

شناسایی کیفی ساختار دو نمونه لیگنین و تعیین کمی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و متوکسیل لیگنین کرافت از طریق استیل‌دار کردن

مهدی عبداللهی^{۱*}، سید امیر موسویان^۲، اکبر ورامش^۳ و امین اسدی^۴

*۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی فرایندهای پلیمری‌زاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

پست الکترونیک: abdollahim@modares.ac.ir

۲- کارشناس ارشد، گروه مهندسی فرایندهای پلیمری‌زاسیون، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۳- عضو هیئت علمی، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

۴- کارشناس ارشد، تهران، گروه ساخت و تولید، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۶

چکیده

در این پژوهش، دو نمونه لیگنین، یکی استخراج شده از پساب صنعتی کارخانه تولید کاغذ کرافت تحت عنوان مایع سیاه و دیگری تهیه شده از شرکت آلدریچ، مطالعه شدند. لیگنین ابتدا از مایع سیاه آن توسط اسید رقیق رسوب داده شده و بعد با انحلال در تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد. ساختار کلی نمونه‌های لیگنین با استفاده از آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تشدید مغناطیسی هسته پروتون (¹HNMR) شناسایی شدند. نتایج نشان داد که لیگنین تهیه شده از شرکت آلدریچ ساختاری مشابه با لیگنوسولفونات دارد، درحالی‌که لیگنین استخراج شده از مایع سیاه فاقد گروه‌های سولفوناتی بوده و از نوع لیگنین کرافت می‌باشد. با استفاده از واکنش استیل‌دار کردن لیگنین کرافت و شناسایی تکمیلی با طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون (¹HNMR)، نسبت تعداد گروه‌های عاملی هیدروکسیل به متوکسی ۱/۱۱ به ۱ و تعداد گروه‌های هیدروکسیل آن به‌طور متوسط ۵/۹۱ میلی‌مول بر گرم لیگنین استیل‌دار محاسبه شد؛ که ۵۳٪ آن به گروه‌های هیدروکسیل آروماتیکی مربوط بود. با داشتن وزن مولکولی لیگنین استیل‌دار شده که از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی برابر ۱۲۶۰ گرم بر مول به‌دست آمد، تعداد متوسط گروه‌های عاملی هیدروکسیل به‌ازای هر زنجیر لیگنین کرافت استیل‌دار شده محاسبه و مقدار ۷/۴۴ به‌دست آمد.

واژه‌های کلیدی: لیگنین، استیل‌دار کردن، شناسایی ساختار، FTIR، طیف‌سنجی مغناطیسی هسته پروتون (¹HNMR)

مقدمه

(2010). لیگنین تقریباً ۱۵-۳۵٪ وزنی چوب را تشکیل می‌دهد. باوجوداین، کمتر از ۲٪ این ماده به مواد با ارزش تبدیل می‌شود. حجم بسیار زیاد لیگنین تولیدی در صنایع وابسته به گیاهان مانند صنایع روغن‌کشی و یا ساخت کاغذ تبدیل به یک معضل زیست‌محیطی شده است. مطمئناً تولید افزودنی‌های مورد استفاده در صنایع مختلف مانند صنعت نفت می‌تواند به حل این معضل کمک کند (Meister, 1991) و (Kim et al., 2010).

پلیمرهای فراوانی از منابع طبیعی به‌دست می‌آیند که لیگنین یکی از امیدبخش‌ترین گزینه‌هاست. منابع کافی، قیمت پایین و زیست‌تخریب‌پذیری از مهمترین مزایای این ماده است. لیگنین از منظر فراوانی، بعد از سلولز، دومین زیست‌پلیمر موجود بر روی کره زمین است (Teodorescu et al., 1999). در حالت طبیعی، لیگنین یک ماده آلی پرشاخه بوده و به‌طور جزئی شبکه‌ای شده است (Lu et al.,

گزارش‌های کمی در زمینه مطالعه کیفی شناسایی ساختار و انواع گروه‌های عاملی لیگنین منبع داخلی وجود دارد (Mirshokraie et al., 2008). (Mirshokraie et al., 2008) و (Abdulkhani et al., 2011). با این حال تا آنجا که اطلاع داریم شناسایی جامع ساختار و به‌ویژه تعیین کمی گروه‌های عاملی لیگنین استخراج شده از مایع سیاه کارخانه کاغذ کرافت تاکنون گزارش نشده است. در این پژوهش دو نوع لیگنین، یکی استخراج شده از پساب صنعتی کارخانه کاغذ کرافت تحت عنوان مایع سیاه (Black Liquor) و دیگری تهیه شده از شرکت آلدریچ، مطالعه شدند. لیگنین از مایع سیاه جدا و خالص‌سازی شد. نتایج شناسایی ساختار نشان داد که لیگنین تهیه شده از شرکت آلدریچ از نوع لیگنوسولفونات بوده و از منظر پارامترهای حلالیت، مناسب واکنش‌های استیل‌دار شدن نیست. از این رو، تنها لیگنین استخراج شده از مایع سیاه که از نوع کرافت بود با استیک انیدرید واکنش داده شد و لیگنین استیل‌دار شده همراه با مقدار مشخصی از اتیل استات به‌عنوان استاندارد داخلی تحت آزمون طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون (1H-NMR) قرار گرفت. گروه‌های هیدروکسیل و متوکسیل لیگنین استخراج شده از مایع سیاه کارخانه کاغذ کرافت با تحلیل نتایج طیف 1H-NMR به‌طور کمی بررسی و محاسبه شدند.

مواد و روش‌ها

مواد

دو نوع لیگنین (L) از دو منبع مختلف تأمین و در این پژوهش استفاده شدند. نوع اول به‌صورت پودر از شرکت آلدریچ (شماره کاتالوگ: ۳۷۰۹۵۹) خریداری شد و دومی در حالت مایع سیاه که حاوی مقدار زیادی لیگنین بود، از کارخانه صنعتی تولید کاغذ کرافت در استان گیلان تأمین شد. لیگنین خریداری شده بر مبنای اطلاعات ارائه شده توسط شرکت آلدریچ، نوع لیگنین قلیایی گزارش شده است. اتیل استات ($\leq 99/5\%$) (EtOAc) از مرک، پیریدین ($\leq 99/5\%$) (Py) از مرک، استیک انیدرید ($\leq 98\%$) از سیگما،

دو روش اکسایش با استفاده از پریدات و آمین کافت، از روش‌های کلاسیک تعیین گروه‌های هیدروکسیل فنولی می‌باشند. اکسیداسیون از طریق سدیم پریدات توسط گروه تحقیقاتی آدلر توسعه داده شد که منجر به اکسیداسیون گروه‌های فنولی در محیط آبی و تشکیل ترکیب ارتوکینون و متانول شد (Adler, 1995). روش آمین کافت که توسط مانسن (Mansson) توسعه داده شد شامل تعیین مقدار گروه‌های هیدروکسیل لیگنین با استفاده از استیل‌دار کردن گروه‌های هیدروکسیل فنولی و بعد واکنش آمین کافت آنها با استفاده از پیرولیدون می‌باشد. این روش بر این واقعیت استوار است که گروه‌های هیدروکسیل فنولی به میزان قابل توجهی سریع‌تر از گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک استیل‌دار می‌شوند (Mansson, 1983).

