تغييرات شيميايي ليگنين در شرايط تيمار هيدرو - ترمال

يحيي همزه*[١]، فرهاد كول[٢]، آرزو نوري[٣]، علي‌نقي كريمي[٤]، اميرحسين رهبري[٥]
[١] استاديار گروه علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[٢] دانشجوي كارشناسي ارشد، علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[٣] كارشناس ارشد مهندسي شيمي، پژوهشگاه پليمر و پتروشيمي ايران، تهران، ايران
[٤] استاد گروه علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
[٥] دانشجوي كارشناسي ارشد، علوم و صنايع چوب و كاغذ، دانشكده منابع طبيعي، دانشگاه تهران، ايران
(تاريخ دريافت: ٨٧/٧/٢٢، تاريخ تصويب: ٨٧/١٢/٢١)

چكيده

تيمار گرمايي چوب موجب تغيير در ويژگی‌های شيميايي و فيزيكي بيشماری در چوب و فرآورده‌های آن مي‌شود. بررسي اين تغييرات به طور معمول بر روي چوب ماسيو انجام شده است كه در آن همپوشي تغييرات ايجاد شده، موجب دشواري و ترديد در تفسير تغييرات شيميايي ايجاد شده در هر يک از اجزاء اصلي تشكيل دهندة چوب مي‌شود. بنابراين، در اين پژوهش اثر تيمار هيدرو - ترمال بر ساختار شيميايي ليگنين خالص در شرايط همانند تيمار گرمايي چوب مورد بررسي قرار گرفت. ليگنين خالص ناشی از پخت قليايي كاج در شرايط مختلف آزمايش هيدرو - ترمال چوب مورد تيمار قرار گرفت و تغييرات ايجاد شده در ليگنين با بهره‌گيری از طيف‌سنجي FTIR و ^{13}C NMR و بررسي وزن مولكولي ليگنين با روش HPSEC بررسي شد. نتايج نشان داد كه در اثر تيمار گرمايي، پيوندهاي اتري در ساختار ليگنين تخريب مي‌شوند و گروه‌هاي فنلي آزاد افزايش مي‌يابند. افزايش گروه‌هاي فنلي و در نتيجه، افزايش واكنش‌پذيري (درون مولكولي) ليگنين موجب متراكم شدن واحدهاي مونومري ليگنين شده كه نتيجة آن كاهش انحلال ليگنين در حلال‌هاي آلي و افزايش وزن مولكولي آنست. در اين پژوهش واكنش فورفورال به عنوان يكي از مواد بدست آمده از تخريب پلي‌ساكاريدها با ليگنين در جريان تيمار گرمايي تاييد شد.

واژه‌هاي كليدي: چوب، تيمار هيدرو - ترمال، ليگنين، FTIR، ^{13}C NMR، HPSEC، فورفورال

* نويسنده مسئول: تلفن: ٠٢٦١-٢٢٤٩٣١١ فاكس: ٠٢٦١-٢٢٤٩٣١١ E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

مقدمه

يكي از ويژگی‌های ذاتي چوب و فـرآورده سـاخته شـده از آن پايدارنبودن ابعادي آنها در اثر تغييـر رطوبـت محـيط و نداشتن مقاومت در برابر عامل‌های مخـرب طبيعـي اسـت. يكي از روش‌هاي پيشرفته براي رفع اين عيب‌ها كـه جنبـة تجاري و صنعتي يافته است و سازگار با محيط زيـست نيـز مي‌باشد، تيمار گرمايي چـوب اسـت. فرآينـدهاي متفـاوتي براي تيمار حرارتي چوب بهره‌گيری مي‌شوند. وجه مشترك بيشتر اين فرآيندها تيمار چوب در دماي ۲۲۰-۱۶۰ درجـة سلسيوس بـدون بكـاربردن از مـواد شـيميايي اسـت (۱۲). تغييرات بيشماري در اثر تيمـار گرمـايي چـوب در شـرايط خشک و مرطوب گزارش شده است. تيمـار گرمـايي چـوب سبب تخريب همي‌سلولزها و بخش آمورف سلولز مـي‌شـود كه نتيجة آن افزايش درجـة بلـورينگي سـلولز اسـت (۱۹). هيدروليز همـي‌سـلولزها و كـاهش ميـزان آنهـا در چـوب، هيدروليز گروه‌هاي استيل همي‌سـلولزها، توليـد تركيبـاتي مانند فورفورال و اسيدهاي آلي مانند اسيد استيک از ديگـر تغييرات تركيبات چوب در جريان تيمار گرمايي است (۱۷). توليد اسـيدهاي آلـي موجـب كـاهش pH محـيط شـده و واكنش‌هاي خـود- كاتاليـستي تخريـب پلـي‌سـاكاريدها را تـشديد مـي‌كنـد كـه نتيجـة آنهـا كـاهش وزن چـوب و ويژگی‌های مقـاومتي آنـست (۱، ۱۱). تغييـرات شـيميايي چوب با بعضي از تغييـرات مطلـوب ماننـد بهبـود پايـداری ابعادي چوب، كاهش رطوبت تعادل چوب، كاهش جذب آب و افزايش مقاومت آن در برابـر عامـل‌هـای مخـرب زيـست شناختی همراه است (۱، ۱۱، ۱۲). دامنه اين تغييـرات بـه عامل‌های مختلفـي از جملـه نـوع چـوب، دمـاي مـورد بـه كاربرده شده در تيمار گرمايي و طـول دورة تيمـار بـستگي دارد (۲۲). ليگنين نيز دست‌خوش تغييراتي مانند شكـسته شـدن پيونـدهاي اتـري، كـاهش وزن مولكـولي و افـزايش گروه‌هاي هيدروكسيل فنلي مي‌شود. گروه‌هاي عاملي فنلي و كربونيـل ايجـاد شـده در ليگنـين عامـل‌هـای اصـلي واكنش‌هاي تراكمي ليگنين در اثر گرما هـستند (۱۷، ۲۱). از طرف ديگر تصور مي‌شود كه تركيباتي مانند فورفـورال و اسيدهاي آلي آزاد شده در جريان تيمار گرمايي چـوب نيـز در واكنش‌هاي تراكمي شـركت مـي‌كننـد (۲۰). بـا وجـود اينكه بررسی‌های بيشماري در اين زمينه انجام شـده اسـت ولي نتيجة قطعي بدست نيامده نشده و تغييرات شـيميايي ايجاد شده در چوب و تركيبات آن در جريان تيمار گرمـايي هنوز هم توسط پژوهشگران تحـت بررسـي اسـت (۲۲). در بيشتر بررسی‌های انجام شده سـاختار شـيميايي چـوب بـه صورت ماسيو يا چـوب پـودر شـده پـيش و پـس از تيمـار گرمايي با روش‌هاي مختلف مانند طيف‌بيني FTIR و ^{13}C NMR بررسی و مقايـسه شـده اسـت (۱۴، ۱۷). پيچيـده بودن تركيب شيميايي چوب و ارتباط قوي بـين ليگنـين و پلي‌ساكاريدها و در نتيجه، هم‌پوشاني تغييرات ايجـاد شـده در ليگنين و كربوهيـدرات‌هـا سـبب دشـواري و ترديـد در تفسير نتايج بدست آمده از بررسی تغييـرات شـيميايي هـر يك از اجزاء اصلي چوب (سلولز، ليگنين و همـي‌سـلولزهـا) مي‌شود. در اين بررسی، تيمار گرمايي همانند آنچه كه روي چوب انجام مي‌شود، روي ليگنين سوداي خالص انجام شـد و تغييرات ايجاد شده در ايـن ليگنـين در شـرايط مختلـف دمايي و زماني با بهره‌گيری از انـدازه‌گيـري ميـزان انحـلال ليگنين در مخلوط انيدريد استيک/ پيريـدين(V/V، ۱/۲)، طيـف‌سـنجي FTIR و ^{13}C NMR و انـدازه‌گيـري وزن توزيع مولكولي ليگنين با بهره‌گيری از روش كروماتوگرافي طردي تحت فشار (HPSEC)[۱] بررسي شد. بدين ترتيـب، از هم‌پوشاني تغييرات ديگر تركيبـات چـوب و بـا تغييـرات ساختاري ليگنين جلوگيري مي‌شود و اطلاعات دقيـق‌تـري دربارة تغييرات ليگنين بدست مي‌آيد.

