شده است. کل ساختارهای  $\beta$ -O- $\beta$  را می‌توان از روی اندازه‌گیری شدت سیگنال‌ها در ناحیه طیفی ppm ۸۲/۵ - ۸۸ تعیین کرد (Capanema و همکاران ۲۰۰۵). نتایج کاهش شدت

۱۹۹۱). به نظر می‌رسد به علت محدودیت موقعیت‌های تراکم، ساختارهای متراکم در واحدهای سیرینجیل بیشتر از نوع اتصالات  $\beta-\beta$  باشند. در واقع افزایش سیگنال‌های مربوط به  $C_{\beta}$  در ساختارهای  $\beta - O - \beta$  و  $\beta - O - \beta$  می‌تواند تأییدی بر تشکیل این قبیل ساختارهای متراکم در اثر فرآیند تخریب نوری باشد.

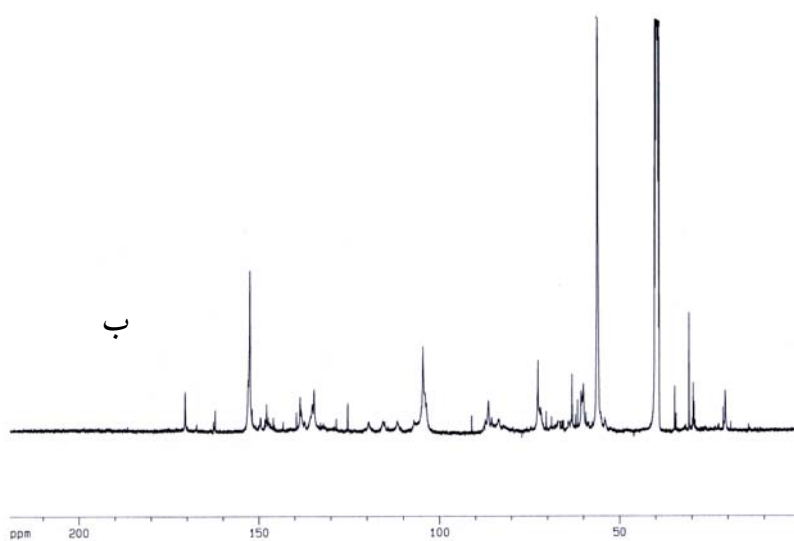
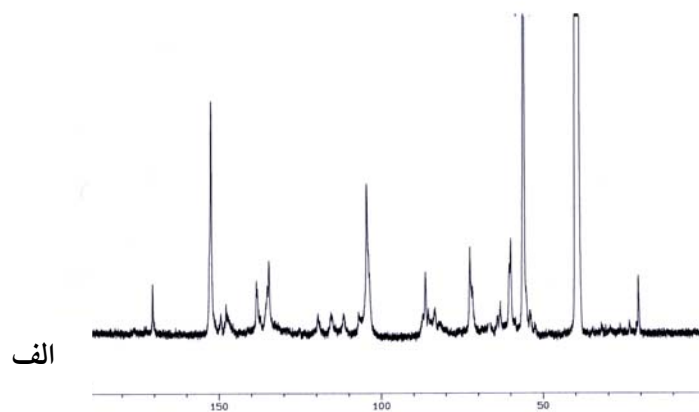
بنابراین برای شکست ساختار درشت مولکول لیگنین در اثر نور دو مسیر واکنش اصلی پیشنهاد شده است. یکی شکست اتصال فناسیل -  $O - \beta$  - آریل اتر حالت‌های

برانگیخته سینگلت و تریپلت گروه‌های کربونیل آروماتیکی (Schmidt و همکاران ۱۹۹۱؛ Gierer و همکاران ۱۹۷۲) و مسیر دیگر جدا شدن هیدروژن بنزیلی از یک گروه گوایاسیل - گلیسرول -  $\beta - O - \beta$  - گوایاسیل اتر و تولید رادیکال‌های آزاد کتیل و فنوکسی است (Schmidt و Heitner ۱۹۹۳). در هر دوی این مسیر شکست اتصالات  $\beta - O - \beta$  در اثر فوتولیز اتفاق می‌افتد. بنابراین کاهش شدت سیگنال‌ها در ناحیه طیفی ppm ۸۸-۸۲/۵ را می‌توان به شکست اتصالات  $\beta - O - \beta$  در اثر پرتودهی نسبت داد.