در میان روش‌های شیمیایی شناسایی گروه‌های عاملی لیگنین، واکنش‌های استیل‌دار کردن آن در تعیین مقدار گروه‌های هیدروکسیل لیگنین مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. مزیت این واکنش به قابلیت آن در شناسایی تمام گروه‌های هیدروکسیل لیگنین برمی‌گردد؛ بنابراین با به‌کارگیری همزمان این روش در کنار روش‌های تیتراسیون و طیف‌سنجی‌های FTIR، 1H-NMR و 13C-NMR، می‌توان گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک، گروه‌های هیدروکسیل آروماتیک (فنولی) و در نتیجه تمام گروه‌های هیدروکسیل لیگنین را شناسایی کرد (Chen et al., 1992) و (Mansouri et al., 2007).

روش اصلاح شده زیزل، پرکاربردترین روش در تعیین گروه‌های متوکسیل لیگنین می‌باشد (Zeisel, 1885). روش اصلی زیزل در سال ۱۸۸۵ برای تعیین کمی گروه‌های آلکوکسی ارائه شد. با وجود این، این روش شامل برخی محدودیت‌ها در تعیین گروه‌های متوکسیل ترکیبات حاوی گوگرد می‌باشد (Zeisel, 1885). در تمام این سال‌ها اصلاحات زیادی برای توسعه این روش انجام و سعی شده است که این روش برای ترکیبات حاوی گوگرد از قبیل لیگنین و لیگنوسولفونات‌ها به‌کار گرفته شود (Mansson, 1983) و (Zakis, 1994).

گردید. آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی توسط دستگاه GPC Agilent 1100 انجام شد. حلال مورد استفاده در این آزمون تتراهیدروفوران بود. ستون‌ها از نوع Agilent و PLgel، $300 \times 7.5 \text{ mm}$ بوده، سرعت جریان فاز متحرک در ۱ میلی‌لیتر در دقیقه تنظیم شد. برای کالیبراسیون ستون از پلی‌استایرن‌های مرجع با جرم‌های مولکولی در محدوده جرم مولکولی مورد نظر با توزیع وزن مولکولی باریک استفاده شد.

استخراج از مایع سیاه، خالص‌سازی و استیل‌دار کردن لیگنین

لیگنین موجود در مایع سیاه به‌عنوان ضایعات حاصل از فرایند کاغذسازی، نیازمند جداسازی و خالص‌سازی است (Diao *et al.*, 2014). نمونه حاضر دارای حدود ۴۰٪ جرمی ماده خشک بود. در طی مراحل خالص‌سازی، حدود ۱۸٪ وزنی مایع سیاه به‌صورت لیگنین رسوب داده شد. این رسوب در ادامه از طریق انحلال در تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد. بیش از ۹۰ درصد وزنی لیگنین رسوب داده شده توسط اسید در تتراهیدروفوران قابل حل بود. مراحل رسوب‌دهی لیگنین مطابق دستورالعمل ذکر شده در مراجع پیش رفت (Matyjaszewski *et al.*, 2007) (Braunecker *et al.*, 2007) (Andes, 2008) و (Thring *et al.*, 1990). این مراحل به‌طور خلاصه در شکل ۱ ارائه شده است. مقدار و نوع گروه‌های عاملی و همچنین نوع لیگنین، باید پیش از هر اقدامی شناسایی شوند. برای شناسایی نوع لیگنین می‌توان به آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه بسنده کرد اما شناسایی کمی گروه‌های عامل شیمیایی با این آزمون ممکن نیست؛ بنابراین نیاز است ابتدا این گروه‌های عاملی به گروه‌های شیمیایی دیگری که قابل تحلیل باشند، تغییر داده شوند (Mansouri *et al.*, 2007).

اسیدکلریدریک (۳۳٪) (HCl) و تتراهیدروفوران (THF) از شارلو، تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفتند. لیگنین موجود در مایع سیاه قبل از استفاده با اسیدکلریدریک رقیق رسوب داده شده و به‌مدت یک شبانه‌روز در آن خلأ و دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. مقدار لیگنین خالص موجود در مایع سیاه حدود ۱۸ درصد بود. سایر مواد بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