مواد و روش‌ها

ليگنين مورد بررسـی در ايـن پـژوهش، ليگنـين تجـاري بدست‌آمده از پخـت قليـايي چـوب كـاج بـود كـه پـس از نانوفيلتراسيون و حذف ملكول‌هاي ليگنين بـا وزن ملكـولي كم و سپس اسيدي كردن و ته‌نشيني مايع سياه باقي‌مانـده و دارای ملكول‌هاي درشت ليگنين تهيـه شـده اسـت. ايـن ليگنين در مقايسه با ليگنين چوب آسياب شـده (MWL) و ليگنين سلولوتيک (CEL) يک ليگنين تغيير يافته است و تغييرات ايجاد شده در آن به كلی قابل تعميم به تغييرات

۱- High Pressure Size Exclusion Chromatograph

چوب در اثر تيمار گرمايي نخواهد بود، ولي گزينش آن به عنوان مادة اوليه مورد بهره‌گيری در اين پژوهش به دليل فراواني و در دسترس بودن آن بود. براي تيمار گرمايي ليگنين، همانند تيمار گرمايي چوب، در هر تيمار حدود ٢ گرم ليگنين روي يک صفحة متخلخل درون يک استوانة فولادي به قطر ٢ سانتيمتر و ارتفاع ١٠ سانتيمتر قرار گرفت و پس از افزودن ٢٠ ميلي‌ليتر آب داراي ٣٪ اسيد استيک به درون سيلندر، در آن بسته شد (١٠). سپس مجموعه در درون آون در داماي كنترل شده و زمان مورد نظر گرمادهي شد. تيمارهاي گرمايي در داماي ١٣٠ تا ٢٠٠ درجه سلسيوس با زمان ٢، ٣، ٤ و ٦ ساعت انجام شد. پس از انجام تيمار گرمايي و سرد كردن سيلندر، ليگنين تيمار شده به‌صورت يک تودة جامد روي صفحة متخلخل از سيلندر خارج شد و سپس در داماي ٤٠°C خشک شد تا آب اضافي آن خارج شود.

براي بررسي نقش فورفورال در تغييرات ليگنين، در اين پژوهش مقداري فورفورال (معادل ١٠ درصد وزني ليگنين تيمار شونده) به آب مورد بهره‌گيری براي تيمار گرمايي چوب افزوده شد. پس از تيمار، تودة ليگنين باقي‌مانده با استفاده از آب مقطر سه بار شستشو داده شد تا فورفورال اضافي باقي‌مانده بر روي ليگنين خارج شود و سپس ليگنين در داماي ٤٠°C خشک شد تا آب اضافي آن خارج شود. براي ارزيابي ميزان انحلال ليگنين تيمار شده، ٣٠٠ ميلي‌گرم از ليگنين تيمار شده جداسازي شد و در ٢ ميلي‌ليتر محلول انيدريد استيک/پيريدين با نسبت حجمي ١:٢ حل شد. پس از ٤٨ ساعت هم‌زدن با همزن مغناطيسي، محلول بدست‌آمده با بهره‌گيری از كاغذ صافي شمارة ١٠٠ صاف شد و پس ٣ بار شستشوي صافی با محلول انيدريد استيک/پيريدين (١/٢، V/V) و خشک شدن آن، ميزان ليگنين باقي‌مانده روي صافی وزن‌سنجي و درصد ليگنين حل‌شده تعيين شد.

