

مطالعه ساختاری لیگنین سودا و دیوکسان باگاس با استفاده از روش مشتق‌سازی و گسست کاهشی

ویدا حاجی‌آقایی^{۱*}، سیداحمد میرشکرایبی^۲ و طیبه پرتوی^۳

۱- نویسنده مسئول، کارشناس ارشد شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، پست الکترونیک: hadji@pnu.ac.ir

۲- استاد گروه شیمی بخش علوم، دانشگاه پیام نور، تهران

۳- استادیار گروه شیمی بخش علوم، دانشگاه پیام نور، تهران

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۹۲ تاریخ پذیرش: مهر ۱۳۹۳

چکیده

در این تحقیق ساختار لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس با استفاده از روش مشتق‌سازی-گسست کاهشی (DFRC) و برخی از فنون دستگاهی شامل کروماتوگرافی تراوش زلی، کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج با یکدیگر مقایسه شد. این نتایج نشان داد که مهمترین ترکیب‌های مونومری از شکسته شدن پیوندها در موقعیت‌های β -O-4 حاصل می‌شوند. همچنین در ساختار لیگنین باگاس هر سه نوع واحد ساختاری گواپاسیل، سیرینجیل و پارا-هیدروکسی فنیل به نسبت‌های مختلف حضور دارند؛ اما برخی تفاوت‌ها نیز در این دو لیگنین مشاهده شده است، از جمله اینکه تنوع واحدهای ساختاری در لیگنین دیوکسان بیشتر از لیگنین سوداست. به بیان دیگر، لیگنین سودا تخریب شده و به اجزایی تبدیل شده که از نظر ساختاری به هم نزدیک‌ترند و دارای ساختارهای یکدست‌تری هستند. همچنین وزن مولکولی متوسط لیگنین دیوکسان بیشتر از لیگنین سوداست که این امر ناشی از تخریب شیمیایی گسترده لیگنین سودا در جریان تولید آن در فرایندهای صنعتی تولید خمیر کاغذ و در نتیجه تراکم ساختاری کمتر آن است. این مشاهدات نشان می‌دهد که استفاده از یک روش ملایم برای جداسازی لیگنین از ماده لیگنوسلولزی سبب تخریب و تغییر کمتر در لیگنین می‌شود. از این رو در مطالعات ساختاری، لیگنین دیوکسان می‌تواند به‌عنوان نماینده مناسبی از لیگنین مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: لیگنین سودا، لیگنین دیوکسان، باگاس، مشتق‌سازی، گسست کاهشی، فنون طیف‌سنجی.

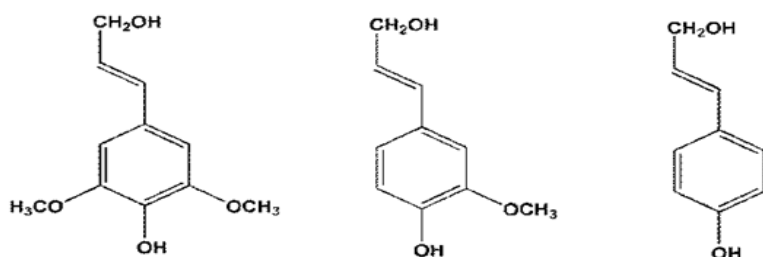
مقدمه

امروزه مواد لیگنوسلولزی غیرچوبی از قبیل پسماندهای کشاورزی اهمیت زیادی در صنعت خمیر و کاغذ دارند. یکی از این گیاهان غیرچوبی مهم در ایران باگاس است. باگاس، تفاله‌ای است که پس از استخراج شکر، از نیشکر حاصل می‌شود و باقیمانده فیبری ساقه نیشکر پس از عصاره‌گیری و مغززدایی آن است. برخی از مزایای آن بشرح زیر است:

میزان سلولز باگاس معادل پهن برگان و میزان لیگنین آن کمتر از پهن برگان است. همچنین میزان همی سلولز در منابع غیرچوبی بیشتر است و گسیخته شدن اتصال بین لیگنین و کربوهیدرات‌ها در آنها، در مقایسه با پهن برگان و سوزنی‌برگان آسانتر است و به انرژی کمتری نیاز دارد. باگاس به‌عنوان ماده جانبی تولید شکر به مقدار زیاد در کشور وجود دارد و می‌تواند با قیمت ارزان در اختیار واحدهای تولیدکننده خمیرکاغذ قرار گیرد.

الکل و پارا-کوماریل الکل با توجه به منبع متفاوت آنها، در شکل ۱ نشان داده شده است (Belgacem *et al.*, 2008). تفاوت‌های ساختاری این سه نوع لیگنین اگرچه بسیار اندک و در یک گروه متوکسیل و موقعیت آن خلاصه می‌شود، ولی همین تغییرات اندک سبب اختلافات ساختاری فاحش در احتمال تشکیل اتصالات بین مولکولی می‌شود (Abdolkhani, 2009).

