

مطالعه لیگنین تخریب نوری شده و ترکیبات مدل لیگنین با استفاده از روش طیف‌سنجی زیر قرمز کل تضعیف شده (ATR-FTIR)

سید احمد میرشکرای^۱، جلیل لاری^۲، فاطمه مستغنی^{۳*} و علی عبدالخانی^۴

۱- استاد، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

۲- استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

۳- نویسنده مسئول، استادیار، گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، پست‌الکترونیک: mostaghni@yahoo.com

۴- استادیار رشته علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی کرج، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۲

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۱

چکیده

در این مطالعه رفتار نوری نمونه‌های لیگنین یورکمن متیله شده و متیله نشده صنوبر با دو نمونه ترکیب مدل لیگنین فنولی و غیر فنولی دارای اتصال β -O-4 مقایسه شده است. برای این منظور پس از آغشته سازی و انتقال چهار نمونه بر روی زمینه سلولزی خالص (کاغذ واتمن) و پرتودهی در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت با نور فرابنفش و مرئی، تغییرات انجام شده توسط تکنیک ATR-FTIR پیگیری و مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که پرتودهی، ساختار شیمیایی همه نمونه‌ها را تغییر داده است. لیگنین حساس‌ترین ترکیب نسبت به تخریب نوری است و بر اثر پرتودهی، نوارهای جذبی مشخصه آن در طیف‌ها کاهش می‌یابد. این تغییرات با تشکیل نوار جذبی جدید مربوط به گروه‌های کربونیل که در 1735 cm^{-1} ظاهر می‌شود، همراه است. در مقایسه با نمونه‌های متیله نشده، سرعت تخریب و تجزیه لیگنین در فرم‌های متیله شده نسبتاً کمتر است. به بیان دیگر متیله کردن گروه‌های هیدروکسیل فنولی، تغییرات شیمیایی ناشی از پرتودهی را کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: لیگنین یورکمن، ترکیبات مدل لیگنین β -O-4، زرد شدن نوری، طیف‌سنجی زیر قرمز ATR

مقدمه

اجزای اصلی چوب شامل سلولز، همی سلولزها و لیگنین است و ترکیب درصد این اجزا در چوب سوزنی‌برگان و پهن برگان متفاوت است (Dence, 1992). از میان این پلیمرها، لیگنین نسبت به نور حساس‌تر بوده و طول موج‌های بلندتری (۲۸۰ - ۳۰۰ nm) را نسبت به سلولز جذب می‌کند (Hon, 1991). این رفتار مربوط به حضور گروه‌های عاملی موجود در لیگنین است که با بخش UV نور خورشید در ناحیه ۳۰۰ - ۴۰۰ nm برهم‌کنش داده و منجر به تشکیل رادیکال‌های آزاد می‌شود. این رادیکال‌ها باعث تجزیه و

تغییر شکل لیگنین، تشکیل گروه‌های کروموفری جدید و در نهایت زرد شدن کاغذ می‌شوند (Hon, 2000; Mitsui, 2004; Mitsui et al., 2004). به‌طور معمول، کاغذ هم به شکل لیگنین‌دار و هم بدون لیگنین (لیگنین‌زدایی شده) تهیه می‌شود. نوع اول به کاغذهای مکانیکی یا کاغذهای حاصل از خمیرهای پربازده معروف است که با اعمال فرایندهای مکانیکی (گاهی توأم با تیمارهای شیمیایی مختصر) بر روی چوب تهیه می‌شوند. در این فرایند، هر سه جزء عمده چوب یعنی سلولز، همی سلولزها و لیگنین تا حد زیادی در تولید کاغذ نهایی

مورد استفاده قرار می‌گیرند و در نتیجه بازده بیشتری نسبت به روش دوم یعنی روش‌های شیمیایی تولید خمیر کاغذ دارند. خمیرهای پربازده علاوه بر بازده بالاتر، به دلیل آلودگی زیست‌محیطی کمتر، نسبت به روش‌های شیمیایی مزیت دارند. متأسفانه زرد شدن در اثر نور مشکل اصلی و عمده کاغذهای تولیدشده از خمیرهای پربازده است. عدم آگاهی کامل از فرایند و سازوکار زرد شدن نوری این نوع کاغذها استفاده از آنها را به‌عنوان یک جایگزین برای کاغذهای حاصل از خمیر شیمیایی بشدت محدود کرده است. معمولاً زرد شدن نوری کاغذهای تولیدشده از خمیر مکانیکی به لیگنین نسبت داده می‌شود. اگرچه سازوکار واقعی این فرایند هنوز کاملاً مشخص نشده است، ولی تحقیقات زیادی در دهه‌های اخیر در این زمینه انجام شده است.

اساس شیمی زرد شدن نوری خمیرهای مکانیکی اغلب با استفاده از ترکیبات مدل لیگنین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است (Crestini & Dauria, 1996; 1997). نتیجه این بررسی‌ها معرفی تعدادی از واکنش‌های شیمیایی بوده که در فرایند زرد شدن نوری انجام می‌گیرد. البته در این زمینه سه مسیر اصلی برای شکست هومولیتیک لیگنین پیشنهاد شده است که عبارتند از:

مورد استفاده قرار می‌گیرند و در نتیجه بازده بیشتری نسبت به روش دوم یعنی روش‌های شیمیایی تولید خمیر کاغذ دارند.