طيف سنجي

تغييرات شيميايي در ليگنين‌هاي تيمار شده در شرايط مختلف با بهره‌گيری از طيف‌سنجي‌هاي FTIR و ^{13}C NMR و اندازه‌گيري وزن مولكولي با بهره‌گيری از روش كروماتوگرافي طردي تحت فشار (HPSEC) بررسي شد.

براي طيف‌سنجي FTIR، ١ ميلي‌گرم ليگنين به همراه ٣٠٠ ميلي‌گرم برميد پتاسيم درون يک هاون كوچک آسياب شد و پس از ساختن قرص در عدد موجي ٤٠٠ تا ٤٠٠٠ اسكن شد. طيف‌سنجي با دستگاه Bruker، با دقت ٢ cm^{-1} و ٣٢ اسكن انجام شد. عادی‌سازي طيف‌ها بر پايه شدت جذب در باند ١٦٠٠ cm^{-1} انجام شد.

طيف‌سنجي ^{13}C NMR با حل كردن ٤٠٠ ميلي‌گرم ليگنين تيمار گرمايي شده در ٢ ميلي‌ليتر دي متيل سولفوكسيد – d6 و در داماي ٥٠ °C بر روي دستگاه طيف‌سنج NMR مدل Bruker 400 MHz MDX با ٢٤٦٠٠ اسكن، زمان اكتساب ١/٤ ثانيه و زمان آسايش ٨ ثانيه انجام شد. انتگرال‌گيري طيف ^{13}C NMR و تعيين ميزان گروه‌هاي عاملي پيش و پس از تيمار بر پايه روش روبرت (١٥) با معادل‌سازي انتگرال بين ١٠٠ تا ١٦٠ ppm به عنوان ٦ كربن حلقة آروماتيک انجام شد.

اندازه‌گيري وزن مولكولي ليگنين به بهره‌گيری از روش كروماتوگرافي طردي تحت فشار (HPSEC) پيش و پس از تيمار با بهره‌گيری از دستگاه Agilent 1100 در داماي اتاق و با بهره‌گيری از سه ستون PLGEL (١٠٢، ١٠٣ و ١٠٤) كه به صورت رديف به‌هم متصل شده بودند. انجام شد. فاز حامل مورد بهره‌گيری THF، سرعت جريان ١ ml/min، حجم تزريق شده ٢٠ ميكروليتر و آشكارساز ضريب شكست سنج (RI) بود. تعيين وزن مولكولي ليگنين با بهره‌گيری از پلي‌استايرن به عنوان ماده استاندارد كاليبراسيون انجام شد.

به دليل كم بودن قابليت انحلال ليگنين‌هاي تيمار شده در THF و براي افزايش انحلال كامل ليگنين‌هاي تيمار شده در اين حلال از استيلاسيون ليگنين بهره‌گيری شد. استيلاسيون هر نمونة ليگنين بر پايه روش Gellerstedt (٧) انجام شد. بر اين پايه ٣٠٠ ميلي‌گرم ليگنين در ١٥ ميلي‌ليتر محلول انيدريد استيک/پيريدين با نسبت حجمي ١:٢ حل شد. مدت زمان واكنش ٤٨ ساعت، در داماي اتاق و همزدن آرام بود. جداسازي پيريدين و اسيد استيک باقي مانده در محلول با افزودن ٢٥ ميلي‌ليتر اتانول، همزدن به

مدت ۳۰ دقیقه و سپس تبخیر اتانول با کاهش فشار در روتو-اواپراتور به شمار ۱۰ بار انجام شد. پس از تبخیر اتانول در آخرین مرحله، لیگنین خشك شده در ۳ میلي لیتر کلروفورم حل شد و محلول بدست آمده در دي‌اتیل اتر رسوب داده شد. رسوب بدست آمده با فیلتراسیون روي کروزة شمارة ۳ از اتر جدا شد و پس از خشک شدن براي تعیین وزن مولکولي به کاربرده شد.

نتایج

انحلال‌پذیري لیگنین تیمار گرمایي شده

میزان انحلال‌پذیري لیگنین تیمار گرمایي شده در شرایط مختلف دمایي و زماني در محلول استیله‌کننده در شرایط مختلف در جدول ۱ نشان داده شده است. ملاحظه مي‌شود که با افزایش شدت تیمار گرمایي (افزایش زمان یا دماي تیمار)، انحلال لیگنین در محلول استیله کننده کاهش مي‌یابد. به‌علاوه، استیلاسیون لیگنین تیمار گرمایي شده در شرایط $160\ ^oC$ به مدت ۲ ساعت و لیگنین تیمار گرمایي شده در شرایط $180\ ^oC$ به مدت ۲ ساعت نشان داد که استیله کردن موجب افزایش انحلال این لیگنین‌ها در THF نمي‌شود. انحلال کم لیگنین تیمار شده با بخار آب انفجاري (Steam Explosion) و افزایش نیافتن درصد انحلال آن با استیلاسیون توسط پژوهشگران دیگر نیز گزارش شده است (۳). این موضوع به دلیل حل نشدن کامل لیگنین‌هاي تیمار گرمایي شده در محلول پیریدین/انیدرید استیک (۱/۲، V/V) به دلیل زیاد بودن واکنش‌هاي تراکمي ساختارهاي فنلي است که مانع استیله‌شدن کامل لیگنین مي‌شود. کم بودن انحلال کامل لیگنین تیمار گرمایي شده یکي از منابع اصلي خطا در مراحل بعدي تجزیه لیگنین خواهد بود (۷). یادآوری این نکته ضروري است که لیگنین تیمار گرمایي شده در حلال‌هاي آلي شامل THF، استن، دي‌اکسان، کلروفرم و مخلوط آنها نیز نامحلول بود. بنابراین بررسی تغییرات شیمیایي لیگنین‌هایي با قابلیت انحلال کم تنها با بهره‌گیری از طیف‌سنجي FTIR انجام شد.

