

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

جعفر عظیم وند<sup>۱</sup>، سید احمد میرشکرای<sup>۲</sup> و علی عبدالخانی<sup>۳</sup>

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 پذیرش: فروردین ۱۳۹۱

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۰

### 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<sub>4</sub>) و سدیم هیدروسولفیت (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) بر این دو ترکیب و بعد پرتو دهی با تابش UV، به وسیله طیف بینی FT-IR مورد بررسی قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که کاهش به وسیله ترکیب‌های شیمیایی کاهنده، سبب پایداری ساختار لیگنین‌ها در برابر پرتو فرابنفش می‌شود. بررسی‌های طیف بینی 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 به کار برده شده، مشخص شد که سدیم بورهیدرید عملکرد مناسب‌تری نسبت به سدیم هیدروسولفیت دارد.

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

### مقدمه

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

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).

سازوکار زرد شدن خمیر کاغذهای استیله شده چوب آسیاب شده بر اثر نور مورد بررسی مونی کا و همکاران قرار گرفته است (Monica et al. 1991). احیاء با سدیم پورهیدرید و بعد هیدروژناسیون (استفاده از کاتالیزورهای  $\text{BaSO}_4$  و  $\text{PdCl}_2$ ) می تواند لیگنین چوب آسیاب شده و ترکیب های مدل لیگنین را به طور کامل در برابر تخریب نوری پایدار کند (Lin et al., 1970b).

گروه های متصل به حلقه های بنزی، در بسیاری از واکنش های تغییر رنگ شرکت می کنند. کاهش گروه های کربونیل در گذشته به عنوان روشی برای جلوگیری از تغییر رنگ کاغذ به کار می رفت. کاهش با سدیم پورهیدرید سبب پایداری قابل ملاحظه لیگنین چوب آسیاب شده و ترکیب های مدل حاوی گروه های کربونیل در اثر نور می شود (Lin et al., 1970b).

مطالعه ترکیب های مدل لیگنین توسط Kringstad و Lin، نشان داد که واحدهای ساختاری حاوی گروه های کربونیل نقش مهمی را در زرد شدن کاغذ ایفا می کنند. همچنین ساختارهای حلقوی حاوی پیوندهای دوگانه و ساختارهای بی فنیل که در ناحیه مشابه ای جاذب نور هستند، در واکنش های زرد شدن، گروه های حساس به نور تلقی می شوند (Kringstad et al., 1970).

تا به حال تلاش های زیادی در جهت شناسایی هر یک از گروه های 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).

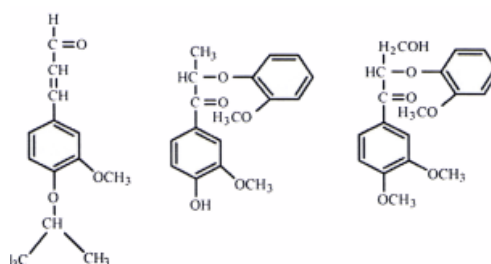
گستره فرابنفش در نور خورشید (ناحیه ۴۰۰-۳۰۰ nm) به وجود می آید (آزاد و همکاران، ۱۳۸۸).

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

تا اوایل دهه هفتاد میلادی، مطالعه ساختار لیگنین و تغییرهای آن در فرایندهای مختلف، به روش های شیمیایی انجام شده است. با توسعه روش های طیف سنجی از جمله روش FT-IR، بسیاری از جنبه های پنهان ساختار لیگنین و تغییرهای آن در فرایندهای مختلف روشن گردید و در حال حاضر از مهمترین ابزارهای مورد استفاده در این زمینه محسوب می شوند (صادقی فر و همکاران، ۱۳۸۴).

چندین عامل در زرد شدن خمیرهای پربازده و مکانیکی دخالت دارند. از بین آنها می توان به اکسیژن، ساختار  $\alpha$ -کربونیل و  $\beta$ -O-4 در لیگنین، رادیکال های آزاد، ساختارهای فنولی (مانند کاتکول)، کینون ها، هیدروکینون ها و استیلبن ها از فنیل کوماران اشاره کرد (Forsskahi et al., 2000).

