

مطالعه تاثیر تغییرات ساختاری لیگنین‌های قلیایی بر اثر واکنش‌های کاهشی و متیل‌دار شدن بر شاخص‌های نوری کاغذ لیگنین‌دار

سیداحمد میرشکرای*

*- مسئول مکاتبات، استاد گروه شیمی دانشگاه پیام نور، تهران، پست الکترونیک: mirshokr@pnu.ac.ir

تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸۹

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۸۸

چکیده

در این تحقیق، تغییرات رفتار نوری لیگنین کرافت صنوبر و لیگنین سودای باگاس، پیش و پس از کاهش با بورهیدرید سدیم و هیدروسولفیت سدیم (دی تیونیت سدیم) و نیز پس از متیل‌دار شدن با استفاده از دی متیل سولفات، با استفاده از فنون اندازه-گیری تغییرات شاخص‌های نوری (روشنی، سفیدی، k/s و عدد PC) کاغذ آغشته به لیگنین بر اثر کهنه‌سازی حرارتی تسریع شده مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات ساختاری ایجاد شده در لیگنین‌ها بر اثر واکنش‌های کاهشی، با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR و UV-Vis پیگیری و تا حد ممکن تعیین شد. نتایج نشان داد که از نظر حذف گروه‌های رنگساز کربونیلی و کینونی و مقاومت در برابر اکسایش و تشکیل مجدد این گروه‌ها، بورهیدرید سدیم عملکرد بهتر و پر دوام‌تری نسبت به دی تیونیت سدیم دارد. از این رو، می‌توان اینگونه استنباط کرد که در بهبود روشنی کاغذهای لیگنین‌دار و دوام این روشنی، در مقایسه با دی تیونیت سدیم، بورهیدرید سدیم کارایی بیشتری می‌تواند داشته باشد. همچنین مشخص شد که متیل‌دار شدن، به دلیل ممانعت از تشکیل ساختارهای کینونی در لیگنین، بر ثبات شاخص‌های نوری کاغذهای لیگنین‌دار در شرایط کهنه‌سازی حرارتی می‌افزاید.

واژه‌های کلیدی: لیگنین، کهنه‌سازی حرارتی، کاغذهای لیگنین‌دار، واکنشگرهای کاهنده، گروه‌های رنگساز، شاخص‌های نوری

مقدمه

توجه به پیچیدگی‌های ساختاری این پلیمر شبکه‌ای، به صورت بکر یا تغییر یافته در طی فرایندهای جداسازی آزمایشگاهی یا صنعتی، بکارگیری روش‌های غیر مستقیم و در مواردی غیر متعارف برای کسب اطلاعات بیشتر از ساختار این پلیمر، بویژه کیفیت و کمیت گروه‌های رنگساز موجود در آن، همواره مفید واقع شده‌اند. همچنین تلاش‌های خوبی به عمل آمده است تا ارتباط بین نتایج حاصل از این روش‌ها و دستاوردهای حاصل از فنون

با توجه به اهمیت لیگنین به عنوان یک پلیمر فراوان طبیعی، و نیز فراورده‌ی جانبی صنایع تولید خمیر کاغذ شیمیایی (فرایندهای سودا، کرافت، سولفیت، ارگانوسولو)، و همچنین به عنوان ماده‌ی موجود در ساختار کاغذهای لیگنین‌دار (TMP، RMP، CMP و نظایر آن)، با وجود مطالعات و تحقیقات فراوان انجام شده، انجام تحقیقات و بررسی‌های بیشتر همچنان ضروری به نظر می‌رسد. با

همچنین، در برخی از مطالعات، تلاش شده است تغییرات ساختاری ایجاد شده در لیگنین (به صورت جدا شده یا موجود در کاغذهای لیگنین دار) بر اثر تیمارهای نوری یا حرارتی، با استفاده از فنون طیف‌سنجی (به ویژه FT-IR، FT-Raman و NMR) تعیین شود و ارتباط بین این تغییرات با تغییرات شاخص‌های نوری لیگنین یا کاغذ مشخص گردد (Frosskahl, 1994 ; Agrawal, 1998 ; Jaaskelainen *et al.*, 2006).

نتایج حاصل از تحقیقات مورد اشاره، نشانگر آن است که با حذف گروه‌های رنگ‌ساز در ساختار لیگنین از طریق احیای این گروه‌ها یا غیرفعال کردن آنها با استفاده از گروه‌های مسدود کننده (گروه‌های الکیل یا آسیل)، می‌توان پدیده برگشت رنگ (زرد شدن) یا کاهش روشنی کاغذهای لیگنین دار بر اثر مواجهه با نور یا حرارت را کند کرد و روشنی این نوع کاغذها را پایدارتر نمود.