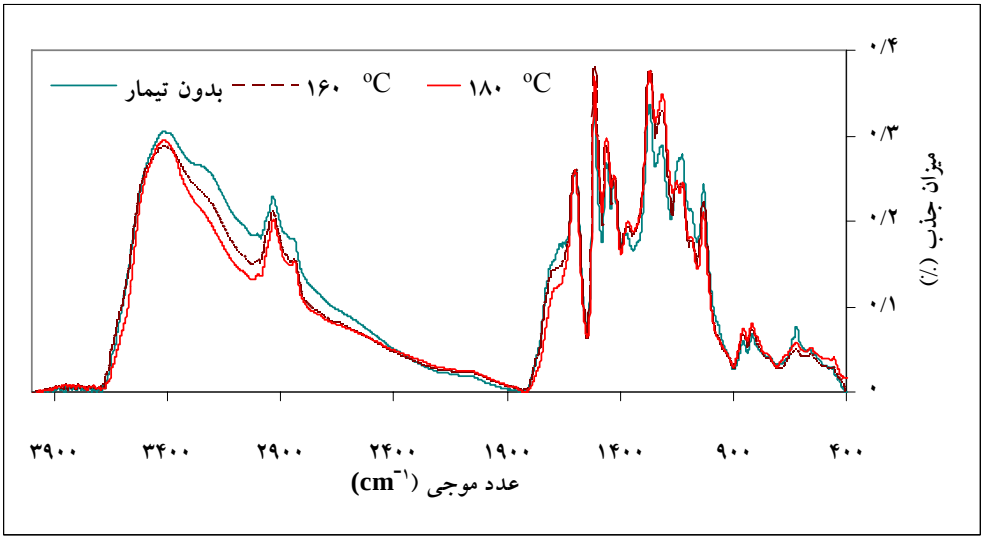
جدول ۱- میزان انحلال لیگنین تیمار گرمایي شده در شرایط مختلف دما و زمان در محلول استیله کننده

دماي تیمار لیگنین (^oC)	مدت زمان تیمار لیگنین (ساعت)	درصد انحلال در محلول استیله کننده
لیگنین بدون تیمار گرمایي	۰	۱۰۰
۱۳۰	۲	۹۸
۱۳۰	۳	۹۶
۱۳۰	۴	۹۶
۱۶۰	۲	۹۶
۱۶۰	۴	۹۴
۱۸۰	۲	۷۷
۲۰۰	۲	۴۵

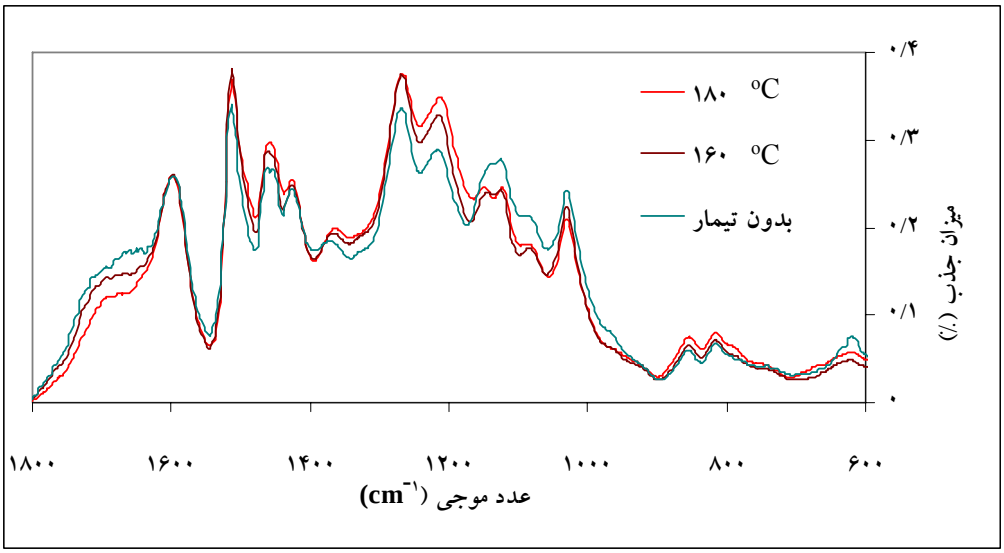
طیف‌سنجي FTIR

طیف‌سنجي FTIR لیگنین تیمار گرمایي شده در شرایط مختلف در شکل ۱ و شکل ۲ نشان داده شده است. در اثر تیمار گرمایي لیگنین، شدت جذب در باند $3416\ cm^{-1}$ و $1360\ cm^{-1}$ که مربوط به کشش O-H و ارتعاش خمشي گروه‌هاي OH فنلي لیگنین است، افزایش مي‌یابد (۲). این تغییر به معني افزایش گروه هیدروکسیل فنلي در نتیجة شکست پیوندهاي اتري β-O-4 است. باندهاي cm^{-1} ۲۹۳۵ و ۱۴۲۶ مربوط به ارتعاش نامتقارن گروه متیل و یا متوکسي در ساختار لیگنین است (۱۴، ۱۸). افزایش میزان جذب در این باند مي‌تواند بیانگر تشکیل پل متیل بین دو حلقة آروماتیکي و متراکم شدن لیگنین باشد. همچنین افزایش شدت جذب در ناحیة cm^{-1} ۱۲۲۰- ۱۲۱۵ مربوط به افزایش ساختارهاي گویاکول متراکم شده از راه پیوندهاي کربن-کربن است (۴، ۹). باند cm^{-1} ۱۱۲۵ مربوط به پیوندهاي β -آریل اتر است. شدت جذب این باند