از طرف دیگر واکنش های فتوشیمیایی کاغذ بر اثر کهنه سازی تسریع شده نوری مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شده است که تغییرهای فتوشیمیایی در لیگنین باقی مانده در کاغذ، بر اثر تابش دهی UV، باعث تشکیل ترکیب های رنگی در کاغذ شده و در عین حال اثر جزئی بر سایر ویژگی های فیزیکی خواهد داشت (Kennedy et al., 1989).



شکل ۱- انواع ساختارهای کربنیلی در نمونه های

متفاوت لیگنین (Muller et al., 2003)

### 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 خرده چوب های صنوبر در شرایط زیر تهیه شده است:

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

#### شرایط پخت

| ویژگی                     | مقدار  |
|---------------------------|--------|
| قلیای فعال                | ۱۸     |
| سولفیدیت                  | ۲۰     |
| دمای پخت                  | ۱۷۰ °C |
| مدت پخت                   | ۳ ساعت |
| نسبت مایع پخت به خرده چوب | ۷      |

و تا رسیدن pH مایع خروجی از صافی به حدود ۷، شستشوی این رسوب با آب مقطر ادامه یافت. به منظور خالص سازی، هر یک از لیگنین ها جداگانه در اتانول نسبتاً گرم (دمای ۵۰-۶۰ °C) حل گردید، سپس بخش محلول در اتانول از طریق صاف کردن، جداسازی شد. لیگنین خالص از طریق اضافه کردن محلول اتانولی به

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

سدیم بورهیدرید، می‌تواند اثر  $\text{NaBH}_4$  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 سدیم هیدروسولفیت 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  $60^\circ\text{C}$  قرار می‌دهیم. پس از گذشت این زمان، محتویات ارلن را صاف نموده کرافت صنوبر احیاء شده را به دست می‌آوریم.

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

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

به منظور فوتولیز نمونه لیگنین و ترکیب‌های مدل - احیاء نشده و احیاء شده - از یک دستگاه فوتوراکتور، مجهز به ۴ 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  $30^\circ\text{C}$  نگه‌داشته شد تا از تأثیر گرما بر فرایند تخریب جلوگیری شود.

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

#### روشها

##### کاهش لیگنین‌های کرافت صنوبر و سودای باگاس به وسیله سدیم بورهیدرید

برای تهیه ترکیب‌های احیاء شده، ابتدا عملیات کی‌لیت کردن به وسیله ۲ گرم کرافت صنوبر و ۰/۰۵ گرم دی‌اتیلن‌تری‌آمین پنتا استیک اسید (DTPA)، به همراه ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت یک ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  انجام شد. پس از صاف کردن ترکیب، عملیات احیاء با استفاده از ۰/۲ گرم سدیم بورهیدرید (به صورت محلول در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب) به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای  $60^\circ\text{C}$  انجام گردید؛ تا نهایتاً پس از گذشت این زمان و عمل صاف کردن، ترکیب احیاء شده کرافت صنوبر به دست آمد. برای تهیه لیگنین احیاء شده سودای باگاس نیز همانند تهیه لیگنین کرافت صنوبر احیاء شده و توسط سدیم بورهیدرید عمل گردید.

##### کاهش لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس توسط سدیم هیدروسولفیت

استفاده از احیاء کننده سدیم هیدروسولفیت نسبت به سدیم بورهیدرید، دارای این مزیت است که در مرحله کی‌لیت کردن - استفاده از DTPA یا EDTA - حذف می‌گردد. در استفاده از احیاء کننده سدیم بورهیدرید، استفاده از کی‌لیت کننده امری ضروریست؛ زیرا حضور احتمالی یون‌های فلزی در لیگنین احیاء شده با

## 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 ۳۲ Scan/min ثبت گردید.

در ۴ حالت پرتودهی نشده و احیاء نشده (نمونه شاهد)، پرتودهی شده با تابش UV، احیاء شده شیمیایی و پرتودهی شده به ترتیب به وسیله سدیم بورهیدرید و تابش UV و نهایتاً احیاء شده شیمیایی و پرتودهی شده به ترتیب به وسیله سدیم هیدروسولفیت و تابش UV به دست می‌آید. جدول ۱ ترکیب‌های مورد بررسی در این تحقیق را نشان می‌دهد.