در این تحقیق، دو نمونه لیگنین قلیایی، یعنی لیگنین حاصل از پخت کرافت صنوبر (*Populus deltooides*) و پخت سودای باگاس، پیش و پس از انجام واکنش‌های کاهش و نیز متیل‌دار شدن، با استفاده از آغشته‌سازی کاغذ سفید با آنها، و سپس انجام کهنه‌سازی‌های حرارتی تسریع شده، مورد مطالعه قرار گرفتند. بدین منظور، شاخص‌های مهم نوری کاغذها، شامل درصد روشنی^۱ (R)، نسبت ضریب‌های جذب نور (k) به پخش نور (s)^۲، یعنی k/s، درصد سفیدی (W)^۳ و عدد کهنگی (PC)^۴ پیش و پس از آغشته‌سازی کاغذها به لیگنین و انجام تیمارهای کهنه‌سازی گرمایی، اندازه‌گیری و تغییرات این شاخص‌ها رصد شد. همچنین، در برای مطالعه تغییرات ایجاد شده در ساختار

طیف‌سنجی (FT-IR، FT-Raman و NMR) مشخص گردد. نتیجه این تلاشها، کسب اطلاعات مفید و جدید از ساختار شیمیایی لیگنین‌ها بوده است.

از جمله تحقیقات انجام شده، مطالعه برگشت رنگ خمیر کاغذهای لیگنین دار (ناشی از تغییرات شیمیایی در لیگنین) بر اثر تیمارهای حرارتی کاغذ است (Schmidt & Heitner, 1997 و Tran, 2002). همچنین مطالعات مفیدی در زمینه پایداری نوری (ثبات روشنی) کاغذهای لیگنین دار از طریق تیمارهای کاهنده به منظور حذف گروه‌های کربونیلی در ساختار لیگنین (و به طور کلی در کاغذهای لیگنین دار) یا مسدود کردن گروه‌های فنولی در ساختار لیگنین باقیمانده در کاغذ از طریق واکنش‌های الکیل‌دار کردن یا استیل‌دار کردن گزارش شده است (Francis *et al.*, 1991 ; Tschimer & Dence, 1988 و Heinter *et al.*, 2001).

استفاده از دی تیونیت سدیم به عنوان یک ترکیب شیمیایی کاهنده در رنگبری تکمیلی خمیر کاغذ در مورد خمیر کاغذ قلیایی باگاس مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج مطلوبی حاصل شده است (عبدالخانی، ۱۳۸۴). ایجاد تغییرات شیمیایی مستقیماً روی خود لیگنین و سپس مطالعه لیگنین از نظر شاخص‌های نوری نیز روش دیگری بوده که توسط تعدادی از محققین پیگیری و اجرا شده است (Beaton & Heinter *et al.*, 2001 ; Argyropoulos, 2001 و Azadfallah *et al.*, 2008). در مطالعه‌ای دیگر، به منظور مشاهده تأثیر تفاوت‌های ساختاری لیگنین‌ها (به عنوان مثال لیگنین کرافت و لیگنین دیوکسان) بر رفتار نوری لیگنین (شاخص‌های R، k/s و غیره) مطالعات قابل توجهی انجام و نتایج مهمی به دست آمده است (تابعی و همکاران، ۱۳۸۶).

1. Brightness
2. Absorption Coefficient
3. Scattering Coefficient
4. Whiteness
5. Post-Color Number

استفاده Bomem مدل 100MB و طیف‌سج UV-Vis، دستگاه Hitachi U-2001 می‌باشد. همچنین، برای اندازه‌گیری شاخص‌های نوری کاغذهای مورد آزمایش، از یک دستگاه Technidyne Color Touch مجهز به رایانه استفاده شد. اعداد گزارش شده در مورد شاخص‌های نوری (درصد روشنی، سفیدی، و ضریب‌های k/s) میانگین دو تکرار می‌باشند.

شیمیایی لیگنین‌ها بر اثر واکنش‌گرهای کاهنده، یعنی بوروهیدرید سدیم و هیدروسولفیت سدیم، از روش‌های اندازه‌گیری ضریب جذب (A) لیگنین‌ها در طول موج‌های مختلف و نیز طیف‌سنجی FT-IR استفاده شد.