در ليگنين تيمار نشده بيشتر از ليگنين‌هاي تيمار شده در شرايط مختلف است. اين روند به معني شكست پيوندهاي β-O-4 در جريان تيمار گرمايي است. نكتة ديگر مربوط به باند جذب ١٤٣٠ cm^{-1} است كه مربوط به گروه متوكسي در ساختار ليگنين است. شدت اين باند در تيمار ١٦٠ درجة سلسيوس در مقايسه با ليگنين بدون تيمار گرمايي، تغيير نكرده است ولي با افزايش دماي تيمار گرمايي به ١٨٠ درجة سلسيوس ميزان متوكسي ليگنين كاهش يافته است. به‌طور كلي نتايج بدست آمده از بررسي طيف FTIR ليگنين تيمار شده در شرايط تيمار گرمايي نشان مي‌دهد كه از يک طرف پليمر ليگنين در اثر شكست پيوندهاي اتري تخريب مي‌شود و گروه‌هاي فنلي و كربونيل افزايش مي‌يابند. افزايش چنين ساختارهايي موجب افزايش فعاليت ليگنين و واكنش‌هاي تراكمي ليگنين مي‌شود. هرچه شرايط تيمار گرمايي شديدتر باشد، واكنش‌هاي تراكمي شديدتر هستند كه نتيجة آنها افزايش وزن مولكولي و در نتيجه، حل‌نشدن ليگنين تيمار گرمايي شده در حلال‌هاي آلي مختلف است.

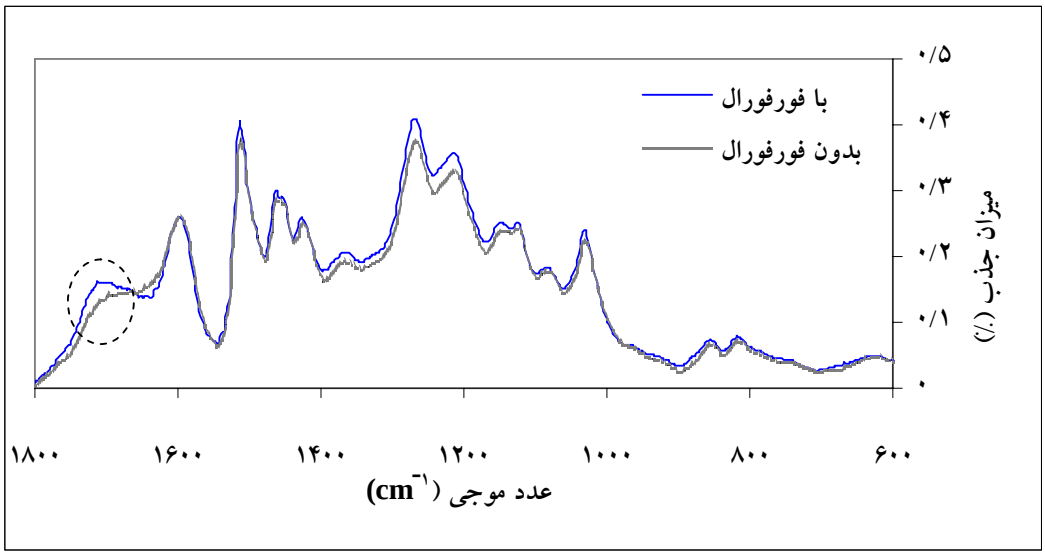


شكل ١- اثر دماهاي مختلف در تيمار گرمايي به مدت ٤ ساعت بر طيف **FTIR** ليگنين (**cm^{-1}** ٤٠٠٠-٤٠٠)

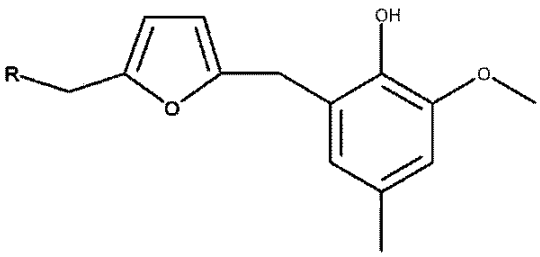


شكل ٢- اثر دما در تيمار گرمايي به مدت ٤ ساعت بر طيف **FTIR** ليگنين (**cm^{-1}** ١٨٠٠-٦٠٠)

مشخص شده است که در اثر تیمار گرمایي چوب همي‌سلولزها هیدرولیز شده و بخشي از همي‌سلولز آزاد شده در اثر هیدرولیز به ترکیباتي مانند میتل فورفورال یا فورفورال تبدیل مي‌شوند. این ترکیبات ممکن است در شرایط تیمار گرمایي چوب در واکنش‌هاي تراکمي لیگنین شرکت نمایند (۶). مقایسة طیف FTIR لیگنین تیمار گرمایي شده با حضور فورفورال و بدون آن در شکل ۳ نشان داده شده است. مهم ترین تغییر ایجاد شده مربوط به باند $1712\ cm^{-1}$ است که به ارتعاش کششي کربونیل غیرمزدوج در ساختارهاي استري، کتوني و کربونیل مربوط مي‌شود. افزایش شدت جذب در این دامنه مي‌تواند ناشي از تشکیل ترکیبات بدست آمده از واکنش فورفورال یا اسید استیك با لیگنین باشد. به‌تازگي چنین ترکیباتي در بررسی واکنش ترکیبات مدل لیگنین با فورفورال تایید شده است (۱۳). در این ساختارها ملکول فورفورال به طورمستقیم به ساختار لیگنین پیوند مي‌یابد و ترکیبات پلیمر جدیدي ایجاد مي‌شوند (شکل ۴). لازم به یادآوری است که در بررسی چوب ماسیو تیمار گرمایي شده با FTIR، تشکیل چنین پیوندي مشخص نمي‌شود زیرا در اثر وجود گروه‌هاي استیل همي‌سلولزها و هم‌پوشاني ناشي از آنها، پیوند تغییرات این باند با لیگنین دشوار است.