## نتایج

## طیف‌بینی FT-IR ترکیب مدل و لیگنین

ترکیب‌های قابل بررسی برای شناسایی کروموفورها و سازوکار تغییرهای حاصل در اثر اعمال احیاءکننده‌های سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی UV،

## 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 احیاءکننده، سدیم بورهیدرید و سدیم هیدروسولفیت را نشان می‌دهد.

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

| لیگنین  |   | نوع نمونه   | نوع احیا   |
|---|---|---|--|
| سودای باگاس   | کرافت صنوبر   |   |  |
| لیگنین سودای باگاس<br>(احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابش UV) | لیگنین کرافت صنوبر<br>(احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابش UV) |   | احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی نشده با تابش UV (نمونه شاهد) |
| لیگنین سودای باگاس<br>(احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV)  | لیگنین کرافت صنوبر<br>(احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV)  |   | احیا نشده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده با تابش UV               |
| لیگنین سودای باگاس<br>(احیا با سدیم بورهیدرید و پرتودهی شده با تابش UV)     | لیگنین کرافت صنوبر<br>(احیا با سدیم بورهیدرید و پرتودهی شده با تابش UV)     | احیا با سدیم بورهیدرید و پرتودهی شده با تابش UV   | احیا شده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده                           |
| لیگنین سودای باگاس<br>(احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابش UV)   | لیگنین کرافت صنوبر<br>(احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابش UV)   | احیا با سدیم هیدروسولفیت و پرتودهی شده با تابش UV | احیا شده با مواد شیمیایی و پرتودهی شده                           |

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

| لیگنین کرافت صنوبر  |   | لیگنین کرافت صنوبر     |                               | نوع ارتعاش ( $\text{cm}^{-1}$ )   | شماره |
|---|---|------------------------|-------------------------------|---|-------|
| احیا شده با   | بدون احیا و                                 | بدون احیا و            | بدون احیا و                   |   |       |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$<br>+ پرتو دهی<br>با تابش UV | $\text{NaBH}_4$<br>+ پرتو دهی<br>با تابش UV | پرتو دهی با<br>تابش UV | بدون پرتو دهی<br>(نمونه شاهد) |   |       |
| ۳۴۳۱  | ۳۴۳۱  | ۳۴۳۱                   | ۳۴۳۱                          | ارتعاشات O-H کششی (با پیوند هیدروژنی)   | ۱     |
| ۲۹۹۷  | ۲۹۹۷  | ۲۹۹۷                   | ۲۹۹۷                          | ارتعاش کششی ( $\text{sp}^3$ ) اختصاصی در مولکول های  (به صورت پیک w)   | ۲     |
| ۲۹۳۸  | ۲۹۳۸  | ۲۹۳۸                   | ۲۹۳۸                          | ارتعاشات کششی نامتقارن C-H ( $\text{sp}^3$ ) عمومی در $-\text{CH}_3$<br>(به صورت پیک s)   | ۳     |
| ۲۸۴۱  | ۲۸۴۱  | ۲۸۴۱                   | ۲۸۴۱                          | ارتعاشات کششی C-H آروماتیکی   | ۴     |
| ۱۷۱۵  | ۰   | ۱۷۱۵                   | ۱۷۱۵                          | C=O کششی مزدوج نشده گروه های کتون ها و استرها (عمدتاً با منشأ کربوهیدرات) و یا در مزدوج شده آلئیدها و کربوکسیلیک اسیدها   | ۵     |
| ۱۶۹۸  | ۰   | ۱۶۹۸                   | ۱۶۹۸                          | C=O کششی مزدوج شده در p- آریل کتون ها و آمیدها<br>C=C+ کانفریل ها   | ۶     |
| ۱۶۳۵  | ۱۶۳۵  | ۱۶۳۵                   | ۱۶۳۵                          | ساختار انولی، به طور اختصاصی در لیگنین ها (به صورت پیک w)   | ۷     |
| ۱۶۰۵  | ۱۶۰۵  | ۱۶۰۵                   | ۱۶۰۵                          | ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک   | ۸     |
| ۱۵۶۰  | ۱۵۶۰  | ۱۵۶۰                   | ۱۵۶۰                          | C=C اختصاصی برای کانفریل آلئید لیگنین + کششی نامتقارن<br>در اسیدهای کربوکسیلیک + ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک  | ۹     |
| ۱۵۱۷  | ۱۵۱۷  | ۱۵۱۷                   | ۱۵۱۷                          | ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک  | ۱۰    |
| ۱۵۰۲  | ۱۵۰۲  | ۱۵۰۲                   | ۱۵۰۲                          | ارتعاشات حلقه های S و G   | ۱۱    |
| ۱۴۶۰  | ۱۴۶۰  | ۱۴۶۰                   | ۱۴۶۰                          | ارتعاشات خمشی $\text{CH}_2$   | ۱۲    |
| ۱۴۵۲  | ۱۴۴۷  | ۱۴۴۸                   | ۱۴۴۸                          | ارتعاشات O- $\text{CH}_3$ ویژه لیگنین ها  | ۱۳    |
| ۱۴۳۵  | ۱۴۳۵  | ۱۴۳۵                   | ۱۴۳۵                          | ارتعاشات کششی C-O در اسیدهای کربوکسیلیک (به صورت پیک w)   | ۱۴    |
| ۱۴۲۳  | ۱۴۲۳  | ۱۴۲۳                   | ۱۴۲۳                          | ارتعاشات خمشی C-H نامتقارن در $-\text{CH}_3$ (به صورت پیک m)  | ۱۵    |