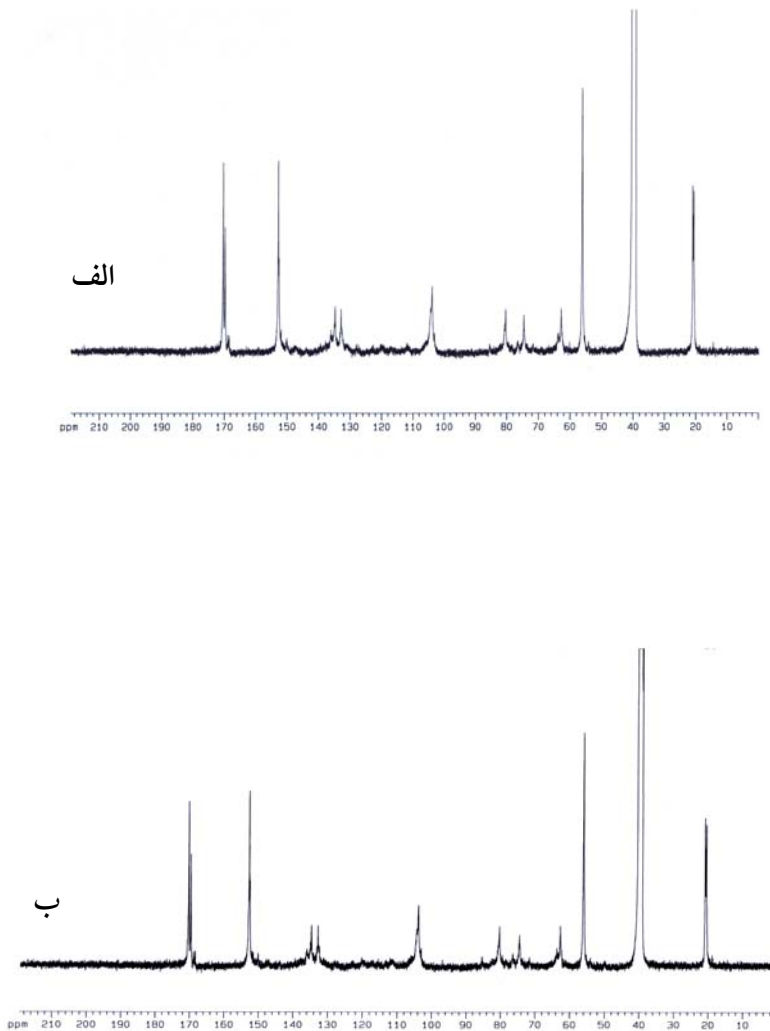
جدول ۱- انتساب سیگنال‌ها و تعداد کربن‌های متناظر با ناحیه‌های مختلف جابه‌جایی شیمیایی در طیف‌های  $^{13}C$  NMR

#### لیگنین BCMP قبل و بعد از پرتودهی

ناحیه طیفی	دامنه جابجایی شیمیایی (ppm)	نوع کربن‌ها	انتگرال	C تعداد/ Ar (پرتودهی نشده)	انتگرال	C تعداد/ Ar (پرتودهی شده)
۱	۵۵-۵۳	$C_{\beta}$ در ساختارهای $\beta - O - \beta$	۱/۷۰	۰/۱۸	۱/۹۳	۰/۲۱
۲	۵۷-۵۵	متوکسیل آروماتیکی	۱۵/۷۸	۱/۶۵	۱۲/۰۳	۱/۳۱
۳	۹۰-۵۷	آلیفاتیک اکسیژن‌دار	۲۸/۷۴	۳/۰۰	۲۲/۳۲	۲/۴۳
۴	۸۸-۸۲/۵	$\beta - O - \beta$ کل	۱۱/۵۴	۱/۲۱	۵/۴۷	۰/۵۹
۵	۱۱۰-۱۰۳	$C_{\alpha}/C_{\beta}$ در واحدهای سیرینجیل	۱۵/۲۰	۱/۵۹	۱۴/۳۴	۱/۵۶
۶	۱۲۵-۱۰۳	آروماتیک نوع سوم (C-H)	۲۲/۵۹	۲/۳۶	۱۹/۷۲	۲/۱۵
۷	۱۴۰-۱۲۵	آروماتیک نوع چهارم (C-C)	۱۶/۰۴	۱/۶۸	۱۸/۱۹	۱/۹۸
۸	۱۶۰-۱۴۰	آروماتیک اکسیژن‌دار	۱۹/۷۵	۲/۰۶	۱۸/۳۱	۱/۹۹
۹	۱۶۰-۱۰۳	کل کربن آروماتیکی	۵۸/۵۴	۶/۱۲	۵۶/۲۲	۶/۱۲
۱۰	۱۸۵-۱۶۰	$C=O$ در کربوکسیلیک اسیدها	۲/۵۵	۰/۲۷	۲/۹۵	۰/۳۲
داده‌های حاصل از نمونه‌های استیله شده						
۱۱	۱۶۸/۵-۱۶۹/۵	OH نوع اول	-	۰/۸۲۳	-	۰/۸۰۱
۱۲	۱۶۹/۵-۱۷۰/۴	OH نوع دوم	-	۰/۶۹۷	-	۰/۶۰۲
۱۳	۱۷۱/۶-۱۷۰/۴	OH فنولی	-	۰/۰۵۶	-	۰/۱۷۶