شکل ۳- اثر فورفورال بر تغییرات ساختار لیگنین در جریان تیمار گرمایي لیگنین در $160\ ^{o}C$ به مدت ۴ ساعت



شکل ۴- ترکیبات بدست آمده از واکنش فورفورال با ترکیبات مدل لیگنین -**R** پلي‌فورفورال آلکل یا **H** است (۱۳)

طيف‌سنجي ^{13}C NMR

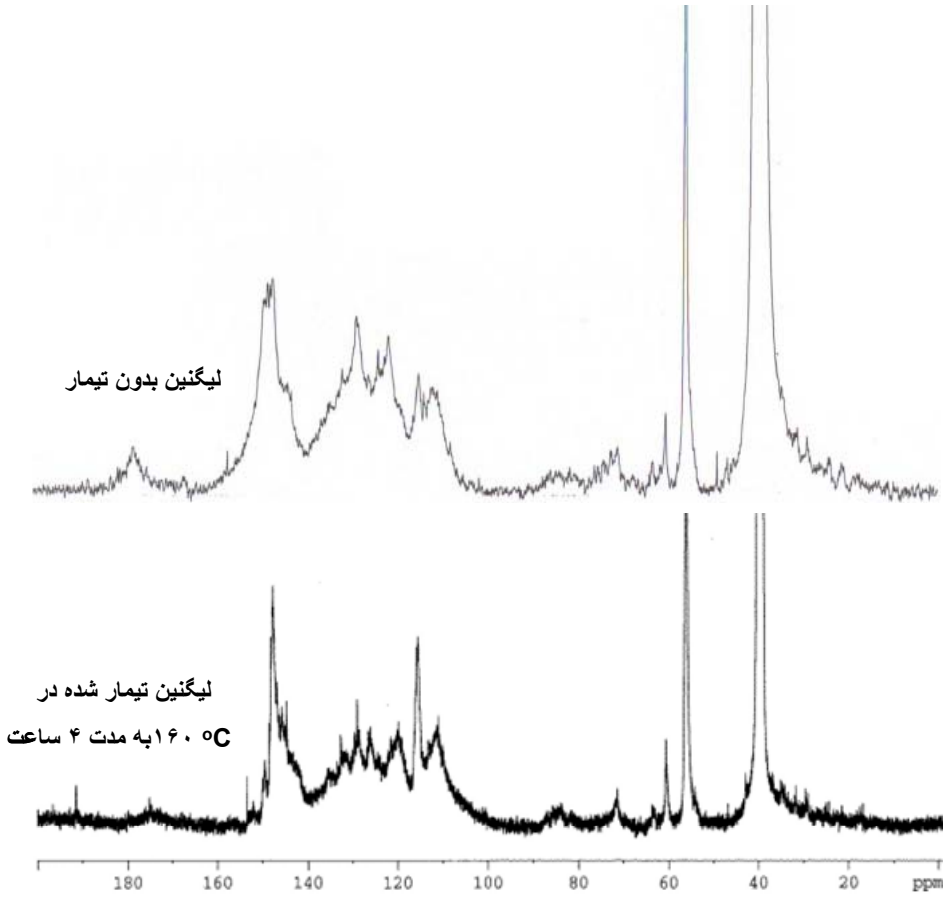
با قرار دادن انتگرال طيف در دامنـة ppm ١٠٠-١٦٠ بـه عنوان مبنا به عنوان يك حلقـة آروماتيـک داراي ۶ کـربن، ميزان‌های انتگرال مربوط به گـروه‌هـاي عـاملي و بعـضي از ساختارهاي ليگنين تيمار گرمـايي نـشده و ليگنـين تيمـار گرمايي شده در دماي ١۶٠°C در جدول ٢ ارائه شده اسـت (۵، ٨). همچنين، مقايسة طيف ^{13}C NMR پيش و پـس از تيمار گرمايي در شكل ۵ نشان داده شده است.

نتايج نشان مي‌دهد كه ميزان گروه متوكسي در اثر تيمـار گرمايي در شرايط انجام آزمون به ميزان بسيار كمي كاهش يافته است. اين نتيجه با نتايج بدست‌آمده از طيـف‌سـنجي FTIR همخوانی دارد. انتگرال مربوط بـه پيونـدهاي اتـري نوع β-O-4' نشان مي‌دهد كه حدود ۴٠٪ اين پيونـدها در اثر تيمار گرمايي شكسته مي‌شوند و بنـابراين انتگـرال ايـن ناحيه از ٠/۵٢ پيوند β-O-4' به ازاي هر حلقـة آروماتيـک به ٠/٣ پيوند β-O-4' پيونـد در هـر حلقـه كـاهش يافتـه است. نتايج انتگرال‌گيري در ناحية ١۶٠-١۴١ كه مربوط به كربن آروماتيک متصل به اكسيژن (پيوند اتري) است، تاييد كنندة شكست پيوندهاي اتري است. انتگرال ايـن ناحيـه از ١/٨٩ به ١/۶۵ (٠/٢۴ واحد به ازاي هـر حلقـة آروماتيـک) كاهش يافته است.

جدول ٢- مهم ترين تغييرات در طيف ^{13}C NMR ليگنين در جريان تيمار گرمايي در ١۶٠ °C

دامنة طيف (ppm)	ساختار	مقدار بر هر واحد C_6 ليگنين بدون تيمار	مقدار بر هر واحد C_6 در ليگنين تيمار شده در ١۶٠°C
۵۴-۵٨	گروه متوكسي	٠/٨٧۵	٠/٨٢۵
۵٧-٨٠	پيوندهاي اتري β-O-4'	٠/۵٢	٠/٣٠
١٢٣-١۶٠	ساختارهاي متراكم شده (۵)	٣/٧٩	۴/۶
١٠٣-١٢۵	كربن آروماتيک پروتون‌دار	٢/۵٩	٢/۴٢
١٢۵-١۴١	كربن-كربن در آروماتيک	١/۵٠	١/٨٩
١۴١-١۶٠	كربن آروماتيک اكسيژن‌دار (اتري)	١/٨٩	١/۶۵
١۴١-١۴۵	۵-۵'	٠/۵٧	٠/٧۴