خمیرهای پربازده علاوه بر بازده بالاتر، به دلیل آلودگی زیست‌محیطی کمتر، نسبت به روش‌های شیمیایی مزیت دارند. متأسفانه زرد شدن در اثر نور مشکل اصلی و عمده کاغذهای تولیدشده از خمیرهای پربازده است. عدم آگاهی کامل از فرایند و سازوکار زرد شدن نوری این نوع کاغذها استفاده از آنها را به‌عنوان یک جایگزین برای کاغذهای حاصل از خمیر شیمیایی بشدت محدود کرده است. معمولاً زرد شدن نوری کاغذهای تولیدشده از خمیر مکانیکی به لیگنین نسبت داده می‌شود. اگرچه سازوکار واقعی این فرایند هنوز کاملاً مشخص نشده است، ولی تحقیقات زیادی در دهه‌های اخیر در این زمینه انجام شده است.

اساس شیمی زرد شدن نوری خمیرهای مکانیکی اغلب با استفاده از ترکیبات مدل لیگنین مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است (Crestini & Dauria, 1996; 1997). نتیجه این بررسی‌ها معرفی تعدادی از واکنش‌های شیمیایی بوده که در فرایند زرد شدن نوری انجام می‌گیرد. البته در این زمینه سه مسیر اصلی برای شکست هومولیتیک لیگنین پیشنهاد شده است که عبارتند از:

۱) مسیر فنول: تشکیل رادیکال‌های فنوکسیل پرائر برانگیختگی مستقیم یا انتقال هیدروژن از فنول‌ها
۲) مسیر فناسیل: شکست پیوند β در α -آریلوکسی استوفنون‌ها که یک جفت رادیکال فنوکسیل و فناسیل تولید می‌کند.

۳) مسیر کتیل: شکست رادیکال‌های کتیل تشکیل شده به‌وسیله کاهش نوری کتون‌های آروماتیک یا حذف هیدروژن β از آریل گلیسرول β -آریل اترها.

تاکنون تعداد زیادی فنون اسپکتروسکوپی برای بررسی تجزیه و تخریب نوری مواد لیگنوسلولزی مورد استفاده قرار گرفته است (Xavier & Gobinath, 2012; Azadfallah *et al.*, 2008). از میان این روش‌ها، اسپکتروسکوپی زیر قرمز یک تکنیک مفید برای مدیریت و آنالیز تغییرات شیمیایی اجزای چوب حاصل از عوامل مختلف اعم از کهنه سازی طبیعی (Pandey & Pitman, 2003; Colom & Carrill, 2005; Popescu *et al.*, 2007)، کهنه سازی تسریع شده (Lammers *et al.*, 2009; Pandey, 2005;)

در ایران معمولاً چوب پهن‌برگان برای تهیه خمیرهای پربازده (خمیر کاغذهای شیمیایی، مکانیکی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین، بررسی رفتار فتوشیمیایی این خمیرها در صنعت کاغذ ایران از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این مقاله رفتار نوری لیگنین صنوبر متیله شده و متیله نشده و نیز دو ترکیب مدل فنولی و غیرفنولی با اتصالات اتری 4-O- β توسط تکنیک اسپکتروسکوپی ATR - FTIR مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد

برای جداسازی و تهیه لیگنین، از چوب صنوبر (*Populus nigra*) با سن (۱۵-۱۰ سال) به دلیل اهمیت آن در فرایندهای کاغذسازی و غالب بودن این‌گونه دست کاشت در ایران استفاده شد.

مواد شیمیایی بکار رفته عمدتاً از شرکت مرک آلمان و سیگما آلدریج تهیه شد. حلال‌های عمومی مورد استفاده مانند دی اتیل اتر، اتیل استات، دی کلرومتان و تترا هیدروفوران از شرکت‌های مرک و اکروس خریداری گردید. کلیه حلال‌ها قبل از استفاده توسط دستگاه تقطیر چرخان (Rotavapor) خالص‌سازی شد.

پرتودهی تسریع شده

براساس روش‌های موجود در منابع برای پرتودهی از ۲ عدد لامپ Black light (350nm) و ۴ عدد لامپ جیوه (۴۳۵ nm) استفاده شد (Paulsson & Ragauskas, 1998).

طیف‌سنجی ATR – FTIR

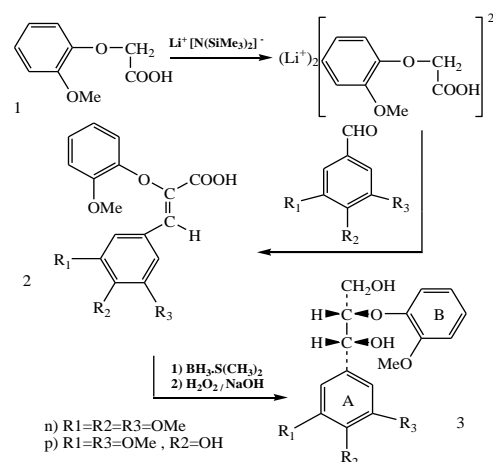
طیف ATR-FTIR با استفاده از اسپکتروفتومتر JASCO-6300 (400-4000 cm⁻¹) ثبت شده است.

ترا هیدروفوران به صورت خشک شده روی CaH₂ و تقطیر شده روی LiAlH₄ مورد استفاده قرار گرفت.

روش‌ها

سنتز ترکیبات مدل

دو ترکیب مدل با اتصالات اتری β-O-4 فنولی (3p) و غیرفنولی (3n) با استفاده از روش نشان داده شده در شکل ۱ سنتز گردید (Mostaghni et al., 2013).



شکل ۱- مراحل سنتز ترکیبات مدل

تهیه لیگنین یورکمن صنوبر

لیگنین یورکمن از چوب صنوبر (*Populus nigra*) و با استفاده از روش اصلاح‌شده میرشکرایبی و همکاران (Mirshokraie et al., 2008) تهیه گردید.