روش‌ها

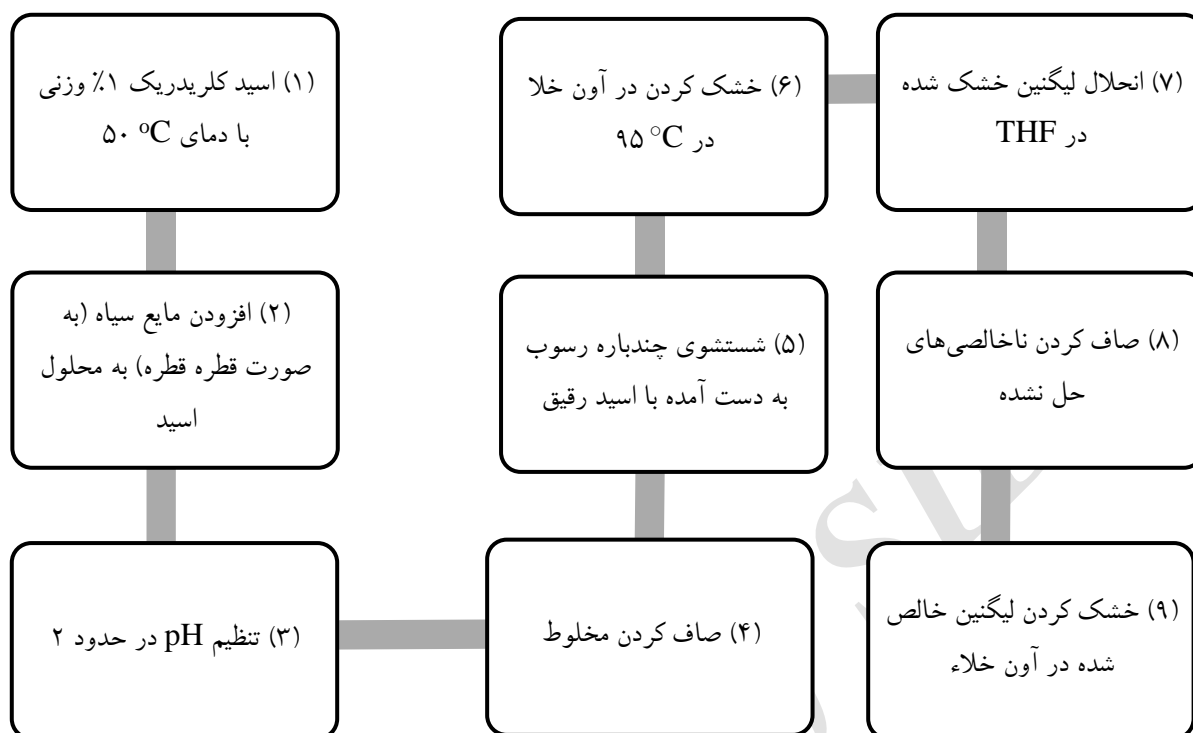
طرز تهیه لیگنین از مایع سیاه آن

مایع غلیظ سیاه‌رنگ^۱ با pH قلیایی به‌عنوان ضایعات کارخانه کاغذسازی که حاوی مقدار زیادی لیگنین قلیایی است، از کارخانه کاغذسازی تولید کاغذ کرافت تهیه شد. لیگنین موجود در مایع سیاه توسط محلول هیدروکلریک اسید رقیق با غلظت ۰/۰۰۲ مولار و pH حدود ۳ رسوب داده شد و بعد در تتراهیدروفوران حل و شستشو داده شد تا تمام ناخالصی‌های آن حذف شود (Pourmahdi, 2015).

آزمون‌های شناسایی

آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای شناسایی ساختار و گروه عاملی پلیمرهای سنتزی مورد استفاده قرار گرفت. این طیف‌سنجی به‌وسیله دستگاه Perkin-Elmer در محدوده عدد موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. برای آماده‌سازی نمونه، مقداری از نمونه جامد کاملاً پودر شده و با پودر پتاسیم برمید مخلوط شد و پس از تهیه قرص، طیف‌گیری در دمای محیط انجام شد. طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$) به‌وسیله دستگاه طیف‌سنج Bruker ۴۰۰ مگاهرتزی انجام شد. این طیف‌ها برای شناسایی کیفی ساختار و تعیین کمی گروه‌های عاملی استفاده شدند. برای تهیه محلول آزمون $^1\text{H-NMR}$ ، نمونه پودر شده (حدود ۵ درصد وزنی) در حلال دوتره مورد نظر (کلروفرم دوتره (CDCl_3) یا دی‌متیل سولفوکسید (DMSO-d_6)) حل و طیف‌گیری از نمونه انجام

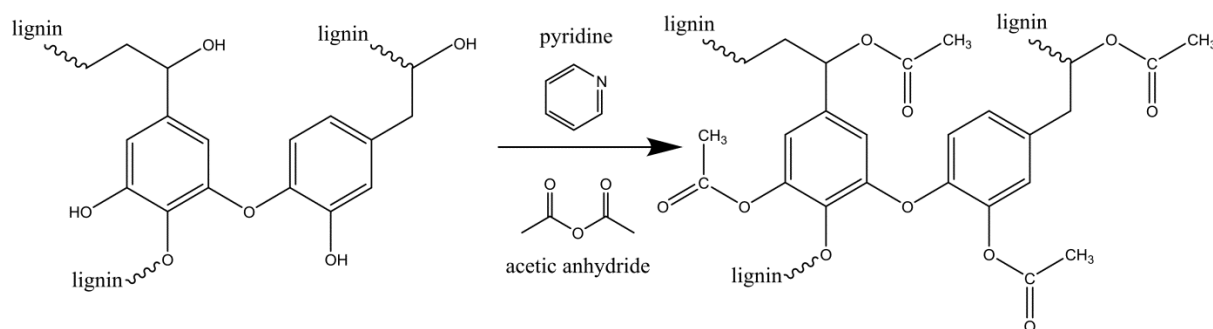
1- Black liquor



شکل ۱- نمایی از روند استخراج لیگند از مایع سیاه و خالص‌سازی آن

لیگند با انحلال ۰/۲ گرم لیگند در محلول ۸ میلی‌لیتری از استیک انیدرید و پیریدین (با نسبت حجمی برابر) و هم خوردن واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط پیش رفت. بر مبنای گزارش هیل (Hill, 2007)، سازوکار واکنش در شکل ۲ ترسیم شده است.

بر اساس نتایج شناسایی انجام شده روی دو نوع لیگند، واکنش استیل‌دار کردن به‌منظور تعیین گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک و آروماتیک و نیز گروه‌های متوکسیل، طبق دستورالعمل گزارش شده توسط لیو و همکارانش (Liu et al., 2015) بر روی لیگند استخراج شده از مایع سیاه طراحی و اجرا شد. استیل‌دار شدن این



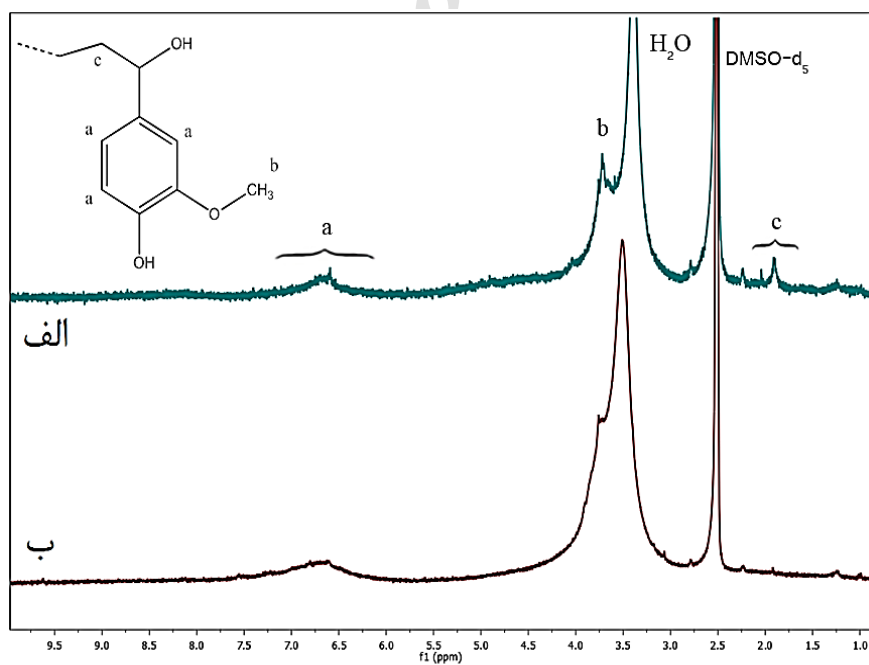
شکل ۲- نمایی از واکنش استیل‌دار شدن لیگنین توسط استیک انیدرید

دو نوع لیگنین مورد مطالعه در این پژوهش در شکل ۳ آورده شده است. طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه دو نوع لیگنین استفاده شده در این پژوهش در کنار لیگنوسولفونات و لیگنین کرافت گزارش شده در مراجع (Mansouri *et al.*, 2007) در شکل ۴ آورده شده‌اند.