به منظور تولید یک کاغذ با کیفیت از باگاس، لیگنین باید از آن حذف گردد. تقریباً کلیه خصوصیات لیگنین در کاربردهای کاغذسازی نقش منفی دارد و کاغذهای با کیفیت خوب، از الیافی ساخته می‌شود که تقریباً عاری از لیگنین است. در نتیجه تعیین ساختار شیمیایی لیگنین برای بهینه‌سازی فرایندها و شناخت واکنش‌های درگیر در حذف آن اهمیت بسیار زیادی دارد. توزیع واحدهای ساختاری نظیر کانیفریل الکل، سیناپیل



سیناپیل الکل	کانیفریل الکل	p-کوماریل الکل	انواع گیاهان
۴۵ - ۷۵٪	۲۵ - ۵۰٪	۰ - ۸٪	پهن برگان
صفر	بیشتر از ۹۵٪	کمتر از ۵٪	سوزنی‌برگان
۲۰ - ۵۵٪	۳۵ - ۸۰٪	۵ - ۳۵٪	غیرچوبی‌ها

شکل ۱- مونولیگنول‌های اولیه تشکیل‌دهنده لیگنین و درصد تقریبی حضور آنها در انواع گیاهان

پیوندهای فیزیکی و شیمیایی بین لیگنین و پلی-ساکاریدهای دیواره سلول چوبی، مانع از استخراج لیگنین به صورت دست‌نخورده و تغییر نیافته می‌شود و این مسئله مطالعات ساختاری در مورد لیگنین را دشوار می‌کند (Adler, 1955; Sederoff *et al.*, 1991). اولین تلاش برای جداسازی لیگنین با حداقل تغییرات شیمیایی و ساختاری توسط Bjorkman در سال ۱۹۵۴ انجام شد که مبتنی بر آسیاب شدید چوب بود و لیگنینی که بدین صورت استخراج گردید لیگنین چوب آسیاب شده یا لیگنین بیورکمن نامیده شد (Bjorkman, 1954). پژوهش‌های دیگری نیز برای دستیابی به لیگنین نسبتاً تغییر نیافته انجام شده است که یکی از آنها استخراج لیگنین با استفاده از مخلوط آب و دیوکسان حاوی اسیدکلریدریک است. لیگنین حاصل از این روش، لیگنین دیوکسان نام دارد

(Brauns & Brauns, 1960) که از نظر روش تهیه در مقایسه با سایر روش‌ها با سهولت بیشتری قابل تهیه است. در این تحقیق، با استفاده از روش مشتق‌سازی-گسست کاهشی^۱ (Lu & Ralph, 1997; Lu & Ralph, 1998) ساختار دو نوع لیگنین سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس مورد بررسی قرار گرفت. این روش یکی از روش‌های نسبتاً جدید و مناسب برای انجام مطالعات ساختاری لیگنین است که در مقایسه با سایر روش‌ها مانند تیواسیدولیز، اسیدولیز و اکسایش با پرمنگنات، پیچیده و وقت‌گیر نیست و به مراحل آماده‌سازی، هزینه و زمان آنالیز کمتری نیاز دارد. برخلاف دیگر روش‌های تخریبی، DFRC گزینندگی

1- Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC)

تهیه لیگنین دیوکسان باگاس

به منظور استحصال لیگنین از باگاس، مقدار ۱۰ گرم آرد باگاس عصاره‌گیری شده (بر مبنای وزن خشک) با ۱۲۰ میلی‌لیتر دیوکسان و ۱۳/۳ میلی‌لیتر آب مقطر (به نسبت حجمی ۹ به ۱) و ۲/۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۳۷٪ (۰/۲ مول بر لیتر) مخلوط شد. برای جلوگیری از واکنش‌های نوری نامطلوب، ظرف استخراج با فویل آلومینیومی پوشانده شد (Partovi & Mirshokraie, 2013).

مخلوط به مدت ۲۴ ساعت به آرامی روی الک تکان داده شد. سپس مخلوط صاف گردید و مواد روی صافی به وسیله ۱۰۰ میلی‌لیتر دیوکسان تازه شسته شد. محلول زیر صافی در محیط خلأ و دمای ۴۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد تا رسیدن به ۱۰٪ حجم اولیه تغلیظ گردید. سپس ۳۰۰ میلی-لیتر آب مقطر به آن اضافه شد تا لیگنین ته‌نشین شود. پس از انجام سانتریفوژ به مدت پانزده دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاه، لیگنین از فاز مایع جدا شد. لیگنین جدا شده را چند بار با آب مقطر شسته و بعد جمع-آوری گردید. لیگنین بدست آمده دور از نور خشک و بعد وزن شد و بازده محصول ۱/۱ درصد تعیین گردید.

تهیه لیگنین سودای باگاس (بخش محلول در اتانول)

لیگنین سودای باگاس، از مایع پخت سیاه دریافتی از کارخانه کاغذ پارس خوزستان تهیه شد. برای رسوب دادن لیگنین، مایع پخت سیاه با استفاده از اسید کلریدریک رقیق (N ۰/۱) تا pH حدود ۳-۲/۵ اسیدی شد. سپس رسوب حاصل (لیگنین ناخالص)، با استفاده 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، لیگنین در اتانول نسبتاً گرم (دمای ۶۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد) حل شد. بخش محلول در اتانول از طریق صاف کردن، جدا و باقیمانده جامد دور ریخته شد. سپس بخش عمده اتانول (حدود ۷۵٪) در دستگاه تبخیر در فشار کم^۱ تبخیر شد. روی محلول حاصل به مقدار کافی آب مقطر ریخته شد تا حدی که رسوب لیگنین به صورت کلوئیدی تشکیل و مشاهده گردید. پس از انجام سانتریفوژ به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه در دمای

مناسبی در گسست اتصالات اتری دارد و این عمل را بدون تغییر در ساختارهای دیگر انجام می‌دهد.