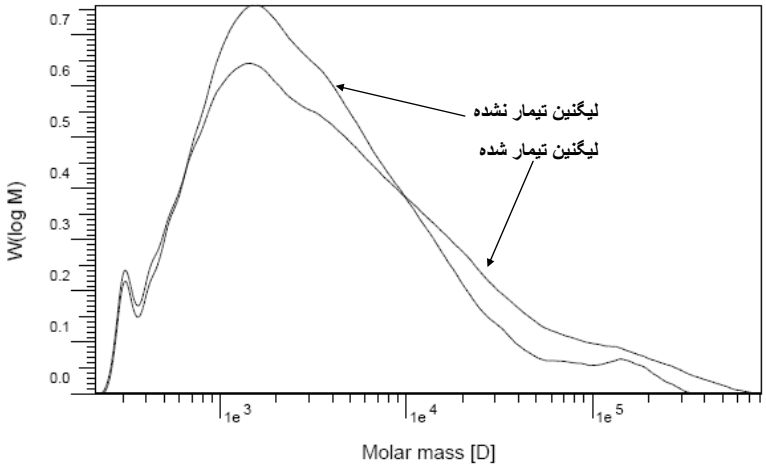
بخشي از ايـن مقـدار مربـوط بـه پيونـدهاي β-O-4' بـه ميزان ٠/٢٢ واحد و بخـشي ديگـر بـه ميـزان ٠/٠۶ واحـد مربوط به گروه‌هاي متوكسي است. ٠/١۴ واحد بـاقي مانـدة آن مي‌تواند به ديگـر سـاختارهاي اتـري از جملـه α-O-4' مربوط شود. نتايج انتگرال‌گيري نشان مي‌دهد كه همزمـان با شكست پيوندهاي اتـري، ميـزان اتـصال كـربن – كـربن (انتگرال ناحية ppm ١۴١-١٢۵) افـزايش يافتـه اسـت. در واقع مي‌توان گفت كه بخشي از گروه‌هاي فنلي كـه در اثـر تخريب پيوندهاي اتـري ايجـاد شـده‌انـد، در واكـنش‌هـاي تراكمي ساختار ليگنـين شـركت مـي‌كننـد كـه نتيجـة آن افزايش انتگرال مربوط به ناحية پيوند كربن- كربن اسـت و بخشي ديگر همچنان به صورت گروه‌هـاي فنلـي آزاد بـاقي مي‌مانند. به نظر مي‌رسد كه در صورت وجود تركيبات ناشی از تخريب پلي‌ساكاريدها كه در شرايط عادی تيمار گرمـايي چوب تشكيل مي‌شوند، گـروه‌هـاي فنلـي آزاد بـاقي مانـده مي‌توانند با آنها واكنش داده كه نتيجة آن افـزايش درجـة تراكم ليگنين خواهد بود (۶).



شکل ۵- طیف **^{13}C NMR** لیگنین پیش و پس از تیمار گرمایي (شرایط تیمار گرمایي: **۱۶۰°C**، ۴ ساعت)

آنالیز وزن مولکولي

نتایج تغییرات در وزن مولکولي لیگنین استیلة تیمار شده و تیمار نشده در شکل ۶ نشان داده شده است. بر پایه مشاهده‌های مربوط به طیف‌سنجي FTIR و ^{13}C NMR که بیانگر شکست پیوندهاي اتري بودند، باید وزن مولکولي لیگنین کاهش یابد. نتایج توزیع وزن مولکولي لیگنین تیمار شده در مقایسه با لیگنین تیمار نشده نشان مي‌دهد که توزیع ملکول‌هایي با وزن مولکولي ۱۰۰۰۰-۱۰۰۰۰ دالتون کاهش یافته است. به‌علاوه، میزان لیگنین با وزن ملکولي بیش از ۱۰۰۰۰ دالتون افزایش یافته است. این اثر ناشي از شکسته شده پیوندهاي اتري و متراکم شدن ساختارهاي آروماتیک لیگنین در شرایط تیمار گرمایي است.



شكل ۶- توزيع وزن مولكولي ليگنين قبل و بعد از تيمار گرمايي (شرايط تيمار گرمايي: **C**°۱۶۰، ۴ ساعت)

بحث

تيمار گرمايي چوب يكي از روش‌هاي اصلاح چوب به صورت دوست‌دار محيط زيست است كه موجب بهبود ويژگی‌های چوب‌هاي مصرفي مي‌شود. بهبود ويژگی‌های چوب به دليل تغييرات شيميايي آن در جريان تيمار گرمايي است. هيدروليز همي‌سلولزها و هيدروليز بخشي از ناحية آمورف سلولز از جمله مشاهده‌های تاييد شده است. در مورد ليگنين نيز مشاهده‌هايي از قبيل متراكم شدن و شكست پيوندهاي اتري نيز گزارش شده است. اين مشاهده‌ها به طورعمده بر پايه تجزيه چوب ماسيو بوده و هم‌پوشي تغييرات ناشي از همي‌سلولزها و سلولز با تغييرات ناشي از ليگنين مانع از تشخيص دقيق تغييرات ليگنين بوده است. در اين پژوهش ليگنين به صورت خالص در شرايط تيمار گرمايي چوب تيمار شد و نتايج نشان داد كه شكست پيوندهاي اتري و افزايش گروه‌هاي فنلي آزاد در مراحل اولية تيمار گرمايي و متراكم شدن ليگنين و واكنش فرآورده‌های بدست‌آمده از تخريب پلي‌ساكاريدها با ساختارهاي آروماتيک ليگنين، از جمله تغييرات ليگنين در مراحل طولاني‌تر تيمار گرمايي چوب است. همه اين اثرگذاری‌ها موجب كاهش جذب آب، افزايش مقاومت به پوسيدگي‌هاي زيستي و پايداری ابعادي چوب مي‌شوند.

منابع

1- Awoyemi, L. Westermark, U., 2005. Effects of borate impregnation on the response of wood strength to heat treatment, Wood Sci Technol, 39: 484–491.