مواد و روشها

حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای کیفیت آزمایشگاهی و از محصولات شرکت‌های Merck یا Fluka می‌باشند. طیف‌سنج FT-IR مورد

نشانه‌های به کار رفته برای لیگنین‌ها به شرح زیر است:

لیگنین باگاس		B
NaBH ₄	لیگنین باگاس احیا شده با	BB
Na ₂ S ₂ O ₄	لیگنین باگاس احیا شده با	BD
Me ₂ SO ₄	لیگنین باگاس متیل‌دار شده با لیگنین صنوبر	BM
	لیگنین صنوبر احیاس شده با	P
NaBH ₄	لیگنین صنوبر احیا شده با	PB
Na ₂ S ₂ O ₄	لیگنین صنوبر احیا شده با	PD
Me ₂ SO ₄	لیگنین صنوبر متیل‌دار شده با	PM

۱- لیگنین کرافت صنوبر (P)، در آزمایشگاه گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران از طریق انجام پخت کرافت خرده چوبهای صنوبر در شرایط زیر تهیه شد:

•	قلیای فعال (بر مبنای Na ₂ O)	۱۸٪
•	سولفیدیت	۲۵٪
•	دمای پخت	۱۷۰°C
•	مدت پخت	۳ ساعت
•	نسبت مایع پخت به خرده چوب	۷ (lit)
		۱ (kg)

۵ گرم لیگنین در ۲۰ ml اتانول، در حال همزدن با همزن مغناطیسی، حل شد. همین مقدار ماده احیا کننده در دو نوبت (هر بار ۲/۵ گرم) در حال همزدن به مخلوط اضافه شده. عمل همزدن به مدت ۱۲ ساعت ادامه یافت. در مورد احیا با هیدروسولفیت سدیم، همزدن در یک ساعت اول، در دمای حدود ۶۰°C انجام شد. پس از این مدت مخلوط صاف شد. محلول اتانولی زیر صافی که دارای pH قلیایی بوده و محتوی لیگنین احیا شده است، با استفاده از تبخیرکننده تا رسیدن به حجم حدود $\frac{1}{3}$ حجم اولیه تبخیر شد. سپس، با افزودن محلول رقیق (N) (۰/۱ اسید کلریدریک، pH محلول به حدود ۳-۲/۵ رسانده شد. سپس به تدریج به محلول آب مقطر اضافه می‌کنیم تا جایی که تشکیل لیگنین احیا شده به صورت کولوئیدی مشاهده گردد. مخلوط کولوئیدی حاصل پس از طی مرحله سانتریفوژ (به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه، دمای ۵°C)، صاف و لیگنین احیا شده جدا شد. لیگنین روی صافی را چند بار با آب مقطر شستشو می‌دهیم تا آنجا که pH مایع خروجی خنثی (حدود ۷) باشد. این فراورده روی همان کاغذ صافی، در دسیکاتور خلا A تا رسیدن به وزن ثابت خشک و سپس، لیگنین جمع‌آوری شد. بازده لیگنین احیا شده با استفاده از بوروهیدرید سدیم، در مورد لیگنین باگاس (BB)، ۵۸٪ و در مورد لیگنین صنوبر (PB)، ۲۸٪ محاسبه گردید. بازده لیگنین احیا شده با استفاده از دی تیونیت سدیم در مورد باگاس (BD)، ۵۲٪ و در مورد صنوبر (PD)، ۲۵٪ تعیین گردید.

۴- متیل‌دار کردن لیگنین

۵ گرم لیگنین در مقدار کافی (حدود ۱۰ ml) محلول ۲N هیدروکسید سدیم حل شد. در حال همزدن با همزن

لیگنین سودای باگاس (B)، با استفاده از مایع پخت سیاه دریافتی از کارخانه کاغذ پارس خوزستان تهیه شد. برای رسوب دادن لیگنین در هر دو مورد، مایع پخت سیاه با استفاده از اسید کلریدریک رقیق (N) (۰/۱) تا pH حدود ۳/۰ - ۲/۵ اسیدی شد. رسوب حاصل (لیگنین ناخالص)، با استفاده از سانتریفوژ و سپس صاف کردن، جداسازی شد و تا رسیدن pH مایع خروجی از صافی به حدود ۷، شستشوی این رسوب با آب مقطر ادامه یافت.

۲- پس از انتقال لیگنین‌ها به آزمایشگاه بخش فناوری خمیر و کاغذ^۱ انستیتو تکنولوژی آسیا (AIT)^۲، به منظور خالص‌سازی، لیگنین در اتانول نسبتاً گرم (دمای ۶۰°C-۵۰) حل شد. بخش محلول در اتانول از طریق صاف کردن، جدا و باقیمانده جامد دور ریخته شد. سپس بخش عمده اتانول (حدود ۷۵٪) این محلول در دستگاه تبخیر در فشار کم^۳ تبخیر شد. پس از انجام تبخیر، روی محلول حاصل به مقدار کافی آب مقطر ریخته شد تا حدی که رسوب لیگنین به صورت کولوئیدی تشکیل و مشاهده شود.

پس از انجام سانتریفوژ به مدت ده دقیقه با سرعت ۴۵۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاه، عمل صاف کردن محلول‌ها انجام و بدین ترتیب مقدار قابل توجهی لیگنین تخلیص شده (لیگنین اتانولی) به دست آمد. بازده استحصال لیگنین اتانولی در مورد صنوبر (P)، حدود ۲۵٪ و در مورد باگاس (B)، حدود ۴۲٪ تعیین گردید.