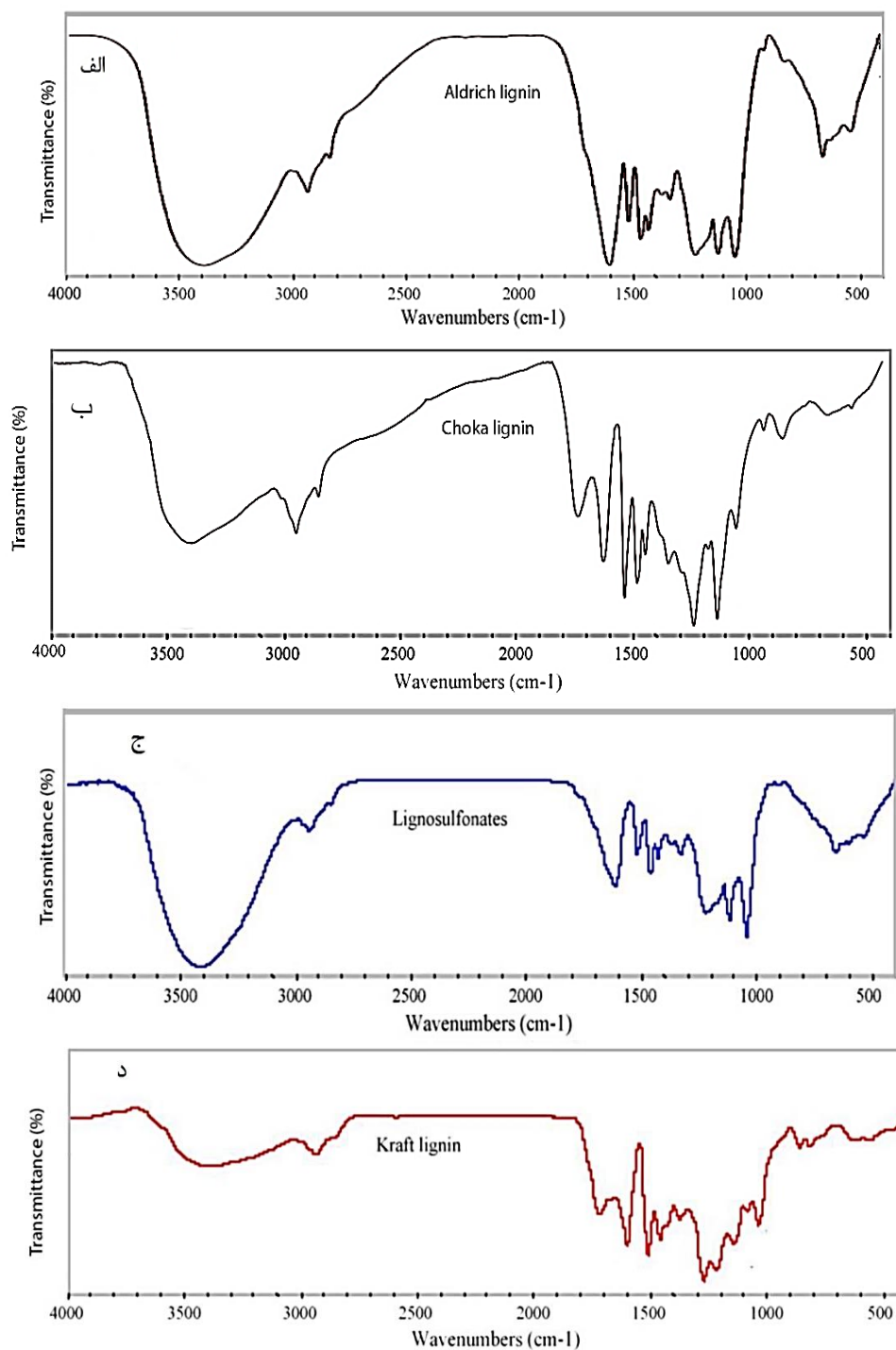
استیل‌دار شدن با آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تأیید شد و در نهایت به منظور کمی‌سازی گروه‌های عاملی، نمونه استیل‌دار شده به همراه مقدار مشخصی از اتیل استات به عنوان استاندارد داخلی تحت آزمون طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون قرار گرفت.

نتایج

طیف تشدید مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$)



شکل ۳- طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته پروتون لیگنین: الف) استخراج و خالص‌سازی شده از مایع سیاه کارخانه کاغذ کرافت و ب) تهیه شده از شرکت آلدریچ در حلال DMSO-d_6



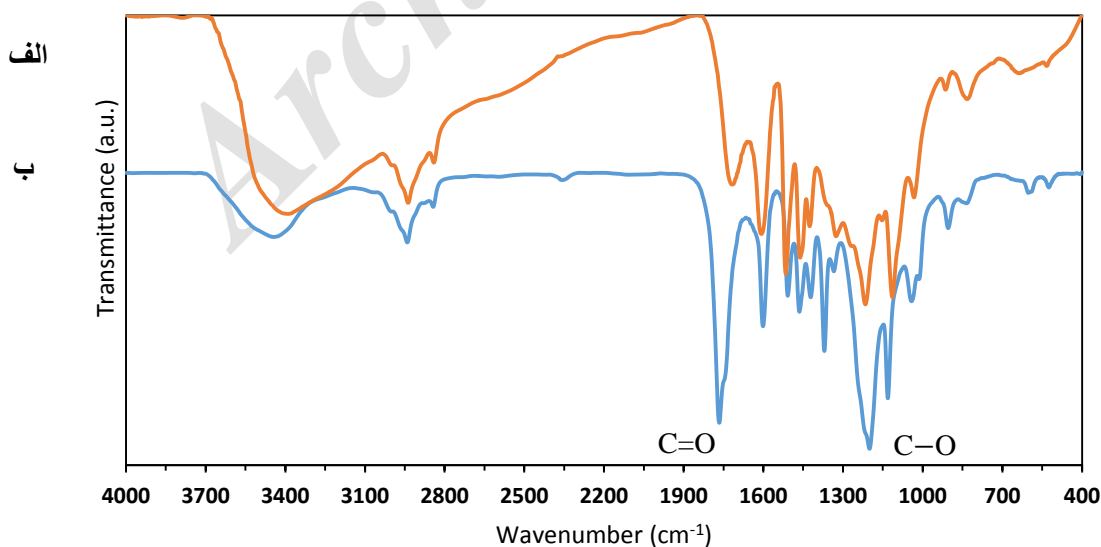
شکل ۴- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه: الف) لیگنین تهیه شده از شرکت آلدریچ و ب) لیگنین استخراج شده از مایع سیاه کارخانه کاغذ کرافت استفاده شده در این پژوهش و ج) لیگنوسولفونات و د) لیگنین کرافت گزارش شده در مراجع (Mansouri *et al.*, 2007)