## ادامه جدول ۲

| لیگنین کرافت صنوبر                |                       |                     |                            | نوع ارتعاش ( $\text{cm}^{-1}$ )  | شماره |
|-----------------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|--|-------|
| احیا شده با                       |                       | بدون احیا و         | بدون احیا و                |  |       |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | $\text{NaBH}_4$       | پرتو دهی با تابش UV | بدون پرتو دهی (نمونه شاهد) |  |       |
| + پرتو دهی با تابش UV             | + پرتو دهی با تابش UV |                     |                            |  |       |
| ۱۴۱۹                              | ۱۴۱۹                  | ۱۴۱۹                | ۱۴۱۹                       | ارتعاش خمشی درون صفحه ای $\text{CH}_2$ در استخوان بندی                             | ۱۶    |
|                                   |                       |                     |                            | + ارتعاشات کششی متقارن   |       |
| ۱۳۶۴                              | ۱۳۶۴                  | ۱۳۶۴                | ۱۳۶۴                       | ارتعاش $\text{CH}_3$ خمشی + ارتعاش خمشی درون صفحه ای O-H در فنولها                 | ۱۷    |
| ۱۳۴۰                              | ۱۳۴۰                  | ۱۳۴۰                | ۱۳۴۰                       | ارتعاشات خمشی C-H  | ۱۸    |
|                                   |                       |                     |                            | (به صورت پیک m و بدون لرزش عملی)   |       |
| ۱۳۲۷                              | ۱۳۲۷                  | ۱۳۲۷                | ۱۳۲۷                       | ارتعاش حلقه S شکسته شده + تراکم دو حلقه S و G                                      | ۱۹    |
|                                   |                       |                     |                            | + ارتعاش خمشی هیدروکسیل فنولی  |       |
| ۱۲۷۱                              | ۱۲۷۱                  | ۱۲۷۱                | ۱۲۷۱                       | ارتعاشات حلقه G شکسته شده + ارتعاشات حلقه S  | ۲۰    |
|                                   |                       |                     |                            | ارتعاشات کششی C-O در فنول ها + ارتعاشات کششی C-O اثرهای آریل آلکیل در استخوان بندی |       |
| ۱۲۱۵                              | ۱۲۱۵                  | ۱۲۱۵                | ۱۲۱۵                       | بندی Ar-O-R + ارتعاشات خمشی O-H در اسیدهای کربوکسیلیک                              | ۲۱    |
| ۱۱۵۱                              | ۱۱۵۱                  | ۱۱۵۱                | ۱۱۵۱                       | ارتعاشات خمشی پیوندهای کتونی ( $\text{C}=\text{O}$ )                               | ۲۲    |
|                                   |                       |                     |                            | (به صورت پیک m)  |       |
| ۱۱۱۵                              | ۱۱۱۵                  | ۱۱۱۵                | ۱۱۱۵                       | ارتعاشات کششی C-O اثرهای آلیفاتیک ( $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ )             | ۲۳    |
| ۱۰۳۲                              | ۱۰۳۲                  | ۱۰۳۲                | ۱۰۳۲                       | ارتعاشات کششی C-O اثرهای آریل آلکیل (Ar-O-R) + ارتعاشات کششی C-O در الکل نوع اول   | ۲۴    |
|                                   |                       |                     |                            | ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) آروماتیک                                      |       |
| ۹۱۵                               | ۹۱۵                   | ۹۱۵                 | ۹۱۵                        | + ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای O-H (oop) در اسیدهای کربوکسیلیک                       | ۲۵    |
| ۸۵۰                               | ۸۵۰                   | ۸۵۰                 | ۸۵۰                        | ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) برای ترکیبات بنزنی با استخلاف ۱،۲،۴           | ۲۶    |