۳- احیای لیگنین با بوروهیدرید سدیم و هیدروسولفیت سدیم

1. Pulp and Paper Technology (PPT)
2. Asian Institute of Technology (AIT)
3. Solvent Extractor

را بیرون آورده با دمیدن هوا (سشوار، دمای معمولی) خشک می‌کنیم. این کاغذ آماده انجام آزمون کهنه‌سازی گرمایی می‌باشد. تا زمان انجام این آزمون، کاغذ را در محیط تاریک با دمای معمولی نگهداری می‌کنیم (تابعی و همکاران، ۱۳۸۴).

۶- آزمون کهنه‌سازی حرارتی تسریع شده

شش نمونه کاغذهای آغشته و یک نمونه کاغذ غیر آغشته به لیگنین^۱ از همان نوع کاغذ (در مجموع هفت برگ کاغذ) در یک اتوی مجهز به گردش هوا در دمای ۱۰۵°C تحت شرایط گرمادهی قرار داده شد. هر نوبت گرمادهی به مدت ۶ ساعت ادامه می‌یابد. پیش از آغاز گرمادهی‌های شش ساعته و پس از هر دوره گرمادهی، با استفاده از دستگاه سنجشگر نوری Technidyne Color Touch، شاخص‌های نوری کاغذها شامل درجه روشنایی (R)، ضریب‌های k و s و سفیدی (W) را اندازه‌گیری شدند. همچنین، با استفاده از معادله کوبلکا-مانک (معادله ۱)، عدد تغییر رنگ یا عدد کهنگی (PC) محاسبه گردید.

$$PC = 100 \times ((\text{پیش از گرمادهی}) - (\text{پس از گرمادهی})) / k/s$$

معادله (۱)

مورد استفاده در این تحقیق، یعنی بوروهیدرید سدیم و هیدروسولفیت سدیم، نوار جذبی کششی مربوط به گروه‌های رنگساز (کروموفور) کربونیلی

1. blank

مغناطیسی، به تدریج ۵ml (قطره قطره) دی‌متیل سولفات به آن اضافه شد. سپس به مدت ۲ ساعت همزدن محلول ادامه یافت. پس از این مدت، با افزودن تدریجی (قطره قطره) محلول اسید کلریدریک غلیظ، pH محلول به حدود ۲-۳ رسانده شد. در این شرایط، لیگنین متیل‌دار شده رسوب کرد. با استفاده از کاغذ صافی مناسب، رسوب جمع‌آوری و تا رسیدن به pH خنثی، رسوب بر روی صافی با آب مقطر شستشو داده شد. پس از خشک کردن در دسیکاتور خلا A، رسوب که همان لیگنین متیل‌دار شده است، جمع‌آوری شد. بازده واکنش متیل‌دار کردن در مورد لیگنین باگاس (BM)، ۶۲٪ و در مورد لیگنین صنوبر (PM)، ۵۸٪ تعیین گردید.

۵- آغشته‌سازی کاغذ با لیگنین

۱۷/۵ میلی گرم لیگنین (B، BB، BD، BM، P، PB، PD، PM) را در ۱۵ml اتانول حل و محلول حاصل صاف شد. یک برگ کاغذ صافی واتمن ۱۱۰ میلی‌متری به شماره ۱۱۰ 1004 در بشر محتوی محلول لیگنین انداخته و در آن کاملاً غوطه‌ور شد. پس از ۲ دقیقه کاغذ

نتایج

حاکی از آن FT-IR اطلاعات حاصل از طیف‌سنجی است که بر اثر انجام واکنش لیگنین با واکنشگرهای کاهنده

در طول موجهای بلندتر است. این شواهد مبین وقوع

واکنشهای کاهش، از قبیل تبدیل گروههای $C=O$ به

$CH-OH$ یا $C=C$ به $CH-CH$ در

ساختار لیگنین می باشد:

($C=O$) در ناحیه حدود 1700 cm^{-1} تضعیف یا

ناپدید شده است. این مشاهدات حاکی از آن است که این

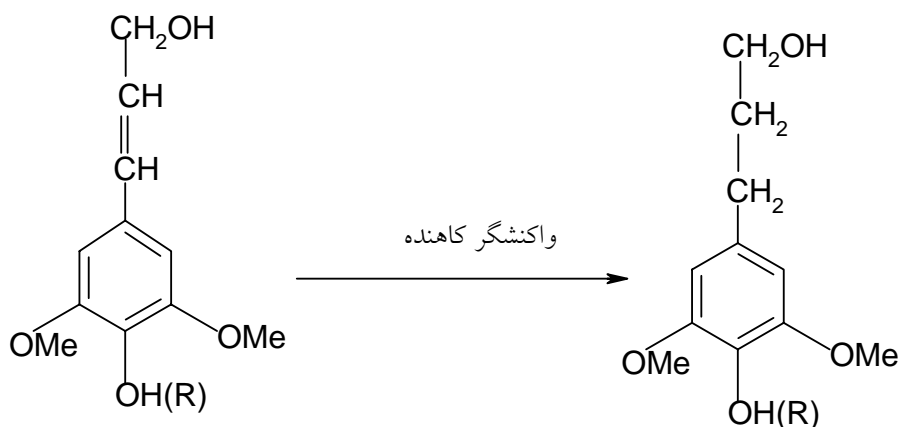
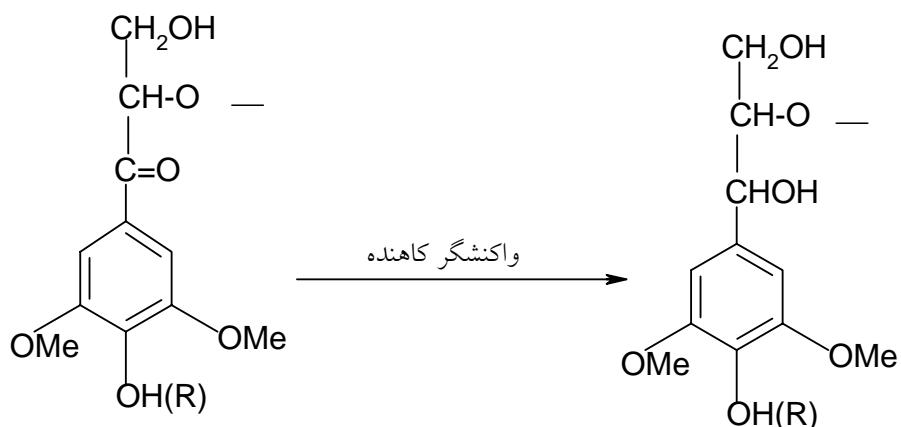
گروهها احیا و به گروههای غیر رنگساز $CH-OH$ تبدیل

شده اند.

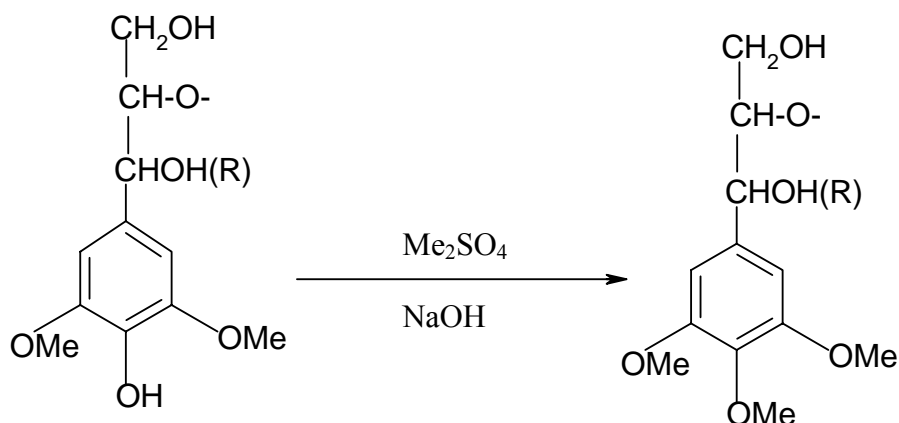
همچنین، اندازه گیری ضریب جذب (A) نمونه ها در