متیله کردن لیگنین یورکمن صنوبر

متیله کردن گروه هیدروکسیل فنولی در لیگنین یورکمن توسط دی متیل سولفات و با استفاده از روش سونسون و همکاران انجام شد (Svenson et al., 2005).

آغشته سازی کاغذهای واتمن به انواع لیگنین‌ها و ترکیبات مدل

به منظور شبیه‌سازی کاغذ مکانیکی، کاغذهای صافی واتمن به‌عنوان زمینه سلولزی خالص به چهار نمونه موردنظر و براساس روش‌های موجود در منابع آغشته سازی شد (TAPPI Test Methods, 1998–1999).

جدول ۱- تعیین پیک‌های جذبی در طیف FTIR

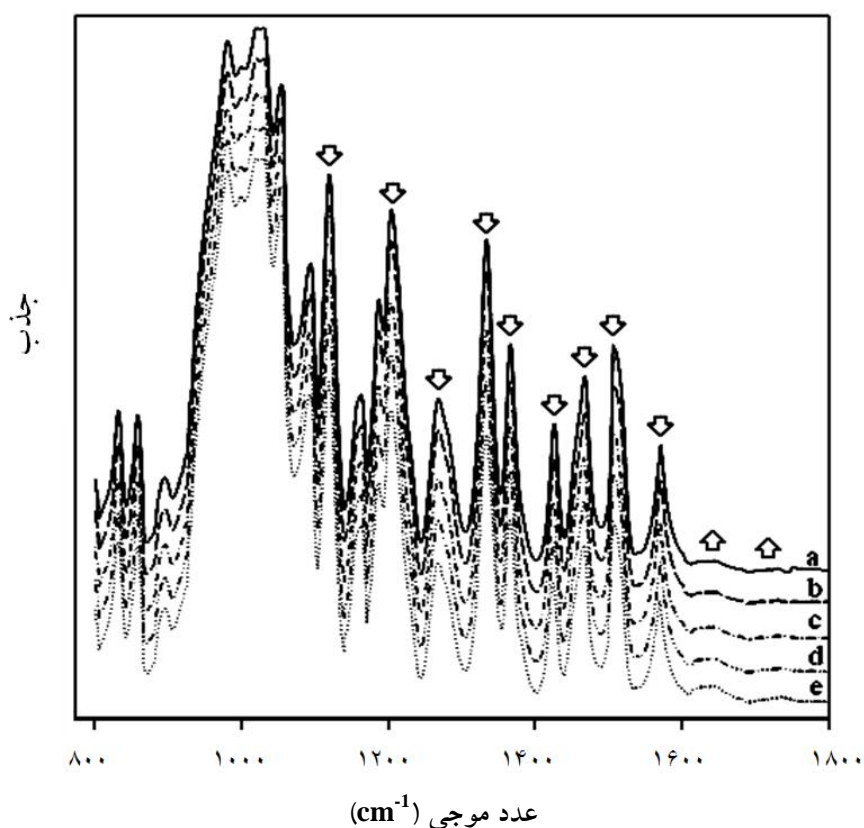
| گروه عاملی | عدد موجی (cm ⁻¹) |
|--|------------------------------|
| ارتعاشات کششی خارج از صفحه حلقه، سلولز و همی سلولز | ۸۹۸ |
| ارتعاشات کششی C-C و C-O، دفرمه شدن حلقه لیگنین | ۹۷۹ |
| ارتعاشات کششی C-C و C-O | ۱۰۲۷ |
| ارتعاشات کششی C-C و C-O سلولز، C-O آریل-CH ₃ و آریل-OH لیگنین | ۱۰۵۰ |
| ارتعاشات کششی C-O سلولز و همی سلولز | ۱۱۰۶ |
| ارتعاشات کششی C-O-C لیگنین و C-O سلولز | ۱۱۱۴ |
| ارتعاشات کششی غیریکنواخت C-O-C سلولز و همی سلولز | ۱۱۶۲ |
| آریل-CH ₃ و آریل-OH لیگنین | ۱۲۰۴ |
| آریل-CH ₃ و آریل-OH حلقه گواپاسیل لیگنین | ۱۲۶۷ |
| ارتعاشات قیچی CH ₂ سلولز، ارتعاشات خمشی O-H لیگنین | ۱۳۳۳ |
| ارتعاشات خمشی C-H در R ₃ -C-H لیگنین | ۱۳۶۶ |
| دفرمه شدن C-H، C-CH ₃ | ۱۴۲۸ |
| ارتعاشات اسکلتی آروماتیک و دفرمه شدن C-H لیگنین | ۱۴۶۷ |
| ارتعاشات اسکلتی آروماتیک، لیگنین | ۱۵۰۶ |
| ارتعاشات اسکلتی آروماتیک و دفرمه شدن C-H لیگنین | ۱۵۹۴ |
| ارتعاشات کششی C=O (مزدوج) | ۱۶۹۰ |
| ارتعاشات کششی C=O (غیر مزدوج) | ۱۷۳۵ |
| ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک | ۲۸۹۰ |
| ارتعاشات کششی C-H | ۲۹۴۰ |
| ارتعاشات کششی O-H | -۳۷۰۰ |
| | ۳۱۰۰ |

نتایج

نوارهای جذبی شاخص لیگنین و حرکات کششی و ارتعاشی مربوطه در طیف ATR-FTIR شناسایی شد که نتایج در جدول ۱ آمده است.