مواد و روش‌ها

مواد

باگاس مغزهایی شده استان خوزستان (منطقه شوش)، لیگنین سودای باگاس (بخش محلول در اتانول)، دیوکسان، اسید کلریدریک، استیل پرومید، اسید استیک و پودر روی. کلیه مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفته است.

دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایش

کروماتوگرافی تراوش ژلی

کروماتوگراف Shimadzu 6-A؛ نوع ستون: پلی استایرن؛ دکتور: RID؛ سرعت جریان: ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه و فاز مایع: THF.

کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنجی جرمی

کروماتوگرافی گازی- طیف‌سنج جرمی Agilent HP-5 (6890 GC, 5973 MS)؛ ستون: HP-5 MS؛ سرعت جریان: ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه؛ فاز مایع: دی-کلرومتان.

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳

عملیات طیف‌گیری با حلال کلروفرم دوتریم‌دار در دستگاه Bruker 300 MHz NMR در شرایط زیر انجام شد:

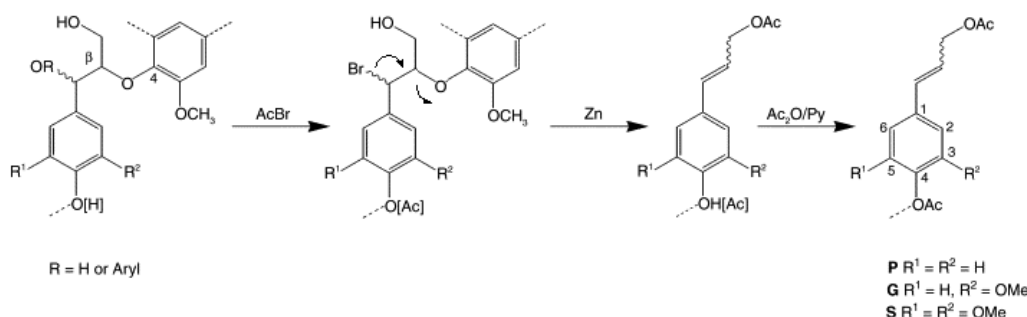
پهنای پالس ۹۰ درجه، زمان اسکن (جمع‌آوری داده) ۰/۹۱۱ ثانیه و دوره تأخیر ۲ ثانیه بود. در کل تعداد ۵۱۲ اسکن بر روی نمونه‌ها انجام شد.

عصاره‌گیری

ابتدا باگاس به صورت آسیاب شده با اندازه ذرات حدود ۲۰ مش، به ترتیب با دو حلال آب مقطر و اتانول به‌وسیله دستگاه سوکسله عصاره‌گیری شد. این کار به‌منظور خارج نمودن آلودگی‌ها و مواد استخراجی موجود در باگاس انجام شد.

1-Solvent Extractor

مرحله استیل برومید؛ به منظور انحلال پذیر کردن و تخریب لیگنین از طریق استیل دار و برم دار کردن آن به ۱۰ میلی گرم لیگنین، ۲/۵ میلی لیتر استیل برومید (AcBr) اضافه شد (محلول استیل برومید شامل مخلوطی از استیل برومید و اسید استیک به نسبت حجمی ۸:۹۲ است که هفته‌ها پایدار می ماند). مخلوط به مدت ۱ ساعت در دمای زیر ۵۰ درجه سانتی گراد به شدت تکان داده شد. سپس حلال در محیط خلأ و دمای ۴۵-۴۰ درجه سانتی گراد تبخیر گردید.



شکل ۲- سازوکار مشتق سازی- گسست کاهشی لیگنین

روی آن ۰/۵ گرم سولفات منیزیم ریخته شد و چند بار تکان داده شد. پس از ۳۰ دقیقه مخلوط صاف گردید و مواد روی صافی با مقدار کمی از دی کلرومتان شسته شد. سپس محلول زیر صافی در محیط خلأ و دمای ۴۵-۴۰ درجه سانتی گراد تبخیر گردید.

مرحله استیل دار کردن؛ به منظور تسهیل آزمایش های تجزیه ای و شناسایی

باقیمانده مرحله قبل در ۱/۵ میلی لیتر دی کلرومتان و ۰/۲ میلی لیتر انیدرید استیک و ۰/۲ میلی لیتر پیریدین حل شد و مواد حاصل به مدت ۴۰ دقیقه به آرامی تکان داده شد. سپس حلال و اجزای فرار در محیط خلأ و دمای ۴۵-۴۰ درجه سانتی گراد چند بار و هر بار با ۵ میلی لیتر اتانول تبخیر گردید. ماده بدست آمده را در یک ظرف شیشه ای ریخته و دور از نور خشک گردید.