استاندارد داخلی در کلروفرم دوتره در شکل ۶ آورده شده است. در جدول ۲، مقادیر مولی گروه‌های هیدروکسیل و متوکسیل در لیگنین کرافت استیل‌دار بدست آمده از نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۶) آورده شده است. نمودار توزیع جرم مولکولی لیگنین استیل‌دار شده که از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی بدست آمده است در شکل ۷ ارائه شده است.

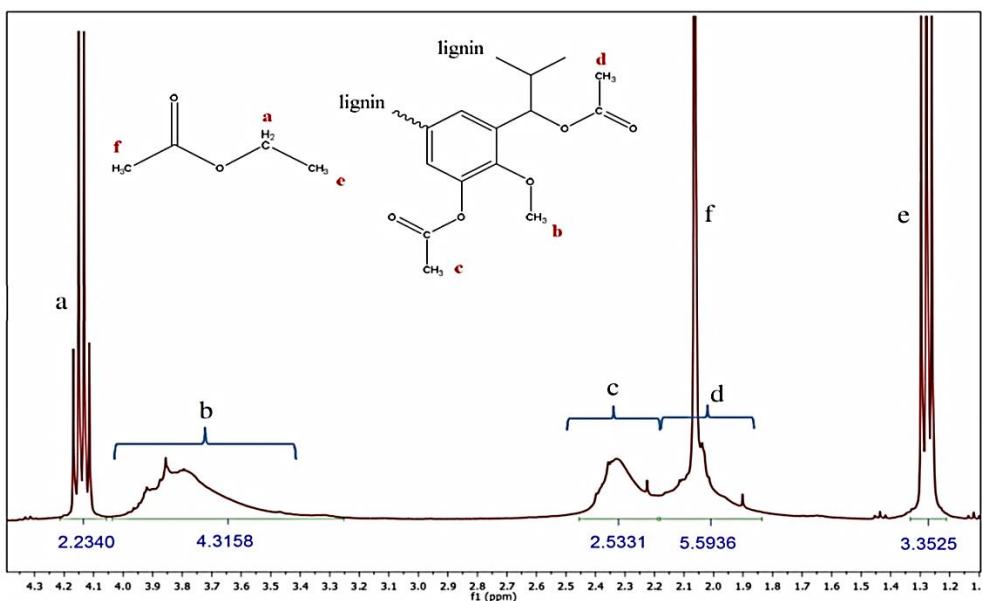
برای بررسی جزئیات طیف‌ها، پیک‌های شاخص و گروه‌های عملی مربوطه در طیف‌های مادون قرمز (شکل‌های ۴-الف و ۴-ب) در جدول ۱ ارائه شده است. شکل ۵ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه لیگنین کرافت قبل و بعد از استیل‌دار شدن نمونه را نشان می‌دهد. طیف تشدید مغناطیسی هسته پروتون لیگنین کرافت استیل‌دار شده به همراه مقدار مشخصی از اتیل استات به عنوان

جدول ۱- پیک‌های شاخص و گروه‌های عملی مربوطه در طیف‌های مادون قرمز گزارش شده در شکل‌های ۴-الف و ۴-ب

گروه عاملی مربوطه	محدوده عدد موجی پیک (cm^{-1})	گروه عاملی مربوطه	محدوده عدد موجی پیک (cm^{-1})
ارتعاش پیوند C=C	۱۵۰۰-۱۶۰۰	گروه‌های هیدروکسیل O-H	۳۶۰۰-۳۳۰۰
کشش پیوند C=C	۱۲۶۰	گروه‌های استوکسی آروماتیک	۱۷۷۰
ارتعاش صفحه‌ای C-H	۱۱۴۰	کشش پیوند C-C، C-O و C=O	۱۲۱۵-۱۲۳۰
ارتعاش کششی S-O	۶۶۰-۶۲۰	ارتعاش خارج از صفحه C-H	۸۱۰ و ۸۴۰
ارتعاش C-H ترکیب شده با ارتعاش حلقه آروماتیک	۱۴۷۰-۱۴۶۰	ارتعاشات کششی C-H از گروه متوکسیل	۲۹۴۰ و ۲۸۰۰
		ارتعاش پیچیده و ترکیبی کشش پیوند C-O، C-C و خمش پیوند OH	۱۰۵۰



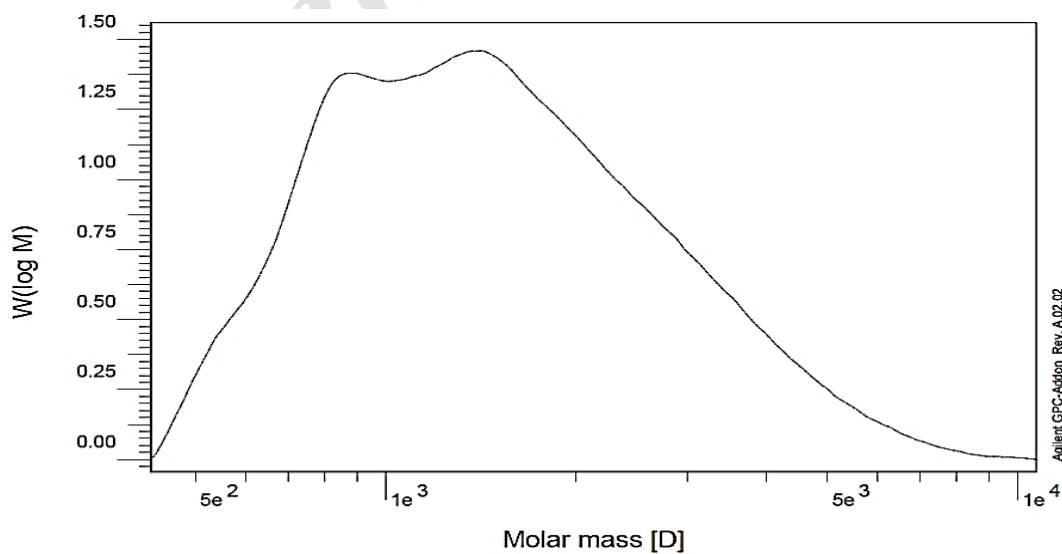
شکل ۵- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه لیگنین کرافت قبل (الف) و بعد (ب) از استیل‌دار شدن