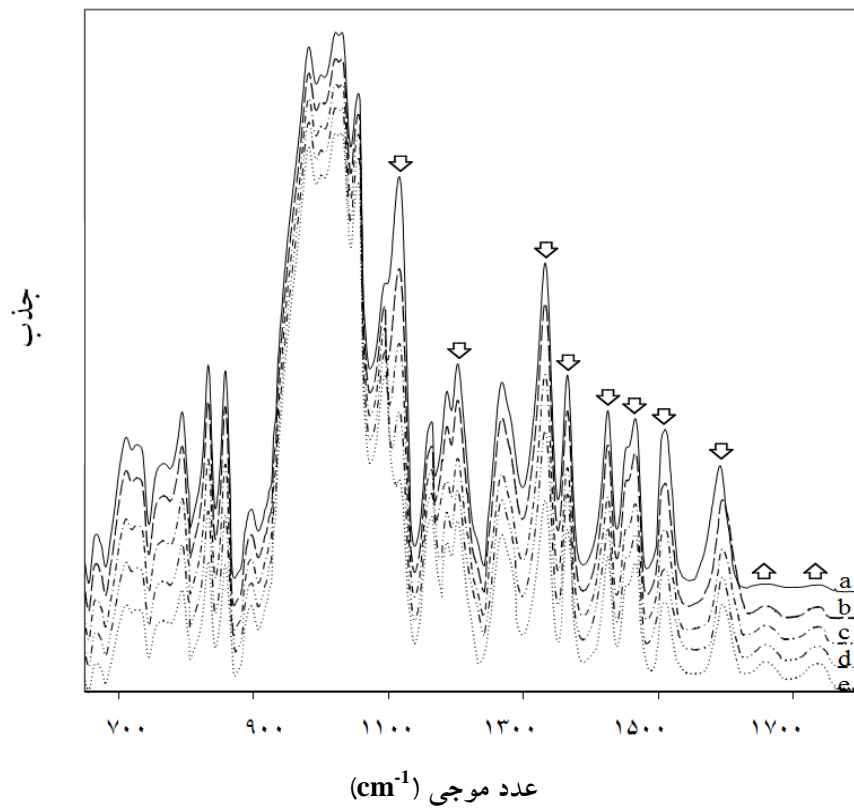
مقایسه طیف ATR-FTIR چهار نمونه پرتودهی شده در چهار زمان مختلف، در ناحیه $800-1800\text{ cm}^{-1}$ در شکل‌های ۲ تا ۵ نشان داده شده است (در همه طیف‌ها

نواحی طیفی برحسب cm^{-1} است). تغییرات ایجاد شده در این ناحیه در طول پرتودهی، در هر چهار نمونه قابل مشاهده است. تغییرات نشان داده شده در این طیف‌ها حکایت از آن داشت که در اثر نوردی نمونه‌ها نوارهای جذبی مشخصه لیگنین، تضعیف شده و شدت نوار جذبی مربوط به گروه‌های کروموفور کربونیلی در ناحیه $1735-1650\text{ cm}^{-1}$ افزایش یافته است.