آزمایشگاه، عمل صاف کردن محلول ها انجام شد و بدین ترتیب مقدار قابل توجهی لیگنین اتانولی با بازده ۴۲٪ به دست آمد (Mirshokraie, 2011).

مشتق سازی- گسست کاهشی لیگنین

روش تخریبی DFRC بر اساس روش ارائه شده توسط لو و رالف انجام شد (Lu & Ralph, 1997)؛ Lu & Ralph, 1998). این عملیات روی لیگنین های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس در سه مرحله بشرح زیر انجام شد:

مرحله گسست کاهشی؛ گسست کاهشی اتصالات β- آریل اتر و تشکیل مشتقات حاصل از گسست

باقیمانده مرحله قبل در ۲/۵ میلی لیتر مخلوط اسیدی شامل دیوکسان، اسید استیک و آب به نسبت حجمی ۵:۴:۱ حل شد. با اضافه کردن ۵۰ میلی گرم پودر روی (به عنوان عامل کاهنده) مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه تکان داده شد. سپس به این مخلوط ۰/۵ میلی گرم استاندارد داخلی آنتراسن (حل شده در دی کلرومتان)، ۱۰ میلی لیتر دی-کلرومتان و ۱۰ میلی لیتر کلرید آمونیم اشباع شده اضافه شد و مخلوط در قیف جدا کننده (دکانتور) ریخته شد و چند بار به شدت تکان داده شد، سپس pH فاز آبی با افزودن چند قطره اسید کلریدریک ۳٪ به زیر ۳ رسانده شد و مخلوط مدتی ثابت نگه داشته شد و بعد عمل استخراج انجام شد. پس از جداسازی فاز آلی، فاز آبی باقیمانده، دو بار و هر بار با ۵ میلی لیتر دی کلرومتان (۵ × ۲ میلی لیتر) استخراج گردید و در پایان کلیه فازهای آلی در یک ظرف جمع آوری شد و

طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ (¹³C NMR)

از تکنیک طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳، برای بررسی مقایسه‌ای و مشخص کردن ساختار لیگنین‌ها و ترکیبات حاصل از فرایند DFRC لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس استفاده شده است. برای بدست آوردن این طیف‌ها، نمونه‌های استیل‌ه شده در کلروفرم دوتریم‌دار^۱ حل و طیف آن به وسیله دستگاه بروکر^۲ ۳۰۰ مگاهرتز گرفته شد.

نتایج

نتایج حاصل از کروماتوگرافی تراوش ژلی در جدول ۱ مقادیر متوسط وزنی و وزن مولکولی، متوسط عددی و وزن مولکولی و نیز ضریب پراکندگی وزن مولکولی لیگنین‌ها آمده است. این جدول نشان می‌دهد که متوسط وزنی و وزن مولکولی کل اجزاء پس از DFRC بسیار کمتر از پیش از این عملیات است که می‌تواند به دلیل تخریب لیگنین‌های سودا و دیوکسان باگاس بر اثر واکنش‌های DFRC باشد.

نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی لیگنین گیاهان غیرچوبی از ساختارهای گویاسیل، سیربنجیل و پارا-هیدروکسی فنیل با نسبت‌های مختلف و متغیر مشتق شده است. در این تحقیق با استفاده از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی برخی از اجزای مونومری مهم شناسایی شدند که ساختار آنها در جدول ۲ آمده است

کروماتوگرافی تراوش ژلی (GPC)

کروماتوگرافی تراوش ژلی بر روی لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس پیش و پس از DFRC انجام شد و نتایج بدست آمده مورد بررسی قرار گرفت. کروماتوگرافی تراوش ژلی لیگنین تنها بعد از آماده‌سازی نمونه به وسیله استیل‌اسیون انجام‌پذیر است، زیرا لیگنین به صورت استیل‌ه در THF حل می‌شود. بدین منظور ۱۰ میلی‌گرم لیگنین (پیش از عملیات DFRC) در ۱/۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان و ۰/۲ میلی‌لیتر انیدرید استیک و ۰/۲ میلی‌لیتر پیریدین حل شد و مواد حاصل به مدت ۴۰ دقیقه به آرامی تکان داده شد. سپس حلال و اجزای فرار در محیط خلأ و در دمای ۴۵-۴۰ درجه سانتی‌گراد چند بار و هر بار با ۵ میلی‌لیتر اتانول تبخیر شدند. ماده بدست آمده را در یک ظرف شیشه‌ای ریخته و دور از نور خشک گردید.

کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)

از تکنیک کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی، برای تفکیک و شناسایی محصولات حاصل از DFRC استفاده شد (Rio et al., 2001). این روش تکنیکی سریع برای آنالیز اجزای مونومری حاصل از تخریب لیگنین است. بدین منظور ۰/۰۵ گرم از محصول واکنش در ۰/۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان حل و مقدار ۱ میکرولیتر از این نمونه با سرعت ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه به دستگاه GC-MS تزریق شد. این تزریق در دمای ۲۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ترکیبات یونیزه شده به وسیله طیف‌سنج جرمی شناسایی و الگوی گسست آنها تعیین گردید.