شکل ۶- طیف تشدید مغناطیسی هسته پروتون لیگنین کرافت استیل دار شده به همراه مقدار مشخصی از اتیل استات به عنوان استاندارد داخلی در کلورفرم دوتره (مقادیر وزنی اتیل استات و لیگنین استیل دار شده به ترتیب برابر ۱/۹ و ۵/۲ میلی گرم بودند، اعداد داخل شکل نشان دهنده انتگرال زیر پیک ها هستند)

جدول ۲- مقادیر مولی گروه های هیدروکسیل و متوکسیل در لیگنین کرافت استیل دار بدست آمده از نتایج طیف 1H-NMR (شکل ۶)

n_{OH}/m_L (mmol/g)	n_{OH}/n_L (mmol/mmol)	$\frac{[OH]_{ar}}{[OH]_{al}}$ (mmol/mmol)	n_{OH}/n_{OCH_3} (mmol/mmol)
۵/۹۱	۷/۴۴	۱/۱۳	۱/۱۱



شکل ۷- نتایج توزیع جرم مولکولی لیگنین استیل دار شده بدست آمده از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی

بحث

شناسایی ساختار نمونه‌های لیگنین و رفتار آنها در واکنش استیل‌دار شدن

پیک‌های ظاهر شده در طیف‌های تشدید مغناطیسی هسته پروتون (شکل ۳) به پروتون‌های مربوطه تخصیص داده شدند. در این طیف پیک په‌ن در محدوده ۶ ppm تا ۸ ppm که با حرف a در شکل نشان‌گذاری شده است مربوط به پروتون‌های حلقه آروماتیک لیگنین بوده و پیک در محدوده ۳/۷-۴ ppm که با حرف b نشان داده شده است، به پروتون‌های متوکسیل لیگنین مربوط می‌شود. پیک‌های ظاهر شده در ۲/۵ ppm و ۳/۵ ppm نیز به ترتیب به حلال‌های DMSO-d₅ و آب همراه آن مربوط هستند. همچنین پروتون‌های ظاهر شده در محدوده ۱-۲ ppm که با حرف c نمایش داده شده‌اند مربوط به هیدروژن‌هایی هستند که بر روی بخش آلیفاتیک زنجیرهای لیگنین قرار دارند. گروه‌های عاملی هیدروکسیل در طیف‌های ¹H-NMR قابل مشاهده نیستند. این امر می‌تواند ناشی از مبادله سریع پروتون‌های هیدروکسیل در ترکیب باشد که ظهور آنها را در طیف غیرممکن می‌کند.

ابتدا واکنش استیل‌دار شدن روی لیگنین تهیه شده از شرکت آلدریچ اجرا شد. آنگاه در دستورالعمل این واکنش از گزارش کار موجود در مراجع (Kim et al., 2010) بهره گرفته شد. با این حال، در زمان واکنش، لیگنین حلالیت مطلوبی از خود نشان نداد و در ادامه نیز با ناحلال (nonsolvent) گزارش شده به خوبی رسوب نداد. طیف‌سنجی‌ها نیز حکایت از عدم پیشرفت واکنش داشت.

تکرار واکنش و انتخاب ناحلال‌های جایگزینی مانند متانول، هر چند مشکلات مرحله جداسازی را برطرف کرد اما نتوانست پیشرفتی در واکنش داشته باشد. مطالعه دقیق‌تر پیرامون طیف‌های مادون قرمز بدست آمده (شکل ۴ و جدول ۱) و تطبیق مشخصه‌های حلالیت مشاهده شده با نتایج گزارش شده در مراجع، معین کرد که لیگنین تهیه شده از شرکت آلدریچ، لیگنین کرافت نبوده و نوع دیگری از آن تحت عنوان لیگنوسولفونات است (Mansouri et al.,

2007). مقایسه طیف FTIR این لیگنین (شکل ۴) با طیف‌ها و ساختارهای گزارش شده در مقالات (Mansouri et al., 2007) نشان داد که لیگنین خریداری شده از شرکت آلدریچ کاملاً به لیگنوسولفونات شباهت دارد.

لیگنین موجود در مایع سیاه حاصل از پساب صنعتی کارخانه کاغذ کرافت طبق دستورالعمل ذکر شده توسط ترینگ و همکارانش (Thring et al., 1990) رسوب داده شد و در اثر شستشو با تتراهیدروفوران خالص‌سازی شد. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مربوط به این لیگنین در شکل ۴ آورده شده است. مقایسه طیف FTIR لیگنین استخراج شده از مایع سیاه با طیف‌ها و ساختارهای گزارش شده در مقالات (Mansouri et al., 2007) نشان داد که این لیگنین از نوع لیگنین کرافت است.

در ادامه، واکنش استیل‌دار کردن روی لیگنین کرافت انجام شد. این بار مشاهدات زمان واکنش تمامی مشخصه‌های حلالیت را تأیید کرد. در ادامه اقدام به ثبت طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه شد (شکل ۵). کاهش شدید پیک جذب گروه هیدروکسیل در محدوده ۳۵۰۰-۳۲۰۰ و رشد پیک جذب در محدوده ۱۷۶۰ که به گروه C=O استات مربوط است پیشرفت واکنش را تأیید کرد.