\* - منظور از S و G به ترتیب حلقه‌های سیرینجیل و گوایسیل و پیک‌های s، m و w نیز به ترتیب 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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۵ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۹۸ می‌باشد. در واقع پیک ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۹۸، که مربوط به گروه‌های کششی کربونیل مزدوج شده در p-آریل کتون‌ها و پیوند دوگانه (C=C) در کانفریل‌ها می‌باشد، حذف گردیده است. در نتیجه این حذف می‌توان پیشنهاد کرد که با حذف پیک  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۵، پیوند (C=O) احیاء گردیده و به گروه‌های اتری و الکلی که به صورت نواحی  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۳۱،  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۱۵ و  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۹۸، که نشان‌دهنده احیاء پیوند دوگانه (C=C) در ساختار کانفریل‌ها 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 به‌وسیله 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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۵ می‌باشند، به گروه عاملی الکلی (OH) در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۳۱ تبدیل می‌شوند. همچنین در خصوص تبدیل گروه‌های کربونیلی مزدوج شده در آریل کتون‌ها و پیوندهای دوگانه (C=C) که جذب‌شان در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۹۸، ظاهر می‌گردد؛ باید بگوییم که در اثر احیاء با سدیم بورهیدرید، 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 ( $\text{cm}^{-1}$ )