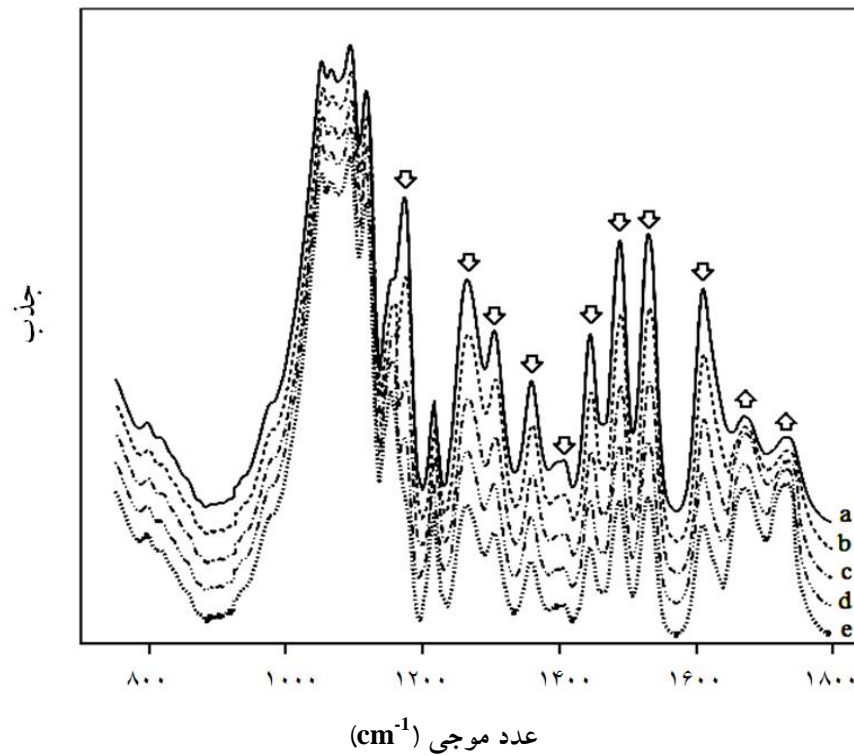


شکل ۲- اثر پرتودهی بر طیف ATR-FTIR ترکیب مدل 3n برای مدت (a) 0h،

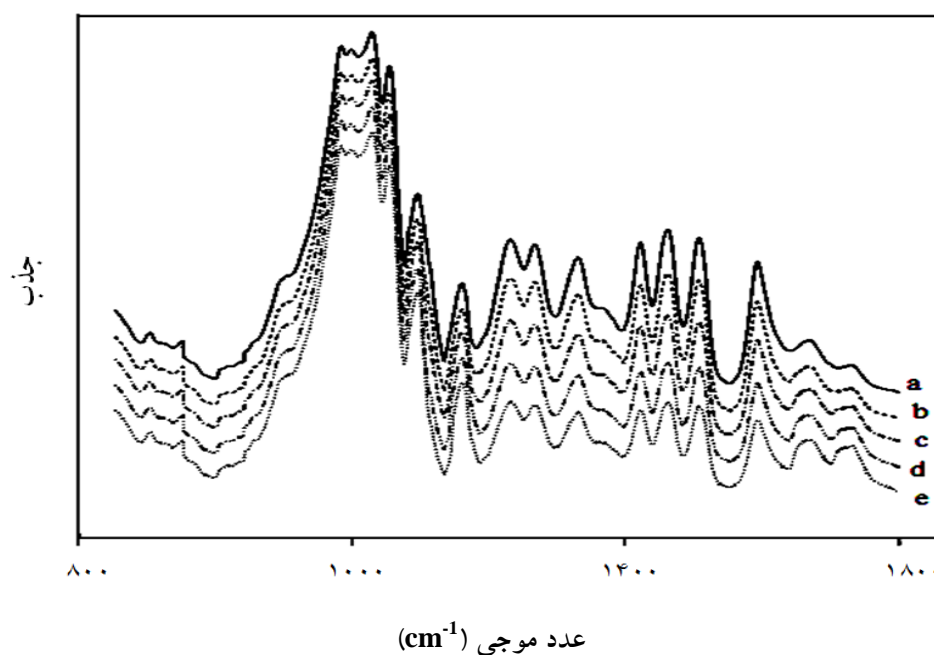
(b) 5h، (c) 10h، (d) 15h، (e) 20h



شکل ۳- اثر پرتودهی بر طیف ATR-FTIR ترکیب مدل 3p برای مدت (a) ۰h، (b) ۵h، (c) ۱۰h، (d) ۱۵h، (e) ۲۰h



شکل ۴- اثر پرتودهی بر طیف ATR-FTIR لیگنین یورکمن متیله نشده برای مدت (a) ۰h، (b) ۵h، (c) ۱۰h، (d) ۱۵h، (e) ۲۰h



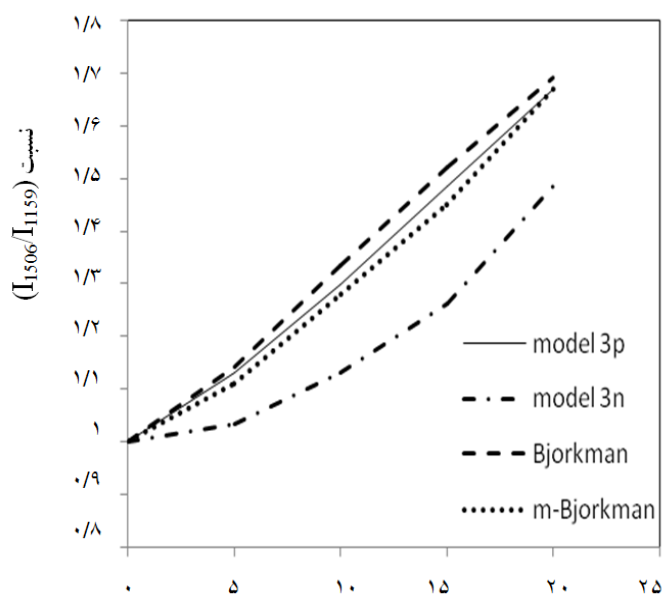
شکل ۵ - اثر پرتو دهی بر طیف ATR-FTIR لیگنین یورکمن متیله شده برای مدت (a) ۰h، (b) ۵h، (c) ۱۰h، (d) ۱۵h، (e) ۲۰h

به منظور کمی سازی تغییرات صورت گرفته در طیف ها در طول نوردهی و نشان دادن میزان تجزیه و تخریب لیگنین، شدت نوار جذبی شاخص لیگنین در 1508 cm^{-1} و نوار جذبی شاخص گروه کربونیل در 1735 cm^{-1} نسبت به نوار جذبی شاخص کربوهیدرات در 1162 cm^{-1} محاسبه شده است. مقادیر نسبت های نرمالیز شده در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ - نسبت های نرمالیز شده پیک لیگنین ($\frac{I_{1508}}{I_{1162}}$) و کربونیل ($\frac{I_{1735}}{I_{1162}}$) به عنوان تابعی از زمان پرتو دهی