محاسبه کمی گروه‌های عاملی هیدروکسیل و متوکسیل لیگنین کرافت

به منظور انجام محاسبات کمی مرتبط با اندازه‌گیری تعداد گروه‌های هیدروکسیل و متوکسیل روی زنجیر پلیمر از اتیل استات به عنوان استاندارد داخلی در طیف‌سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون لیگنین استیل‌دار شده استفاده شد. در طیف تشدید مغناطیسی هسته پروتون نشان داده شده در شکل ۶، پیک (a) مربوط به دو پروتون گروه متیلن در اتیل استات است. پیک (b) به پروتون‌های گروه متوکسی لیگنین مربوط است. پیک (c) به گروه استات متصل به بخش آروماتیک لیگنین مربوط است. پیک (d) هم معرف گروه استات متصل به بخش آلیفاتیک لیگنین است. در داخل پیک (d)، پیک مربوط به پروتون‌های متیل متصل به گروه

و n_{EtOAc} مول اتیل استات است. مقادیر دقیق نسبت وزنی لیگنین استیل‌دار شده و اتیل استات استفاده شده در آزمون طیف‌سنجی معلوم و برابر $\frac{m_{\text{EtOAc}}}{m_L} = \frac{1.9}{5.2} = \frac{0.3654}{1}$ است، به این معنا که به‌ازای یک گرم لیگنین استیل‌دار، 0.3654 گرم اتیل استات به محلول مورد نظر اضافه شده است. حال می‌توان رابطه زیر را نوشت:

$$\frac{n_{\text{EtOAc}}}{m_L} = \frac{m_{\text{EtOAc}}/M_{\text{EtOAc}}}{m_L} \quad (2)$$

که در این رابطه m_L وزن لیگنین استیل‌دار استفاده شده در آماده‌سازی محلول تحت آزمون، m_{EtOAc} وزن اتیل استات استفاده شده در آماده‌سازی محلول تحت آزمون و M_{EtOAc} وزن مولکولی اتیل استات است. با تلفیق رابطه‌های (۱) و (۲) از طریق ضرب دو سمت راست و چپ رابطه در یکدیگر می‌توان به رابطه (۳) رسید. همچنین با داشتن جرم مولکولی متوسط عددی لیگنین استیل‌دار ($\bar{M}_{n,L}$) می‌توان تعداد گروه‌های هیدروکسیل به‌ازای هر زنجیر لیگنین استیل‌دار را توسط رابطه (۴) محاسبه کرد.

$$\frac{n_{\text{OH}(L)}}{m_L} \left(\frac{\text{mol}_{\text{OH}}}{\text{g}_L} \right) = \frac{I_{1\text{H}(OH,L)}}{I_{1\text{H}(\text{EtOAc})}} \times \frac{m_{\text{EtOAc}}/M_{\text{EtOAc}}}{m_L} \quad (3)$$

$$n_{\text{OH}/n_L} = \frac{n_{\text{OH}(L)}}{m_L} \times \bar{M}_{n,L} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{OH}]_{ar}}{[\text{OH}]_{al}} = \frac{I_c}{I_d - (3 \times I_{1\text{H}(\text{EtOAc})})} \quad (5)$$

که در رابطه بالا I_c و I_d به‌ترتیب نشان‌دهنده شدت پروتون‌های گروه هیدروکسیل آروماتیکی استیل‌دار شده و پروتون‌های گروه هیدروکسیل آلیفاتیکی استیل‌دار شده است. در نهایت برای محاسبه نسبت مولی کل گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های متوکسیل می‌توان رابطه (۶) را نوشت:

کربونیل اتیل استات نیز دیده می‌شود (پیک f). در نهایت پیک (e) به پروتون‌های متیل در اتیل استات مربوط است. در این آزمون از نسبت دقیق وزنی لیگنین استیل‌دار شده به اتیل استات به‌ترتیب برابر $5/2$ به $1/9$ استفاده شد. سپس محاسبات بر اساس معادلات زیر انجام شد.

$$\frac{n_{\text{OH}(L)}}{n_{\text{EtOAc}}} = \frac{I_{1\text{H}(OH,L)}}{I_{1\text{H}(\text{EtOAc})}} \quad (1\text{-الف})$$

$$I_{1\text{H}(\text{EtOAc})} = \frac{I_a + I_e}{5} \quad (1\text{-ب})$$

$$I_{1\text{H}(OH,L)} = \frac{(I_c + I_d) - (3 \times I_{1\text{H}(\text{EtOAc})})}{3} \quad (1\text{-ج})$$

که در این معادلات $I_{1\text{H}(\text{EtOAc})}$ مساحت برابر یک پروتون از اتیل استات، $I_{1\text{H}(OH,L)}$ مساحت برابر یک پروتون از گروه هیدروکسیل لیگنین استیل‌دار شده، I_x مساحت زیر منحنی پیک x در طیف $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۶)، $n_{\text{OH}(L)}$ مول گروه‌های عاملی هیدروکسیل لیگنین استیل‌دار

که در رابطه ۳ و ۴، n_{OH/n_L} مول گروه‌های هیدروکسیل به‌ازای یک مول زنجیر لیگنین استیل‌دار و n_{OH/m_L} مول گروه‌های هیدروکسیل به‌ازای یک گرم لیگنین استیل‌دار است. همچنین برای محاسبه نسبت مولی گروه‌های هیدروکسیل آروماتیکی و آلیفاتیکی ($[\text{OH}]_{ar}/[\text{OH}]_{al}$) می‌توان رابطه ۵ را نوشت:

تتراهیدروفوران، خالص سازی لیگنین از ناخالصی های همراه آن، انجام شد. ساختار لیگنین ها با استفاده از آزمون های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و تشدید مغناطیسی هسته پروتون به صورت کیفی شناسایی شدند. در ادامه با استفاده از واکنش استیل دار کردن لیگنین کرافت و آزمون تکمیلی طیف سنجی تشدید مغناطیسی هسته پروتون به شناسایی تعداد گروه های عاملی هیدروکسیل به متوکسیل و تعداد گروه های هیدروکسیل روی زنجیرهای لیگنین پرداخته شد. نتایج نشان داد که عامل دار کردن لیگنین کرافت و آزمون های تکمیلی می تواند راهی مؤثر برای شناسایی کمی گروه های عاملی لیگنین کرافت باشد.