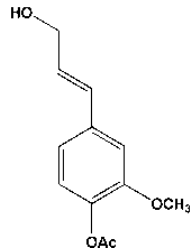
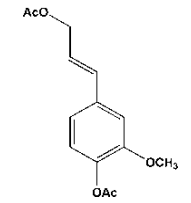
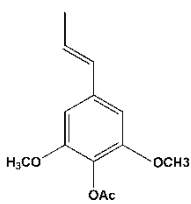
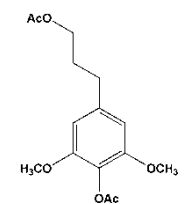
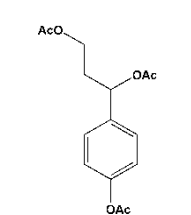
جدول ۱- توزیع وزن مولکولی لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس پیش و پس از عملیات DFRC

اجزا	متوسط وزنی وزن مولکولی (\overline{Mw})	متوسط عددی وزن مولکولی (\overline{Mn})	ضریب پراکندگی ($DP = \overline{Mw} / \overline{Mn}$)
لیگنین دیوکسان پیش از DFRC	۴۲۸۰	۱۳۵۰	۳/۱۶
لیگنین دیوکسان پس از DFRC	۸۶۵	۲۲۶	۳/۸۲
لیگنین سودا پیش از DFRC	۳۹۶۴	۱۵۱۸	۲/۵۰
لیگنین سودا پس از DFRC	۷۱۳	۱۸۲	۳/۹۱

1 - CDCl₃

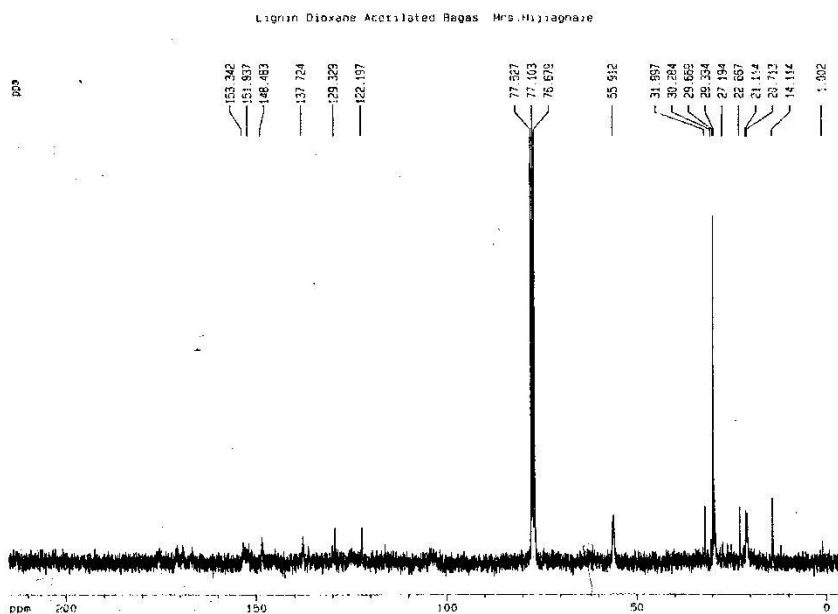
2 - Bruker

جدول ۲- برخی از ساختارهای مونومری مهم مشاهده شده در لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس پس از DFRC

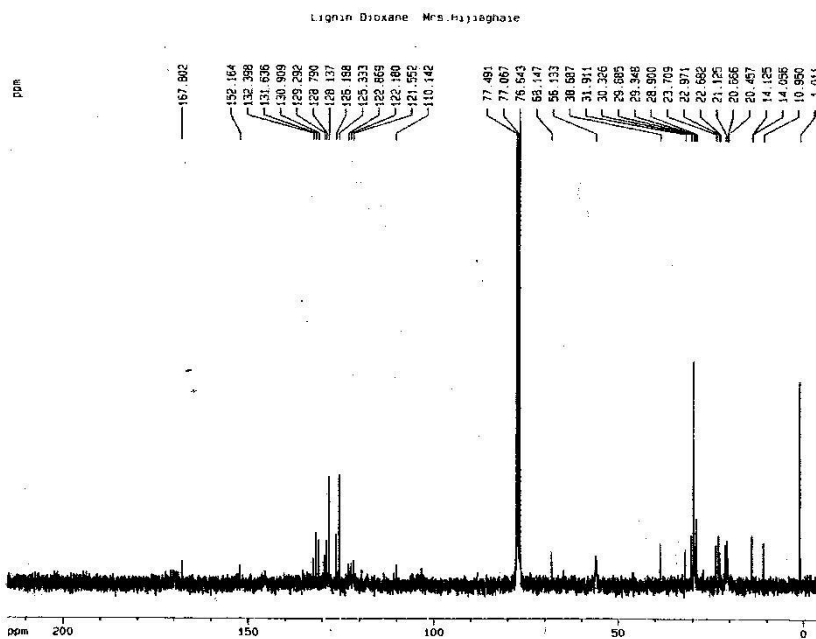
نام ساختار	ساختار	فراوانی نسبی لیگنین سودا	فراوانی نسبی لیگنین دیوکسان
A		٪۱۵/۲۲	Trace
B		Trace	٪۴/۳۶
C		Trace	٪۳/۸۹
D		٪۵/۳۴	Trace
E		٪۲/۹۶	٪۲/۴۵

بررسی نتایج حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ با استفاده از طیف‌سنجی ^{13}C NMR می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد ساختار آروماتیکی و زنجیره‌های جانبی لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس بدست آورد.