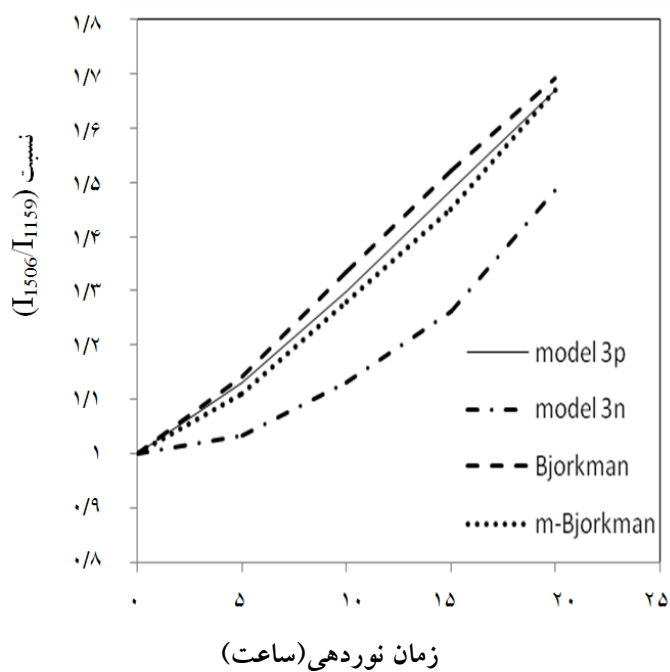
| زمان نوردهی (ساعت) | تخریب لیگنین | | | | شدت نسبی گروه کربونیل | | | |
|-----------------------|------------------|--------|------------------|--------|-----------------------|--------|------------------|------|
| | یورکمن | | 3n | 3p | یورکمن | | 3n | 3p |
| | یورکمن متیله شده | یورکمن | یورکمن متیله شده | یورکمن | یورکمن متیله شده | یورکمن | یورکمن متیله شده | |
| ۰ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ |
| ۵ | ۰/۸۴ | ۰/۸۹ | ۰/۹۷ | ۰/۸۶ | ۱/۱۴ | ۱/۱۱ | ۱/۰۳ | ۱/۱۳ |
| ۱۰ | ۰/۶۹ | ۰/۷۷ | ۰/۹۳ | ۰/۷۲ | ۱/۳۳ | ۱/۲۸ | ۱/۱۳ | ۱/۲۹ |
| ۱۵ | ۰/۵۸ | ۰/۶۴ | ۰/۸۷ | ۰/۶۴ | ۱/۵۲ | ۱/۴۵ | ۱/۲۶ | ۱/۴۸ |
| ۲۰ | ۰/۴۹ | ۰/۵۵ | ۰/۸۰ | ۰/۵۷ | ۱/۶۹ | ۱/۶۷ | ۱/۴۱ | ۱/۶۶ |

تغییرات نسبی لیگنین/کربوهیدرات $\frac{I_{1508}}{I_{1162}}$ و کربونیل/کربوهیدرات $\frac{I_{1735}}{I_{1162}}$ در چهار زمان مختلف برای چهار نمونه مقایسه شده است (شکل های ۶ و ۷).



زمان نوردهی (ساعت)

شکل ۶- تغییرات نسبت پیک لیگنین (۱۵۰۸) به پیک مرجع کربوهیدرات (۱۱۶۲)



زمان نوردهی (ساعت)

شکل ۷- تغییرات نسبت پیک کربونیل (۱۷۳۵) به پیک مرجع کربوهیدرات (۱۱۶۲)

بحث

بوده و در طول پرتودهی تغییری نمی‌کنند. بنابراین، این پیک‌ها می‌توانند به‌عنوان پیک مرجع برای مقایسه تغییرات پیک‌های لیگنین در اثر نور مورد استفاده قرار گیرند.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود نسبت لیگنین/کربوهیدرات با افزایش زمان پرتودهی در هر چهار نمونه کاهش یافته و این در توافق کامل با نتایج موجود در سایر تحقیقات انجام شده در این زمینه است. میزان این کاهش در لیگنین یورکمن متیله نشده بیشتر از لیگنین متیله شده و نمونه‌های سنتزی بوده است. همچنین، این کاهش در لیگنین متیله شده از ترکیب مدل 3p بیشتر بوده و مدل 3n در مرتبه چهارم قرار دارد. به‌طوری‌که میزان کاهش بعد از ۲۰ ساعت در لیگنین یورکمن متیله نشده ۵۱٪، لیگنین یورکمن متیله شده ۴۵٪، نمونه 3p ۴۳٪ و نمونه ۲۰3n ۲۰٪ مقدار اولیه بوده است.

این مقایسه نشان می‌دهد که میزان تجزیه در نمونه 3n کمتر از بقیه بوده است. این تمایل کمتر برای تجزیه به دلیل عدم حضور OH فنولی است که طبق گزارش‌های موجود از عوامل عمده تشکیل رادیکال و در نتیجه تجزیه لیگنین در اثر پرتودهی است (Hon, 2000; Mitsui, 2004; Mitsui, et al., 2004). نقش OH فنولی در افزایش میزان تجزیه از مقایسه دو نمونه لیگنین متیله شده و متیله نشده نیز کاملاً مشهود است، به‌طوری‌که در لیگنین متیله شده که OH فنولی حذف شده است، تجزیه به میزان ۶٪ کاهش یافته است. ولی این میزان هنوز بیشتر از مدل‌های فنولی و غیر فنولی سنتزی است. این حقیقت نقش OH فنولی را در تشکیل رادیکال‌های آغازگر واکنش‌های تجزیه بیشتر آشکار می‌کند و نشان می‌دهد که بلوکه کردن این گروه می‌تواند نقش مؤثری در جلوگیری یا تعویق فرایند تجزیه لیگنین و در نتیجه زرد شدن کاغذ داشته باشد. در مقایسه دو نمونه لیگنین یورکمن و ترکیب 3p نیز میزان کاهش در یورکمن بیشتر بوده است که افزایش تجزیه در این مورد نیز می‌تواند براساس حضور تعدادی گروه کربونیل α در لیگنین یورکمن اولیه توضیح داده شود. زیرا طبق بررسی‌های انجام شده، ساختارهای حامل گروه کربونیل به‌عنوان حساس‌کننده نوری عمل می‌کنند. به عبارت دیگر، گروه کربونیل α می‌تواند بعد از برانگیختگی که توسط ISC^۱ دنبال می‌شود،