2- Azadfallah, M., Mirshokraei, S. A., Latibari, A.J., Parsapajouh, D., 2008. Analysis of Photodegraded Lignin on Cellulose Matrix by Means of FTIR Spectroscopy and High Pressure Size Exclusion Chromatography, Iranian Polymer Journal, 17 (1), 73-80.

3- Baumberger, S., Abaecherli, A., Fasching, M., Gellerstedt, G., Gosselink, R., Hortling, B., Li, J., Saake, B., Jong, E., 2007, Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardization of the method, Holzforschung, Vol. 61, pp. 459–468.

4- Boeriu, C.G., Bravo, D., Gosselink, R. J.A., van Dam, J. E.G., 2004. Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Industrial Crops and Products 20, 205-218.

5- Froass, P.M., Ragauskas, A. J., Jiang, J., 1998. Nuclear Magnetic Resonance Studies. 4. Analysis of Residual Lignin after Kraft Pulping, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3388-3394.

6- Gfeller, B., Properzi, M., Zanetti, M., Pizzi, A., Pichelin, F., Lehmann, M., Delmotte, L., 2004. Wood Bonding by Mechanically-Induced in Situ Welding of Polymeric Structural Wood Constituents, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, 243–251.

7- Gellerstedt, G., 1992. Gel permeation chromatography. In: Methods, in Lignin Chemistry. Eds. Lin, S.Y., Dence, C.W. Springer- Verlag, Berlin. pp. 487–497.

8- Holtman, K.M., Chang, H.-min, Jameel, H., 2006, Quantitative ^{13}C NMR Characterization of Milled Wood Lignins Isolated by Different Milling Techniques, Journal of Wood Chemistry and Technology, 26: 21–34.

9- Ibarra, D., del Rıo, J. C., Gutiérrez, A., Rodrıguez, I. M., Romero, J., Martınez, M. J., Martınez, Á. T. 2004. Isolation of high-purity residual lignins from eucalypt paper pulps by cellulose and proteinase treatments followed by solvent extraction, Enzyme and Microbial Technology, 35, 173–181.

10- Li, J., Henriksson, G., Gellerstedt, G., 2007. Lignin depolymerization / repolymerization and its critical role for delignifcation of aspen wood by steam explosion, Bioresource Technology 98, 3061–3068

11- Nami Kartal, S., Hwang, W-J., Imamura, Y., 2008. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strength properties of wood, Journal of Materials Processing Technology, Vol 198, Issues 1-3, 234-240.

12- Nguila Inari, G., Petrissans, M., Gerardin, P., 2007. Chemical reactivity of heat-treated wood, Wood Sci Technol, 41:157–168

13- Nordstierna, L., Lande, S., Westin, M., Karlsson, O., Furo, I., 2008**.** Towards novel**.** Wood- based materials**:** Chemical bonds between lignin-like models**.** Molecules and poly (furfuryl. alcohol) studied by NMR. Holzforschung. Volume 62, Issue 6, 709–713.

14- Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S., Viitaniemi, P., 2005. Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies, Journal of Wood Chemistry and Technology, Volume 24 (1), 13 – 26.

15- Robert, D., Bardet, M., Lapierre, C., Gellerstedt, G., 1988. Structural changes in aspen lignin during steam explosion treatment. Cell. Chem. Technol. 22, 221–230.

16- Tjeerdsma, B.F., Boonstra, M. Pizzi, A., Tekely, P., Militz, H., 1998. Characterisation of thermal modified wood: molecular reasons for wood performance improvement, Holz Roh-Werkstoff, 56:149–153.

17- Tjeerdsma, B. F., Militz, H., 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood, Holz als Roh- und Werkstoff, 63: 102–111.

18- Xiong, Z., Zhang, X. Wang, H., Ma, F. Li, L., Li, W., 2007. Application of Brown-Rot Basidiomycete Fomitopsis sp. IMER2 for Biological Treatment of Black Liquor, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 104 (6), p.446-450.

19- Yildiz, S., Gumus-kaya, E., 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood, Building and Environment, 42, 62–67

20- Wayman, M., CHUA, M.G.S., 1970. Characterization of autohydrolysis aspen (P. tpemukoides) lignins. Part 4. Residual autohydrolysis lignin, CHUA. Can. J. Chem. 57, 2612.

21- Wikberg, H., Maunu, S. L., 2004. Characterization of thermally modified hard and softwoods by ^{13}C CPMAS NMR, Carbohydrate Polymers 58, 461–466

22- Windeisen, E., Wegener, G., 2007. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood, Ind. Crops Prod. 27(2), 157-162.

Lignin modifications in hydro-thermal treatment conditions

Y. Hamzeh[*1], F. Kool[2], A. Noori[3], A. N. Karimi[4] and A. H. Rahbari[2]
[1] Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R.Iran
[2] Msc. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R.Iran
[3] Msc. in Chemical Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, I.R.Iran
[4] Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R.Iran
(Received: 13 October 2008, Accepted: 11 March 2009)

Abstract

Heat treatment of wood causes a number of chemical and physical changes in the wood. Usually these changes have been studied on massive wood. Under this conditions, the overlapping of lignin and carbohydrates structural changes results in incomplete interpretation of changes in the main constituents of wood. To elucidate the modifications of lignin, in this study the pure lignin was treated under hydro-thermal treatment conditions of wood and its modifications were analyzed by means of FTIR, ^{13}C NMR and HPSEC. The results showed that the cleavage of etherified bonds increased number of free phenolic groups. This resulted in activation of lignin and led to more condensed structure of lignin. Consequently, the solubility of lignin decreased in organic solvents and its molar mass distribution increased. The results indicated that the some carbohydrates derivates such as furfural participated in the condensation reaction of lignin.

Keywords: Wood, Thermal treatment, Lignin, FTIR, ^{13}C NMR, HPSEC, Furfural

*Corresponding author: Tel: +98 261 2249311 , Fax: +98 261 2249311 , E-mail: hamzeh@ut.ac.ir