الف) لیگنین دیوکسان باگاس استیل‌دار شده نتایج حاصل از بررسی طیف‌های ^{13}C NMR لیگنین دیوکسان باگاس استیل‌دار شده پیش و پس از DFRC (شکل-های ۳ و ۴) در جدول ۳ گردآوری شده است.



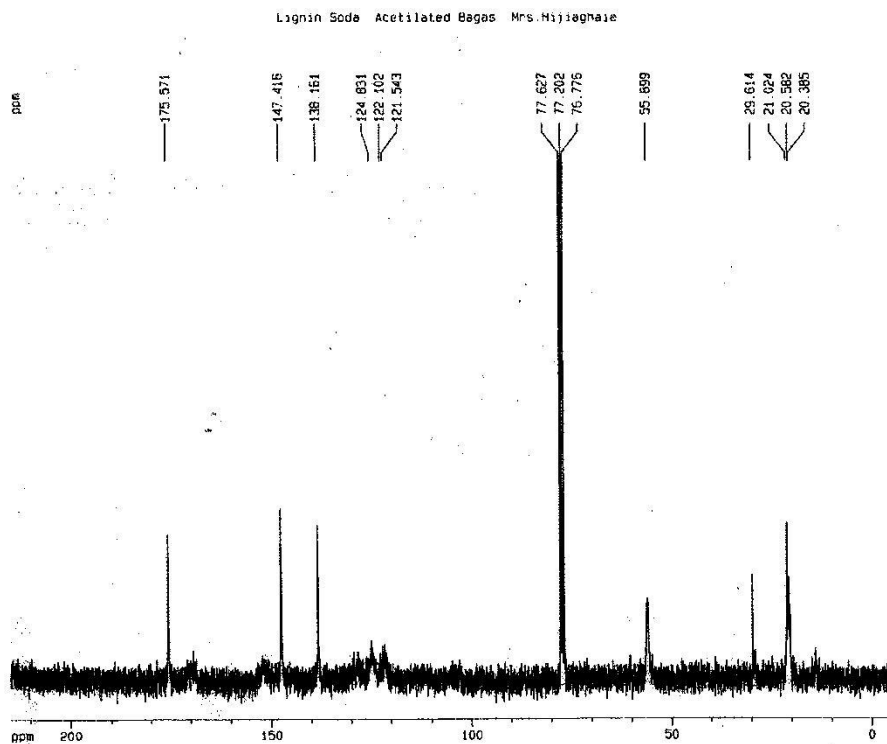
شکل ۳- طیف ^{13}C NMR لیگنین دیوکسان استیل دار شده پیش از DFRC



شکل ۴- طیف ^{13}C NMR لیگنین دیوکسان استیل دار شده پس از DFRC

جدول ۳- نتایج ^{13}C NMR لیگنین دیوکسان باگاس استیل دار شده پیش و پس از DFRC

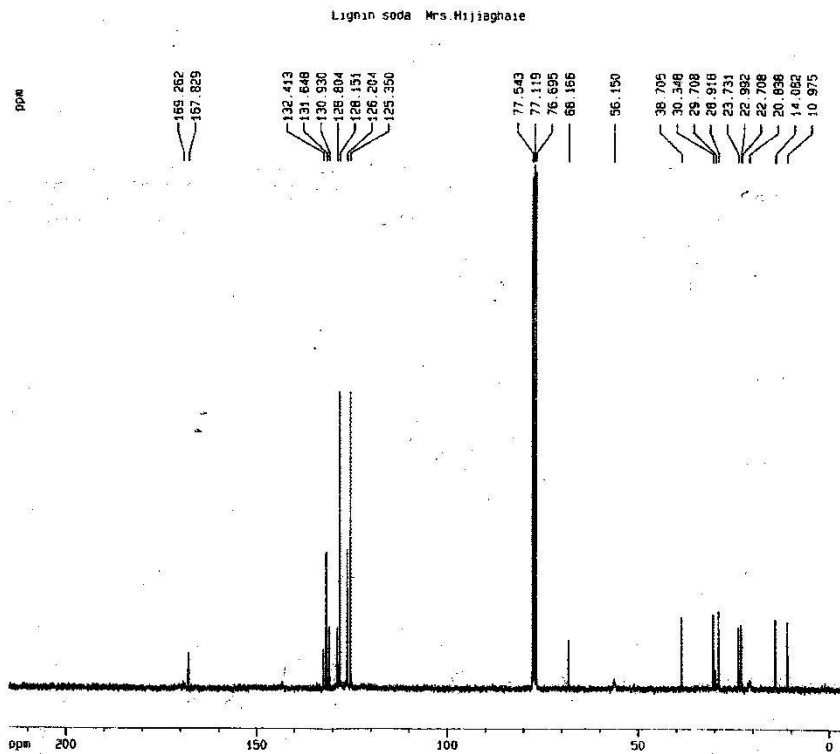
DFRC پس از (ppm) جابجایی شیمیایی	DFRC پیش از (ppm) جابجایی شیمیایی	گروه ساختاری
۱۴-۱۴/۱	۱۴/۱	متیل گروه استوکسی کربن ۴
۲۰/۴-۲۰/۶	۲۰/۷	متیل گروه استوکسی کربن ۷
۲۲/۶-۲۹/۶	۲۲/۶-۲۹/۶	متیل گروه استوکسی کربن α
۶۸/۱	_____	متیلن (CH_2) کربن ۷
۱۴-۱۴/۱	۱۴/۱	متیل کربن ۷
۱۲۵/۳-۱۲۸/۱	_____	کربن پیوند دوگانه بین کربن های α و β (ساختار فنیل پروین)
۵۶/۱	۵۵/۹	متیل متوکسی حلقه های آروماتیکی
۱۱۰/۱-۱۵۲/۱	۱۲۲/۱-۱۵۳/۳	کربن های حلقه های آروماتیکی
۱۶۷/۸	_____	کربن کربونیل های گروه های استوکسی