شکل ۱- طیف‌های  $^{13}\text{C}$ -NMR لیگنین استیله نشده خمیر کاغذ BCMP پرتودهی نشده (الف) و پرتودهی شده برای مدت زمان ۴ ساعت (ب)



شکل ۲- طیف‌های  $^{13}\text{C-NMR}$  لیگنین استیله شده خمیر کاغذ BCMP پرتودهی نشده (الف) و پرتودهی شده برای مدت زمان ۴ ساعت (ب)

کاهش عمده شدت سیگنال‌ها در ناحیه مربوط به کربن‌های آلیفاتیک اکسیژن‌دار احتمالاً به شکست اکسایشی  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$  مربوط است که باعث تغییر شکل کربن‌های  $\alpha$ - به گروه‌های کربونیل در وانیلیک اسید و سیرینجیک اسید و ساختارهای مربوطه در مونومرها و

کاهش در ناحیه ۵۵-۵۷ ppm در اثر متیل‌زدایی بوده و به تشکیل کاتکول‌ها می‌انجامد. این کاتکول‌ها در اثر اکسایش به کینون‌ها تبدیل می‌شوند که حدواسط‌های مهمی در تشکیل کروموفورها هستند و موجب زرد شدن خمیر کاغذهای مکانیکی می‌شوند.



- Quantitative characterization of a hardwood milled wood lignin by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 9639-9649.
- Castellan, A., Zhu J.H., Colombo, N., Nourmamode, 1991. An approach to understanding the mechanism of protection of bleached high yield pulps against photoyellowing by reducing agent using the lignin model dimmer: 3,4-dimethoxy- $\alpha$  (2'-methoxyphenoxy)-acetophenone. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 58, 263-273.
- Davidson, R.S., 1996. The photodegradation of some naturally occurring polymers. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, 33, 3-25.
- Gierer, J., Lin, S.Y., 1972. Photodegradation of lignin. *Svensk papperstidn.* 75(7):233.
- Lawther, J.M., Sun, R. and Banks, W., 1996. Extraction and comparative characterization of ball-milled lignin (LM), enzyme lignin (LE) and alkali lignin (LA) from wheat straw. *Cellul Chem Technol* 30, 395-410.
- Leary, G.J., 1994. Recent progress in understanding and inhibiting the light-induced yellowing of mechanical pulps. *J. Pulp Paper Sci.*, 20(6): 154-160.
- Li, Cang and Ragauskas, A. J., 1999. Brightness reversion of mechanical pulps. Part XIII: photoinduced degradation of lignin on cellulose matrix. *J. Wood Chemistry and Technology*, 19(1&2), 43-60.
- Lundquist K., 1992. Proton (H) NMR Spectroscopy. In: *Methods in Lignin Chemistry*. (Lin S.Y. and Dence C.W. Eds). SpringerVerlag Berlin Heidelberg, PP.242-249.
- Robert D, 1992. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. In: *Method in Lignin Chemistry* (Lin S.Y. and C.W.Dence, Eds.) Springer Verlag Berlin Heidelberg, pp.251-273.
- Schmidt, J.A., Heitner, C., 1993. Light induced yellowing of mechanical and ultra high yield pulps. Part 2. Radical-induced cleavage of etherified guaiacylglycerol- $\beta$ -arylether groups is the main degradative pathway. *J. Wood Chem. Technol.* 13(3):309
- Schmidt, G.A., Berinstain, A.B., Derege, F., Heitner, C., Johnston, L.J., Scaiano, J.C., 1991. Photodegradation of the lignin model  $\alpha$ -guaiacoxycetoveratrone. Unusual effects of solvent, oxygen and singlet state participation. *Can. J. Chem.* 69, 104.
- Wang, J., Heitner, C., and R. St. John Manley, 1996. The photodegradation of milled wood lignin. Part II: The effect of inhibitors, *J. Pulp Paper Sci.*, 22(2): 58-63.
- Wang, J., Heitner, C., and R. St. John Manley, 1998. The photodegradation of milled-wood lignin. Part III, The effect of time and media, *J. Pulp Paper Sci.* 24(11): 337-340.
- گروه‌های انتهایی پلیمرمی‌شود. در عین حال اکسایش کربن‌های  $\gamma$  نیز ممکن است اتفاق بیفتد.
- افزایش گروه‌های هیدروکسیل فنولی به این دلیل است که بعضی از رادیکال‌های آزاد فنوکسی حاصل از شکست  $\beta$ -O-4، با جداسازی هیدروژن، واحدهای فنولی جدید را بوجود می‌آورند.
- به طور کلی نتایج بوضوح نشان می‌دهند که پرتودهی با نور UV در طول موج حداکثر 350nm در شرایط محیط موجب تخریب اکسایش نوری لیگنین جداسازی شده از خمیر کاغذ CMP رنگبری شده با پروکسید هیدروژن می‌شود. این تخریب، خود را به صورت متیل‌زدایی و در نتیجه کاهش گروه‌های متوکسیل، شکست پیوندهای  $\beta$ -O-4 و افزایش گروه‌های کربوکسیلی و گروه‌های هیدروکسیل فنولی، و کاهش گروه‌های هیدروکسیل نوع اول و نوع دوم و تشکیل ساختارهای متراکم نشان می‌دهد.