| لیگنین سودای باگاس                            |                             |                               |  | نوع ارتعاش ( $\text{cm}^{-1}$ )  | ردیف |
|---|-----------------------------|-------------------------------|--|--|------|
| احیا شده با $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | احیا شده با $\text{NaBH}_4$ | بدون احیا و پرتودهی + تابش UV | بدون احیا و پرتودهی (نمونه شاهد) + تابش UV |  |      |
| ۳۴۳۱  | ۳۴۳۱                        | ۳۴۳۱                          | ۳۴۳۱                                       | ارتعاشات O-H کششی (با پیوند هیدروژنی)  | ۱    |
| ۳۰۰۰  | ۲۹۶۰                        | ۳۰۷۸                          | ۲۹۹۹                                       | ارتعاشات کششی ( $\text{sp}^3$ ) اختصاصی در مولکول های   | ۲    |
| ۲۹۳۴  | ۲۹۳۴                        | ۲۹۳۴                          | ۲۹۳۴                                       | ارتعاشات کششی نامتقارن C-H ( $\text{sp}^3$ ) عمومی در $-\text{CH}_3$   | ۳    |
| ۲۸۴۹  | ۲۸۴۹                        | ۲۸۴۹                          | ۲۸۴۹                                       | ارتعاشات کششی C-H آروماتیکی  | ۴    |
| ۱۷۱۵  | ۰                           | ۱۷۱۵                          | ۱۷۱۵                                       | C=O کششی مزدوج نشده گروه های کتون ها و استرها (عمدتاً با منشأ کربوهیدرات) و یا در مزدوج شده آلدئیدها و کربوکسیلیک اسیدها   | ۵    |
| ۱۶۸۰  | ۰                           | ۱۶۸۰                          | ۱۶۸۰                                       | C=O کششی مزدوج شده در p- آریل کتون ها و آمیدها + C=C کانفریبل ها   | ۶    |
| ۱۶۳۵  | ۱۶۳۵                        | ۱۶۳۵                          | ۱۶۳۵                                       | ساختار اتولی ، به طور اختصاصی در لیگنین ها (به صورت پیک w)   | ۷    |
| ۱۵۹۷  | ۱۵۹۷                        | ۱۶۰۱                          | ۱۶۰۱                                       | ارتعاشات کششی C=C حلقه آروماتیک  | ۸    |
| ۱۵۶۰  | ۱۵۶۰                        | ۱۵۶۰                          | ۱۵۶۰                                       | C=C اختصاصی برای کانفریبل آلدئید لیگنین + کششی نامتقارن در اسیدهای کربوکسیلیک + ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک   | ۹    |
| ۱۵۱۷  | ۱۵۱۷                        | ۱۵۱۷                          | ۱۵۱۷                                       | ارتعاشات C=C حلقه آروماتیک   | ۱۰   |
| ۱۵۰۲  | ۱۵۰۱                        | ۱۵۰۳                          | ۱۵۰۲                                       | ارتعاشات حلقه های S و G  | ۱۱   |
| ۱۴۶۰  | ۱۴۶۰                        | ۱۴۶۰                          | ۱۴۶۰                                       | ارتعاشات خمشی $\text{CH}_2$  | ۱۲   |
| ۱۴۴۸  | ۱۴۴۸                        | ۱۴۴۸                          | ۱۴۴۸                                       | ارتعاشات O-CH <sub>3</sub> ویژه لیگنین ها  | ۱۳   |
| ۱۴۳۵  | ۱۴۳۵                        | ۱۴۳۵                          | ۱۴۳۵                                       | ارتعاشات کششی C-O در اسیدهای کربوکسیلیک (به صورت پیک w)  | ۱۴   |
| ۱۴۲۱  | ۱۴۲۱                        | ۱۴۲۱                          | ۱۴۲۱                                       | ارتعاشات خمشی C-H نامتقارن در $-\text{CH}_3$ (به صورت پیک m)   | ۱۵   |
| ۱۴۲۰  | ۱۴۲۰                        | ۱۴۲۰                          | ۱۴۲۰                                       | ارتعاش خمشی درون صفحه ای $\text{CH}_2$ در استخوان بندی    | ۱۶   |
| ۱۳۶۴  | ۱۳۸۵                        | ۱۳۶۴                          | ۱۳۶۴                                       | + ارتعاشات کششی متقارن  در اسیدهای کربوکسیلیک + ارتعاشات CH <sub>3</sub> خمشی + ارتعاشات خمشی درون صفحه ای O-H در فنول ها | ۱۷   |
| ۱۳۴۰  | ۱۳۳۵                        | ۱۳۴۰                          | ۱۳۴۰                                       | ارتعاشات خمشی C-H  (به صورت پیک m و بدون لرزش عملی)   | ۱۸   |