شکل ۵- طیف ^{13}C NMR لیگنین سودای استیل دار شده پیش از DFRC

سودای باگاس استیله شده پیش و پس از DFRC (شکل های ۵ و ۶) در جدول ۴ گردآوری شده است.

(ب) لیگنین سودای باگاس (بخش محلول در اتانول) استیل دار شده نتایج حاصل از بررسی طیف های ^{13}C NMR لیگنین



شکل ۶- طیف ^{13}C NMR لیگنین سودای استیل دار شده پس از DFRC

جدول ۴- نتایج ^{13}C NMR لیگنین سودای باگاس (بخش محلول در اتانول) استیل دار شده پیش و پس از DFRC

DFRC از (ppm) پس از DFRC	DFRC از (ppm) پیش از DFRC	گروه ساختاری
۱۰/۹-۱۴	۱۴	متیل گروه استوکسی کربن ۴
۲۰/۸-۲۲/۷	۲۰/۳-۲۰/۵	متیل گروه استوکسی کربن ۷
۲۲/۹-۲۹/۷	۲۱-۲۹/۶	متیل گروه استوکسی کربن α
۶۸/۱	۶۳	متیلن (CH_2) کربن ۷
۱۲۵/۳-۱۲۸/۸	_____	کربن پیوند دوگانه بین کربن های α و β (ساختار فنیل پروپن)
۵۶/۱	۵۵/۸	متیل متوکسی حلقه های آروماتیکی
۱۲۵/۳-۱۳۲/۴	۱۲۱/۵-۱۴۷/۴	کربن های حلقه های آروماتیکی
۱۶۷/۸-۱۶۹/۲	۱۷۵/۵	کربن کربونیل های گروه های استوکسی

بحث

تحلیل نتایج حاصل از کروماتوگرافی تراوش ژلی به طور کلی با بررسی نتایج حاصل از کروماتوگرافی تراوش ژلی لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس، می‌توان نتیجه‌گیری کرد:

متوسط وزنی وزن مولکولی لیگنین‌های سودا و دیوکسان باگاس پیش از تخریب بسیار بیشتر از متوسط وزنی وزن مولکولی پس از تخریب است که این امر مؤید این واقعیت است که فرایند DFRC روشی مناسب برای گسستن پیوندهای اتری در لیگنین است.

متوسط وزنی وزن مولکولی لیگنین دیوکسان بیشتر از لیگنین سوداست که این امر می‌تواند ناشی از تخریب شیمیایی گسترده لیگنین سودا در جریان تولید آن در فرایند صنعتی سودا و در نتیجه تراکم کمتر ساختار پلیمری آن باشد. در حالی که لیگنین دیوکسان در شرایط ملایم آزمایشگاهی بدست آمده است و ساختار نسبتاً تخریب نشده‌ای دارد.

مقاومت لیگنین دیوکسان در برابر تخریب بیشتر است که می‌تواند ناشی از درجه بسپارش بیشتر و تخریب کمتر در جریان جداسازی آن باشد.

ذکر این نکته نیز ضروریست که لیگنین دیوکسان از نظر روش تهیه در مقایسه با سایر لیگنین‌ها، مانند لیگنین بیورکمن، با سهولت بیشتری قابل تهیه است.

تحلیل نتایج حاصل از کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی

برخی از اجزای مهم مشاهده شده در طیف‌های لیگنین-های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس حکایت از آن داشت که:

در هر دو لیگنین سودا و دیوکسان باگاس، گسست پیوندهای β -O-4 روی داده است.

مشاهده ساختارهای A و B، تخریب ساختار لیگنین و

گسست در موقعیت β -O-4 و تشکیل پیوند دوگانه بین کربن‌های α و β و ایجاد ساختار فنیل پروین در لیگنین را تأیید می‌کند (جدول ۲) که نشان‌دهنده ساختارهای گویاسیل مشتق شده از واحدهای ساختاری کانفریل الکل می‌باشد و با حضور این ساختارها در بخش‌هایی از لیگنین غیرچوبی‌ها مطابقت دارد.