طول موجهای 350 ، 400 ، 600 و 800 nm حاکی از

تشدید نسبی جذب در طول موجهای کوتاهتر و تضعیف

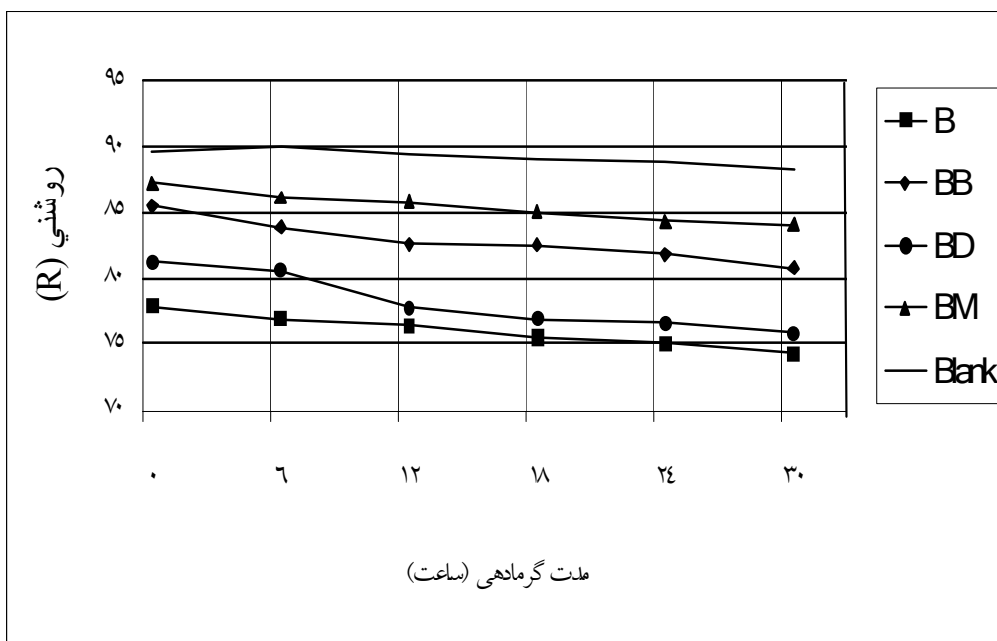


محدوده 2850 cm^{-1} بوضوح قابل مشاهده است. این مشاهدات مؤید انجام نسبی واکنش متیل‌دار شدن گروه‌های هیدروکسیل فنولی می‌باشد:

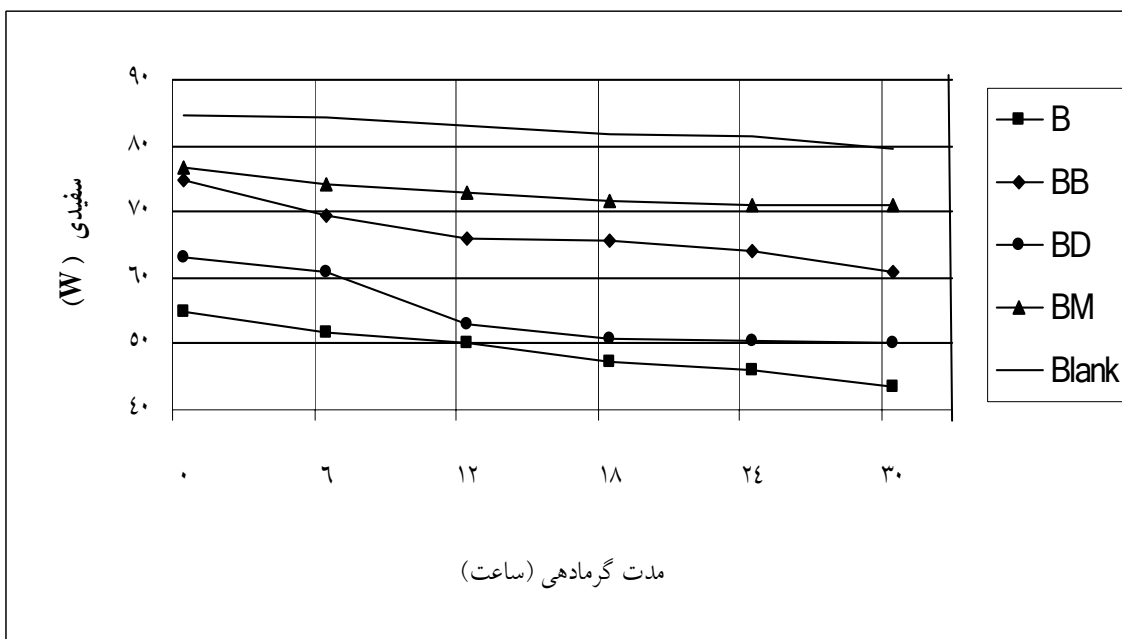


همچنین، در اطلاعات حاصل از طیف‌سنجی FT-IR، تضعیف نوار جذبی کششی مربوط به گروه‌های هیدروکسیل فنولی در محدوده 3400 cm^{-1} و تقویت نوار جذبی مربوط به گروه‌های متوکسیل ($-\text{OCH}_3$) در