## ادامه جدول ۳

| لیگنین سودای باگاس                |                 |            |                                       | نوع ارتعاش ( $\text{cm}^{-1}$ )   | ردیف |
|-----------------------------------|-----------------|------------|---------------------------------------|---|------|
| احیا شده با                       |                 | بدون احیا  | بدون احیا و بدون پرتودهی (نمونه شاهد) |   |      |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | $\text{NaBH}_4$ | و پرتودهی  | بدون پرتودهی                          |   |      |
| + پرتودهی                         | + پرتودهی       | با تابش UV | با تابش UV                            |   |      |
| ۱۳۲۹                              | ۰               | ۱۳۲۹       | ۱۳۲۷                                  | ارتعاشات حلقه S شکسته شده + تراکم دو حلقه S و G + ارتعاشات خمشی هیدروکسیل فنولی   | ۱۹   |
| ۱۲۶۵                              | ۱۲۷۰            | ۱۲۶۵       | ۱۲۶۵                                  | ارتعاشات حلقه G شکسته شده + ارتعاشات حلقه S   | ۲۰   |
| ۱۲۲۰                              | ۱۲۲۰            | ۱۲۲۰       | ۱۲۲۰                                  | 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 | ۲۱   |
| ۱۱۵۵                              | ۱۱۵۵            | ۱۱۵۳       | ۱۱۵۳                                  | ارتعاشات خمشی پیوندهای کتونی ( $\text{C}=\text{O}$ ) (به صورت پیک m)  | ۲۲   |
| ۱۱۲۳                              | ۱۱۲۳            | ۱۱۲۳       | ۱۱۲۳                                  | ارتعاشات کششی C-O اترهای آلفاتیک ( $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ )   | ۲۳   |
| ۹۱۴                               | ۰               | ۹۱۴        | ۹۱۴                                   | ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) آروماتیک + ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای O-H (oop) در اسیدهای کربوکسیلیک                          | ۲۴   |
| ۸۳۳                               | ۸۳۳             | ۸۳۳        | ۸۳۳                                   | ارتعاشات خمشی خارج صفحه ای C-H (oop) برای ترکیبات بنزی با استخلاف ۱،۲،۴   | ۲۵   |

\* منظور از S و G به ترتیب حلقه‌های سیرینجیل و گواسیل و پیک‌های S، m و w نیز به ترتیب 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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۱۵ ناشی از احیاء گروه‌های کربونیلی مزدوج نشده در کتون‌ها و استرها به همراه مزدوج شده‌ها در آلدئیدها و اسید کربوکسیلیک‌ها بوده که به صورت گروه‌های اتری و یا الکی در نواحی  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۳۱،  $\text{cm}^{-1}$  ۱۱۲۳ و  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۳۲ مبدل شده است. همچنین حذف پیک  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۸۰ 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  $\text{cm}^{-1}$  ۱۳۲۷ و ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه‌ای O-H در اسیدهای کربوکسیلیک واقع در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۹۱۴، تأیید و تصدیق دیگری برای به وجود آمدن ترکیب‌های اتری در نتیجه واکنش احیاء با سدیم بورهیدرید می‌باشد.

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

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

### بحث

تغییرات ساختاری به دست آمده در ترکیب‌های لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس را که در نتیجه پرتودهی و اعمال احیاءکننده‌های سدیم بوره‌ایدراید و سدیم هیدروسولفیت اتفاق می‌افتد، در جدول ۴ تعریف شده است.

حلقه S و G و ارتعاش‌های خمشی هیدروکسیل فنولی بوده و ناحیه  $914\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه‌ای (oop) C-H و ارتعاش‌های خمشی خارج صفحه‌ای (oop) O-H در اسیدهای کربوکسیلیک می‌باشد. در واقع در لیگنین سودای باگاس در هر دو ناحیه  $1327\text{ cm}^{-1}$  و  $914\text{ cm}^{-1}$  مقادیر جذب به صفر تقلیل یافته است.