### منابع مورد استفاده

- Agarwal, U.P., 1998. Assignment of the photoyellowing-related 1657  $\text{cm}^{-1}$  Raman/IR band to p-quinones and its implications to the mechanism of color reversion in mechanical pulps. *J. Wood Chem. Technol.*, 18(4), 381-402.
- Agarwal, U.P., Atalla, R.H., 2000. Using Raman spectroscopy to identify chromophores in lignin-lignocellulosics. ACS symposium series 742. Lignin: historical, biological, and materials perspectives. Washington, DC: American Chemical Society: chapter 11, 250-264.
- Argyropoulos, D.S. and Yu Jun sun, 1996. Photochemically induced solid state degradation, condensation, and rearrangement reactions in Lignin model compounds and milled wood lignin. *Photochemistry and photobiology*, 64(3): 510-517.
- Azadfallah M., Mirshokraei S.A., Latibari A.J., Parsapajouh D. 2008. Analysis of photodegraded lignin on cellulose matrix by means of FTIR spectroscopy and high pressure size exclusion chromatography. *IPJ*, 17(1), 73-80.
- Capanema, E.A., Balakshin, M.Y., Kadla, J.F., 2005.

## Analysis of photodegraded lignin from hardwood bleached chemimechanical pulp by $^{13}\text{C-NMR}$

Azadfallah, M.<sup>1\*</sup> and Nouri, A.<sup>2</sup>

1\*- Corresponding author, Assistant professor, wood and paper science and technology department, of natural Resources faculty, university of Tehran. IRAN. Email: adfallah@ut.ac.ir

2- M.Sc, chemical engineering, Iranian polymer and petrochemical institute.

Received: December, 2009

Accepted: April, 2009

### Abstract

Yellowing of lignin-rich mechanical pulp is mainly attributed to light-induced changes in lignin structure. Hence, in this study the photodegradation of milled wood lignin (MWL) prepared from hardwood bleached chemimechanical pulp (BCMP) was investigated. The lignin preparation was then impregnated on Whatman filter paper and irradiated with UV light during 4 hour exposure time. Then, photodegraded lignin was recovered and characterized by  $^{13}\text{C-NMR}$ . Irradiation caused to  $\beta$ -O-4 bonds cleavage, increase in carboxylic and phenolic hydroxyl groups, decrease in methoxyl, primary and secondary hydroxyl group. The amount of  $\beta$ - $\beta$  and  $\beta$ -5 condensation structures was increased during irradiation.

**Keywords:** MWL, Photodegradation, CMP,  $^{13}\text{C-NMR}$