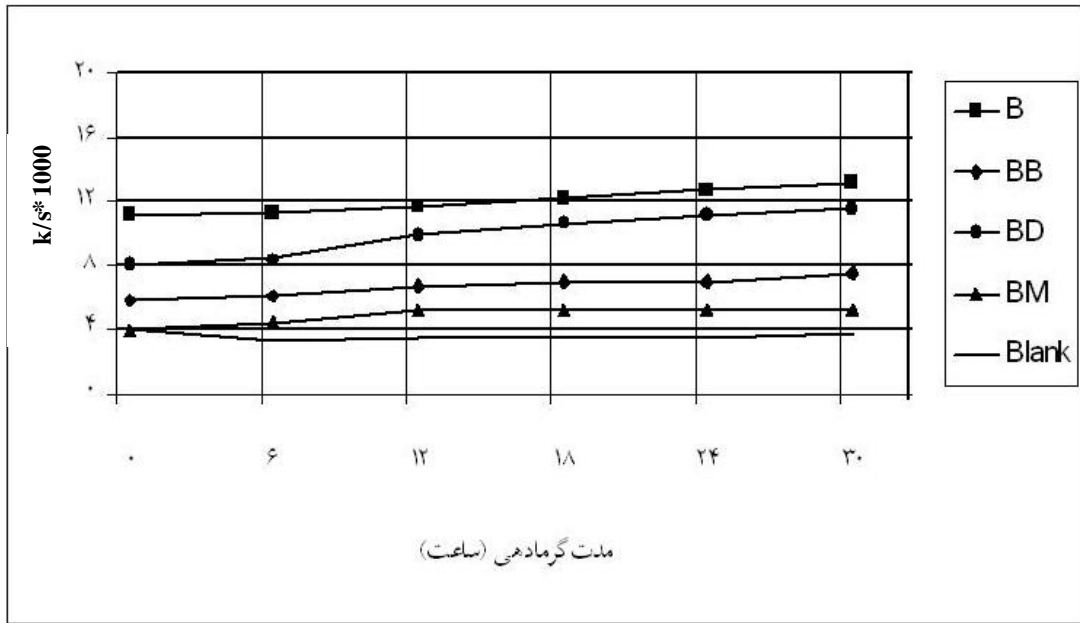
اطلاعات حاصل از ویژگی‌های نوری کاغذها با استفاده از دستگاه Technidyne Color Touch، در مورد لیگنین باگاس و صنوبر و نمونه‌های احیا شده و متیل‌دار شده آنها در شکل‌های ۱ الی ۸ آورده شده است. در این شکل‌ها، تغییرات این شاخص‌ها به صورت نمودار نشان داده شده است.



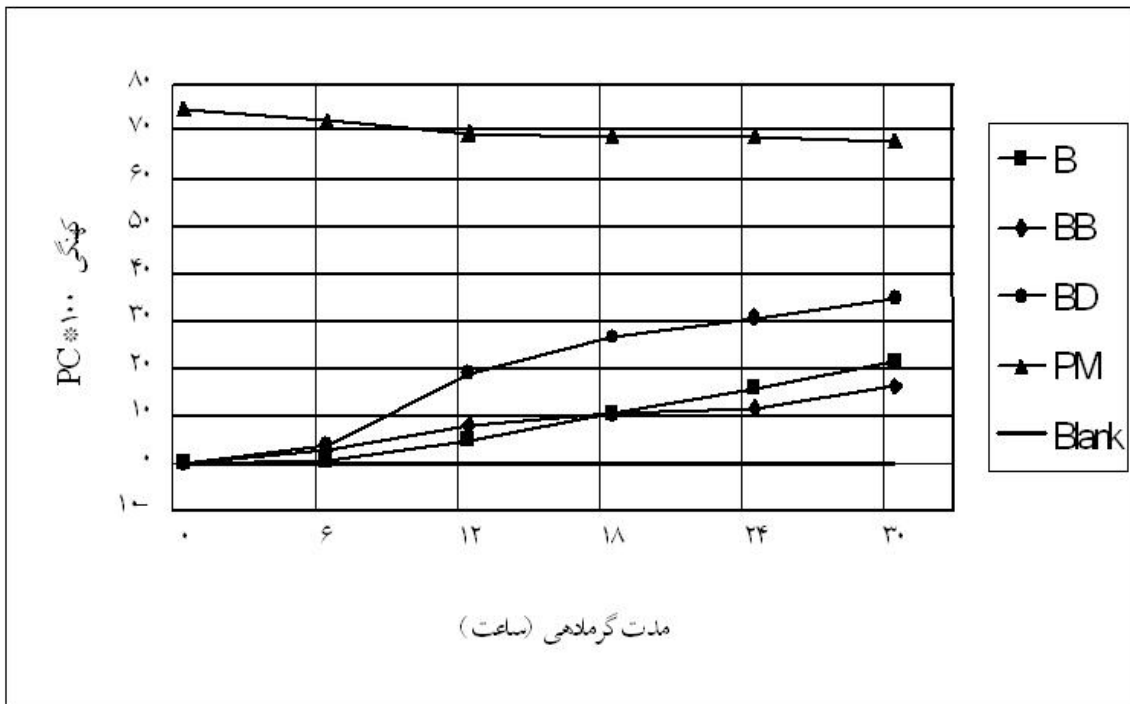
شکل ۱- تغییرات درصد روشنی (R) کاغذهای آغشته شده به لیگنین باگاس (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