تکنیک ATR - FTIR روش مناسبی برای تخمین و بررسی رفتار نوری لیگنین است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، طیف ATR-FTIR هر چهار نمونه ساختار مشابهی را نشان می‌دهد. رفتار هر چهار نمونه در مقابل نور نیز از الگوی نسبتاً ثابتی پیروی می‌کند. ولی نسبت به نوع نمونه و ساختار آن روند این تغییرات متفاوت است. هر چهار طیف حاوی پیک کششی قوی و پهن OH در ناحیه cm^{-1} ۳۷۰۰-۳۱۰۰ و پیک کششی CH متیل و متیلن در cm^{-1} ۳۰۰۰-۲۶۰۰ می‌باشد. از آنجاکه هم لیگنین و هم کربوهیدرات در تشکیل این پیک‌ها نقش دارند، در نتیجه استفاده محدودی در تجزیه و تحلیل تغییرات شیمیایی لیگنین در اثر پرتودهی خواهند داشت. اما پیک‌های موجود در ناحیه اثرانگشت cm^{-1} ۸۰۰-۱۸۰۰ کاملاً مشخص و شناخته شده بوده و اطلاعات فراوانی را در زمینه تغییرات گروه‌های عاملی موجود در لیگنین می‌دهند.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، پیک‌های موجود در ۸۹۸ و ۱۱۶۲ فقط مربوط به کربوهیدرات بوده و لیگنین در تولید آنها هیچ نقشی ندارد.

در مورد لیگنین یورکمن متیله نشده، لیگنین یورکمن متیله شده و ترکیب‌های مدل لیگنین شدت پیک‌های جذبی مربوط به ساختار لیگنینی (ساختار فنیل پروپانی) در ۱۱۱۴، ۱۲۰۴، ۱۲۶۷، ۱۳۳۳، ۱۳۶۶، ۱۴۲۶، ۱۴۶۷، ۱۵۰۸ و ۱۵۹۵ با افزایش زمان پرتودهی به سرعت کاهش یافته است. بیشترین تغییرات طیفی بعد از پرتودهی در ۱۵۹۵ (ارتعاشات اسکلتی آروماتیک)، ۱۵۰۶ (ارتعاشات اسکلتی آروماتیک) و ۱۴۶۷ (دفرمه شدن C-H آروماتیک) مشاهده می‌شود. کاهش شدت این پیک‌ها طبق گزارش‌های موجود نشان‌دهنده تجزیه و تخریب لیگنین در طول فرایند پرتودهی است (Pandey, 2005). علاوه بر این، کاهش شدت پیک‌ها در ۱۲۶۷ و ۱۲۰۴ (مربوط به ارتعاشات حلقه سرینجیل و کششی C-O لیگنین) نیز انعکاس دیگری از تجزیه ساختار لیگنین است.

تجزیه لیگنین با تولید و افزایش شدت پیک کربونیل در ۱۷۳۵ همراه است که نشان‌دهنده تشکیل گروه کروموفری کربونیل غیر مزدوج در طول تجزیه نوری است. پیک‌های جذبی واقع در ۸۹۵، ۱۰۵۷ و ۱۱۶۲ مربوط به کربوهیدرات

- (Eds.), Wood and Cellulosic Chemistry, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York.
- Huang, Z., Cooper, P., Wang, X. D., Wang, X. M., Zhang, Y. L. and Casilla, R., 2010. Effects of conditioning exposure on the pH distribution near adhesive wood bond lines. *Wood and Fiber Science*, 42(2): 219–228.
- Kaparaju, P. and Felby, C., 2010. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pretreatment processes of wheat straw and corn stover. *Bioresource Technology*, 101(9): 3175–3181.
- Kirov, K. R. and Assender, H. E., 2005. Quantitative ATR-IR analysis of anisotropic polymer films: Surface structure of commercial PET. *Macromolecules*, 38(22): 9258–9265.
- Lammers, K., Arbuckle-Keil, G. and Dighton, J., 2009. FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning. *Soil Biology & Biochemistry*, 41: 340–347.
- Lanzalunga, O. and Bietti, M., 2000. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, B(56): 85–108.
- Mirshokraie, S.A., Abdulkhani, A. and Karimi, A., 2008. Chemical structure elucidation of milled wood lignin and cellulytic lignin from Poplar. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 23(2): 102-122.
- Mitsui, K., 2004. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 2. Effect of light irradiation time and wavelength. *Holz Roh Werkst*, 62: 23-30.
- Mitsui, K., Murata, A. and Tolvaj, L., 2004. Changes in the properties of lightirradiated wood with heat treatment. Part 3. Monitoring by DRIFT spectroscopy. *Holz Roh Werkst*; 62:164–8.
- Mostaghni, F., Teimoory, A. and Mirshokraei, S.A., 2013. Synthesis, spectroscopic characterization and DFT calculations on of β -O-4 type lignin model compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 110: 430–436.
- Muller, U., Ratzsch, M., Schwanninger, M., Steinera, M. and Zobla, H., 2003. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 69: 97–105.
- Pandey, K.K., 2005. Study of the effect of photoirradiation on the surface chemistry of wood. *Polym. Degrad. Stab.*, 90: 9–20.
- Paulsson, M. and Ragauskas, A.J., 1998. Chemical Modification of Lignin-Rich Paper Part 10' The Light-Induced Yellowing of Untreated and Acetylated High-Yield Pulp Studied by Solid-State UVNIR Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 13(3): 198-205.
- Popescu, C. M., Popescu, M.C., Singurel, G., Vasilie, C., Argyropoulos, D.S. and Willfor, S., 2007. Spectral characterization of Eucalyptus, wood. *Applied Spectroscopy*, 61(11): 1168–1177.
- Sahin, H.T., 2007. RF-CF₄ plasma surface modification of paper: Chemical evaluation of two sidedness with XPS/ATR-FTIR, *Applied Surface Science*, 253: 4367–4373.
- به حالت برانگیخته تریپلت تبدیل شده و با جذب درون مولکولی و بین مولکولی هیدروژن از گروه هیدروکسیل فنولی منجر به تشکیل رادیکال‌های فنوکسیل و کتیل گردد، و در نتیجه تجزیه با سرعت بیشتری پیش می‌رود (Lanzalunga & Bietti, 2000).
- همگام با کاهش شدت پیک‌های وابسته به لیگنین، پیک مربوط به گروه کربونیل مزدوج و غیر مزدوج در هر چهار نمونه افزایش یافته است (شکل ۷). البته افزایش شدت این پیک طبق گزارش‌های موجود در مقالات قابل انتظار بود. میزان این افزایش برای پیک مربوط به گروه کربونیل غیر مزدوج (۱۷۳۵) بعد از ۲۰ ساعت پرتودهی برای لیگنین یورکمن متیله نشده، لیگنین یورکمن متیله شده، ترکیب مدل 3p و ترکیب مدل 3n به ترتیب ۶۹٪، ۶۷٪، ۶۶٪ و ۴۱٪ بوده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کلاً مقادیر افزایش شدت پیک کربونیل نزدیک به ۲- ۱/۵ برابر میزان کاهش پیک مربوط به لیگنین در همه نمونه‌هاست.