در واقع ساختارهای A و B (جدول ۲)، در لیگنین سودا و دیوکسان باگاس مشابه یکدیگرند و تنها تفاوت آنها در استیله شدن گروه هیدروکسیل کربن γ در لیگنین دیوکسان است که در لیگنین سودا این گروه استیل‌دار نشده و به نظر می‌رسد ناشی از کافی نبودن ماده استیل‌دار کننده در محیط واکنش باشد.

دیگر ساختارها، یعنی C، D و E (جدول ۲) از نوع سیرینجیل و پارا-هیدروکسی فنیل می‌باشند. این ساختارها مؤید نتایجی است که در پژوهش سایر محققان نیز دیده شده است (Belgacem et al., 2008).

تحلیل نتایج حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳

از بررسی طیف‌های ^{13}C NMR لیگنین‌های سودا (بخش محلول در اتانول) و دیوکسان باگاس (همگی به صورت استیله) می‌توان نتیجه گرفت که:

فرایند DFRC سبب تخریب ساختار فنیل پروپانی نشده است (اسکلت فنیل پروپانی تخریب نشده است). بلکه گسست-ها عمدتاً در موقعیت‌های اتری β -O-4 روی داده است.

فرایند DFRC سبب تخریب لیگنین و در نتیجه تنوع و تعدد ترکیبات مونومری شده است.

ساختار C (جدول ۲)، دارای یک گروه متیل در موقعیت γ است. بنابراین به نظر می‌رسد این گروه متیل ناشی از احیای گروه γ -CH₂OH در شرایط کاهنده DFRC باشد.

منابع مورد استفاده

- Lu, F.; Ralph, J., 1997. The DFRC Method for Lignin Analysis. 1. New Method for β -Aryl Ether Cleavage: Lignin Model Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 4655-4660.
- Lu, F., and Ralph, J., 1998. The DFRC method for lignin analysis. 2. Monomers from isolated lignin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 547-552.
- Mirshokraie, S.A., 2011. Investigating the effect of structural changes of alkali lignins caused by reduction and methylation reaction on the optical characteristics of lignin-containing papers. *Iranian J. Wood Paper Sci. Res.*, 26, 10-25.
- Partovi, T., Mirshokraie, S.A., 2013. The Structural Study of Milled Wood and Dioxane Lignin of Cupressus Sempervirens Using DFRC Method. *Iranian J. Nat. Res.*, 65, 391-404.
- Rio, J. C. Del, Gutierrez, A., Mertinez, M. J. and Martinez, A. T. 2001. Py-GC-MS study of Eucalyptus globules wood treated with different fungi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 58/59: 441-453.
- Sederoff, R., Lewin, M. Goldstein, L. S. M. Dekker, H. M. Chang, 1991. Lignin: biosynthesis in wood structure and composition, *Marcel, New York*, 1328p.
- Abdolkhni, A.; 2009. Chemical characterization of milled and cellulytic lignins from poplar (populus deltoides). Ph. D Thesis, *Tehran university*.
- Adler, E. and Hemestam, S., 1955. Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin: 1. Periodate oxidation of guaiacyl compounds, *Acta Chem. Sand.*, 9:319-334.
- Belgacem, M. N., & Gandini, A., 2008. Monomers, polymers and composites from renewable resources. *Oxford: Elsevier*.
- Bjorkman, A., 1954. Isolation of lignin from finely divided wood with neutral solvents. *Nature*, 174, 1057.
- Brauns, F. E. and Brauns, D. A., 1960. The chemistry of lignin. supplements volume. *Academic Press, New York*, 804 p.
- Lu, F., and Ralph, J., 1997. Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2590-2592.

Studying on the soda and dioxane lignin of bagasse using derivatization followed by reductive cleavage

V. Haji Aghaei^{1*}, S.A. Mirshokraie² and T. Partovi³

1*- Corresponding author, Master of Science, Payame Noor University, Tehran, Iran, Email: hadji@pnu.ac.ir

2-Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

3-Assistant Professor, Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran

Received: Nov., 2013

Accepted: Oct., 2014

Abstract

In this study, the structure of Soda lignin (soluble fraction in ethanol) and dioxane lignin produced from bagasse were studied by using derivatization followed by reductive cleavage (DFRC) method and some techniques including gel permeation chromatography, gas chromatography-mass spectrometry and ¹³C-nuclear magnetic resonance spectroscopy and the results were compared. These comparative results show that the main monomeric compounds are obtained from the cleavage of β-O-4 bonds of lignins. The components obtained from dioxane lignin and Soda lignin are guaiacyl, syringyl and p-hydroxyphenyl structures with different proportions. However, some differences have been observed in both lignins, including the variety of structural units in dioxane lignin is greater than Soda lignin. In other words, soda lignin degradation and the structural components are closer together and are more uniform structures. The average molecular weight of dioxane lignin, is greater than Soda lignin, which is due to Soda lignin wide chemical degradation during industrial pulping processes and therefore it has less dense structure. These observations indicate that a mild method for lignin separation from a lignocellulosic material caused less damage and changes in lignin structure. Therefore, in structural studies, dioxane lignin can actually be used as an appropriate representative of the lignin.

Keyword: Soda lignin, dioxane lignin, bagasse, derivatization followed by reductive cleavage, spectroscopy method.