منابع مورداستفاده

- Abdulkhani A., Mirshokraie S.A., Hamzeh Y., Hejazi S. and Nouri A., 2011. Elucidation of chemical structure of wood lignin by dissolving in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Iran J Polym Sci Technol (Persian)* 24(4): 279-289.
- Adler, E. and Hernestam, S., 1995. Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. I. Periodate oxidation of guaiacol compounds. *Analytica Chimica Acta*, 9 (2): 319-334.
- Andes, M.V., 2008. Lignin separation from kraft black liquors by tangential ultrafiltration. *La Chimica e l'Industria*, 06(1): 88-95.
- Braunecker, W.A. and Matyjaszewski, K., 2007. "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1): 93-146.
- Chen, C.L., Dence, C. and Lin, S., 1992. *Methods in Lignin Chemistry*. Springer-Verlag, Germany, 578p.
- Diao, B., Zhang, Z., Zhu, J. and Li, J., 2014. Biomass-based thermogelling copolymers consisting of lignin and grafted poly (n-isopropylacrylamide), poly (ethylene glycol), and poly(propylene glycol). *RSC Advances*, 4(81): 42996-43003.
- Hill, C.A.S., 2007. Various technical lignins. *Industrial Crops and Products*, 26(2): 116-124.
- Kim, Y.S. and Kadla, J.F., 2010. Preparation of a thermoresponsive lignin-based biomaterial through atom transfer radical polymerization. *Biomacromolecules*, 11 (4): 981-988.
- Liu, X., Yin, H., Zhang, Z., Diao, B. and Li, J., 2015. Functionalization of lignin through ATRP grafting of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate) for

$$\frac{[OH]_{total}}{[OCH_3]} = \frac{3 \times I_{1H(OH,L)}}{I_b} \quad (6)$$

که در این رابطه $[OCH_3]$ غلظت مولی گروه متوکسیل زنجیرهای لیگنین و $[OH]_{total}$ غلظت کل گروه هیدروکسیل زنجیرهای لیگنین است. با استناد به محاسبات انجام شده در رابطه های بالا، لیگنین استیل دار حاوی $5/91$ mmol/g گروه عاملی هیدروکسیل در هر گرم (رابطه (۳)) و $7/44$ گروه عاملی هیدروکسیل در هر زنجیر (رابطه (۴)) (با استناد به نتایج وزن مولکولی متوسط عددی که در ادامه ارائه شده است) دارد؛ که 53% آن را گروه های هیدروکسیل آروماتیک تشکیل می دهند. نسبت مولی گروه های هیدروکسیل لیگنین استیل دار به گروه متوکسیل آن نیز محاسبه و برابر $1/11$ به 1 بدست آمد. نتایج کمی بدست آمده برای گروه های عاملی لیگنین کرافت استیل دار شده به طور خلاصه در جدول ۲ آورده شده است.

جرم مولکولی لیگنین

به منظور اندازه گیری جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی، نمونه لیگنین استیل دار شده مورد آزمون کراماتوگرافی ژل تراوایی قرار گرفت (شکل ۷). از لیگنین استیل دار شده به جای نمونه اصلی استفاده شد، زیرا لیگنین استیل دار شده حلالیت بهتری در تتراهیدروفوران داشت. نتایج نشان می دهد که لیگنین استیل دار شده دارای جرم مولکولی 1260 گرم بر مول و شاخص توزیع جرم مولکولی $1/4$ است.

نتیجه گیری

در این پژوهش به منظور شناسایی ساختار و گروه های عاملی، دو نوع لیگنین، یکی استخراج شده از پساب صنعتی کارخانه کاغذ کرافت تحت عنوان مایع سیاه و دیگری تهیه شده از شرکت آلدریچ، استفاده شد. لیگنین موجود در مایع سیاه پساب کارخانه کاغذ کرافت به کمک اسید رقیق رسوب داده شد. در ادامه با انحلال لیگنین رسوب داده شده در

- 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 (Persian)* 23(2): 102-122.
- Pourmahdi M., 2015. Synthesis of Lignin/Acrylamide Graft Copolymer by Redox Radical Polymerization for Use in the Water-Based Drilling Fluid, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
- Teodorescu, M. and Matyjaszewski, K., 1999. Atom transfer radical polymerization of (meth)acrylamides. *Macromolecules*, 32 (15): 4826-4831.
- Thring, R.W., Chornet, E. and Overend, R.P., 1990. Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentration and temperature. *Biomass*, 23(4): 289-305.
- Zakis, G., 1994. Functional Analysis of Lignins and Their Derivatives. Tappi, USA, 102 p.
- Zeisel, S., 1885. Über ein Verfahren zum quantitative nachweis von methoxyl. *Monatshefte für Chemie*, 6(1): 989-996.
- gene delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 125(1): 230-237.
- Lu, F., Ralph, J., 2010. Chapter 6- lignin. In: *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Amsterdam: Elsevier; pp. 169-207.
- Mansouri, N. and Salvadó J., 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products*, 26(2): 116-124.
- Mansson, P., 1983. Quantitative determination of phenolic and total hydroxyl groups in lignins. *Holzforschung*, 37(3): 143-146.
- Matyjaszewski, K. and Xia, J., 2001. Atom transfer radical polymerization. *Chemical Reviews*, 101(9): 2921-2990.
- Meister J.J., 1991. Addition polymerization of acrylamide, acrylic acid, 2-methoxy ethyl ester and lignin. US3200098.
- Mirshokraie S.A., Larie J., Mostaghni F., Abdulkhani A., 2014. Analysis of photodegraded lignin and lignin model compounds by ATR-FTIR spectroscopy, *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research (Persian)* 29(3): 343-353.

Archive of SID

Qualitative structural characterization of two lignin samples and quantitative determination of hydroxyl and methoxyl functional groups in kraft lignin via acetylation

M. Abdollahi^{1*}, S.A. Mousavian², A.Varamesh³ and A. Asadi⁴

1*-Corresponding author, Assistant Prof., Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran, Email: abdollahim@modares.ac.ir

2-MSc., Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran

3-Faculty Member, Development Division of Chemical, Polymer and Petrochemical Technology, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, I.R. Iran

4-MSc., Manufacturing Engineering Department, Faculty of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, I.R. Iran

Received: Jan., 2017

Accepted: July, 2017

Abstract

In this research, two types of lignin, i.e. one extracted from industrial waste water of kraft paper producing factory as black liquor and another provided from Aldrich company, were studied. First, the lignin was precipitated from its black liquor by a dilute acid and was then purified by dissolving in tetrahydrofuran (THF). Lignin samples were characterized using Fourier transform infrared (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) spectroscopies. The results revealed that the Aldrich lignin has a structure similar with the lignosulfonate while lignin extracted from black liquor does not have a hydrophilic sulfonate group and has a Kraft lignin structure. Using acetylation of Kraft lignin and complementary characterization with ¹H-NMR spectroscopy, the ratio of hydroxyl functional groups to methoxy groups was calculated to be 1.11 to 1, and the amount of the hydroxyl groups was calculated to be 5.91 mmol/g of acetylated lignin, where 53% of the hydroxyl groups is related to the aromatic hydroxyl groups. Molecular weight of the Kraft lignin which was determined from the gel permeation chromatography (GPC) analysis of the acetylated Kraft lignin was 1260 g/mol, average number of the hydroxyl groups per acetylated lignin chain was calculated to be 7.44.

Keywords: Lignin, acetylation, structural characterization, FTIR, ¹H-NMR.