منابع مورد استفاده

- Azadfallah, M., Mirshokraei, S.A., Latibari, A.J. and Parsapajouh, D., 2008. Analysis of Photodegraded Lignin on Cellulose Matrix by Means of FTIR Spectroscopy and High Pressure Size Exclusion Chromatography. *Iranian Polymer Journal*, 17 (1): 73-80.
- Colom, X. and Carrill, F., 2005. Comparative study of wood samples of the northern area of Catalonia by FT-IR. *J. Wood Chem. Technol.*, 25 (1-2): 1–11.
- Crestini, C. and Dauria, M., 1996. Photodegradation of lignin: the role of singlet oxygen. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 101: 69-73.
- Crestini, C. and Dauria, M., 1997. Singlet oxygen in the photodegradation of lignin models. *Tetrahedron*, 53,7877-88.
- Da Luz, B.R., 2006. Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: A tool for ecological and botanical studies. *New Phytologist*, 172(2): 305–318.
- Dence, C.W., 1992. The determination of lignin: 33–62. In: Lin, S.Y. and Dence, C.W., (Eds.). *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag.
- Emandi, A., Budrugaec, P. and Emandi, I., 2010. The assessment of the decayed lime wood polymeric components by TG and FT-IR parameters correlation. *International Journal of Conservation Science*, 1(4): 211-218.
- Hon, D.N.S., 1991. Photochemistry of wood: 525-55. In: Hon, D.N.S., Shiraishi, N., (Eds.). *Wood and cellulosic chemistry*, Marcel Decker.
- Hon, D.N.S., 2000. Weathering and photochemistry of wood: 512–546. In: Hon, D.N.S. and Shiraishi, N.

- bleaching of softwood kraft pulp. *Holzforschung*, 59: 110–115.
- TAPPI Test Methods 1998–1999, T 272 sp-97, TAPPI Press, Atlanta, 1998.
- Xavier, R.J. and Gobinath, E., 2012. FT-IR, FT-Raman, ab initio and DFT studies, HOMO–LUMO and NBO analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Spectrochimica Acta Part A*, 86: 242–251.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H. and Hinterstoesser, B., 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36: 23–40.
- Svenson, D.R., Chang, H.m., Jameel H. and Kadla, J.F., 2005. The role of non-phenolic lignin in chlorate-forming reactions during chlorine dioxide

Analysis of photodegraded lignin and lignin model compounds by ATR-FTIR spectroscopy

S.A. Mirshokraie¹, J. Larie², F. Mostaghni^{3*} and A. Abdulkhani⁴

1-Professor, Dept. of Chemistry, Payam Noor University, P.O.Box: 73918-83649, Tehran, Iran

2- Assistant professor, Dept. of Chemistry, Payam Noor University, P.O.Box: 73918-83649, Tehran, Iran

3*-Corresponding author, Assistant professor, Dept. of chemistry, Payam Noor University, P.O.Box: 73918-83649, Tehran, Iran,
Email: mostaghni@yahoo.com

4- Assistant professor, Dept. of wood and Paper, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: Feb., 2013

Accepted: March, 2014

Abstract

In this study, optical behavior of methylated and unmethylated Bjorkman lignin from poplar wood and two lignin model compound (phenolic and non phenolic) with β -O-4 linkages was investigated. First, these lignins were precipitated on a cellulosic matrix (Whatman Paper) using different times (0, 5, 10, 15, 20 h) and then matrixcovered surface was analyzed using Attenuated Total Reflectance FTIR technique. The results showed that irradiation altered the chemical structure of all samples. Lignin was the most sensitive component to photodegradation and the intensities of its characteristic bands decreased significantly during the process of irradiation. This was accompanied by formation of new carbonyl groups appearing at 1735 cm^{-1} . Compared with the unmethylated forms, the rate of lignin degradation and carbonyl formation was relatively lower in methylated forms. In other words, methylation of phenolic hydroxyl group reduced the chemical changes induced by irradiation.

Key words: Bjorkman, β -O-4 lignin model compounds, photodegradation, ATR-FTIR spectroscopy.