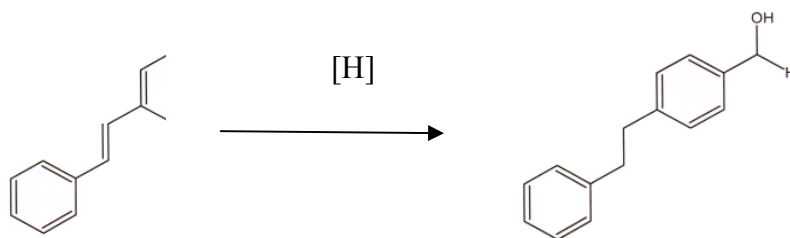
برای توجیه مطلب می‌توان اینگونه استنباط کرد که گروه‌های عاملی همسایه با جذب‌های  $1327\text{ cm}^{-1}$  و  $914\text{ cm}^{-1}$ ، در لیگنین باگاس یا وجود ندارند و یا نسبت به احیاء پیوندهایی که باعث حذف این دو پیک می‌شود، بی‌تفاوت هستند.

جدول ۴- بررسی تغییرات و ارائه تفاوت‌های ساختاری در اثر اعمال احیاءکننده‌های نوری و شیمیایی بر ترکیب‌های کرافت صنوبر و لیگنین سودای باگاس

| اعمال و مقایسه تغییرات                                |  | بدون احیا و بدون احیا | بدون احیا و بدون احیا | ترکیب  |
|---|--|-----------------------|-----------------------|--|
| احیا شده با   | بدون احیا  | بدون احیا و بدون احیا | بدون احیا و بدون احیا | لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس   |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ + پرتودهی با ابش UV | $\text{NaBH}_4$ + پرتودهی با تابش UV   | و پرتودهی با تابش UV  | پرتودهی (نمونه شاهد)  |  |
| بدون تغییر  | بدون تغییر   | بدون تغییر            | نمونه شاهد            | تفاوت‌های ساختاری نمونه‌های احیاء شده و پرتودهی شده در نتیجه اعمال تغییرات |
|   | احیا گروه‌های کربونیل (C=O) به الکلی (C-OH) و یا اتری (C-O-) و همچنین کاهش پیوند دوگانه C=C به پیوند یگانه (C-C) |                       |                       |  |

را به طور شماتیک می‌توان به صورت واکنش کاهش زیر ارائه نمود:

در حالت کلی احیاء دو گروه عاملی کربونیل و پیوند دوگانه بر روی لیگنین‌های کرافت صنوبر و سودای باگاس

Stillbene Carboxaldehyde<sup>1</sup>

شکل ۲- احیا کروموفور کربونیل (C=O) و پیوند دوگانه (C=C) در ماکرومولکول لیگنین کرافت صنوبر

و سودای باگاس  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  یا  $\text{NaBH}_4$  [H]

- 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 study on the mechanism of the photo – yellowing of partially acetylated ground wood pulps , 6<sup>th</sup> international symposium 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 , Paluszkiwicz . 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 structure 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) <sup>13</sup>C - labeled residues by global methods , FT-IR and <sup>13</sup>CNMR CP/MAS , kluwer Academic Publishers . Printed in the Netherlands , Plant and soil 234 : 61-72

همان طور که در واکنش بالا مشاهده می شود، احیاء دو رنگ ساز کربونیل به الکل و پیوند دوگانه به یگانه، جزء اصلی تغییرات به دست آمده در نتیجه کاهش در ساختار می باشد.

### 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 طیف بینی C-NMR ، دو فصلنامه علمی - پژوهشی تحقیقات علوم و چوب و کاغذ ایران ، ۲۴ (۲) ، ۲۶۳-۲۵۴
- روبرتس . جان کریستوفر ، ۱۹۹۱ ، شیمی کاغذ ، ترجمه سید احمد میرشکرای و حسن صادقی فر ، انتشارات آبیژ ، ۱۳۸۱
- صادقی فر . حسن ، میرشکرای . سید احمد ، ۱۳۸۴ ، بررسی لیگنین چوب صنوبر ۲- تعیین خصوصیات با روش های طیف سنجی FT-IR و UV-Vis ، مجله علمی - پژوهشی علوم کشاورزی، ۱۱(۳) ، ۴۹-۵۷
- 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

۱ - استیلین کربوکسالدئید، 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.\*<sup>1</sup>, Mirshokraie, S.A.<sup>2</sup> and Abdulkhani, A.<sup>3</sup>

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.

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