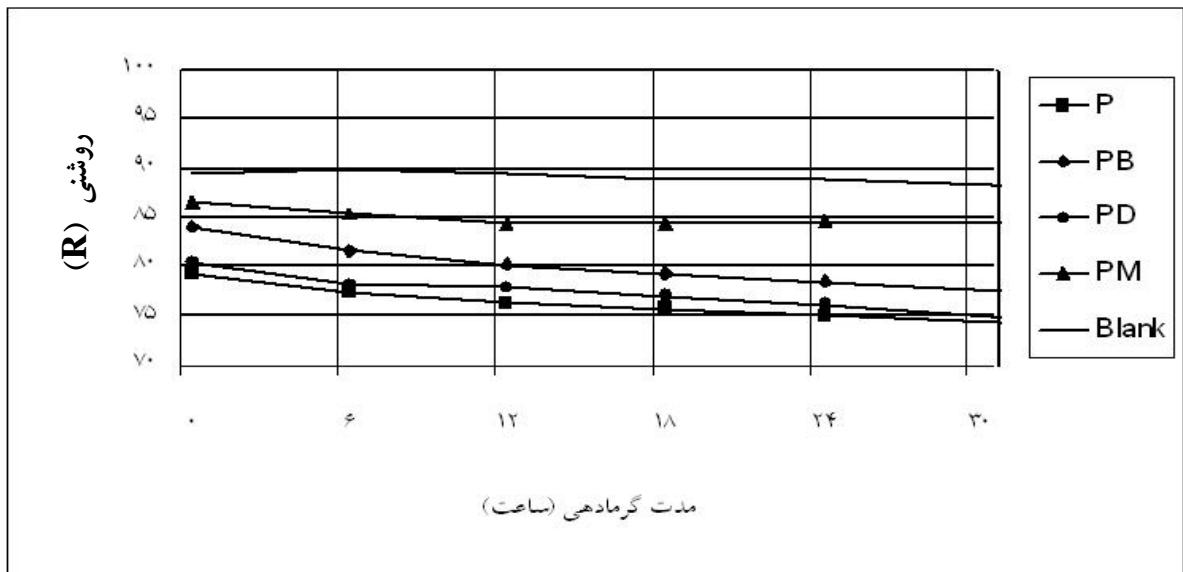
شکل ۲- تغییرات سفیدی (W) کاغذهای آغشته شده به لیگنین باگاس (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



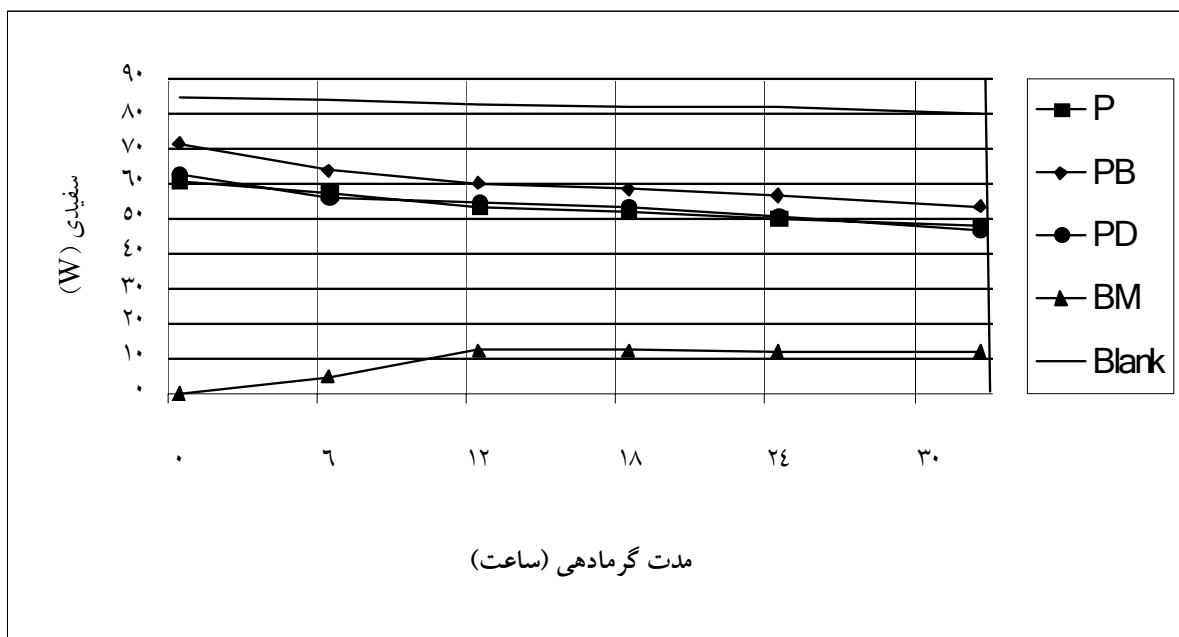
شکل ۳- تغییرات نسبت k/s کاغذهای آغشته شده به لیگنین باگاس (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



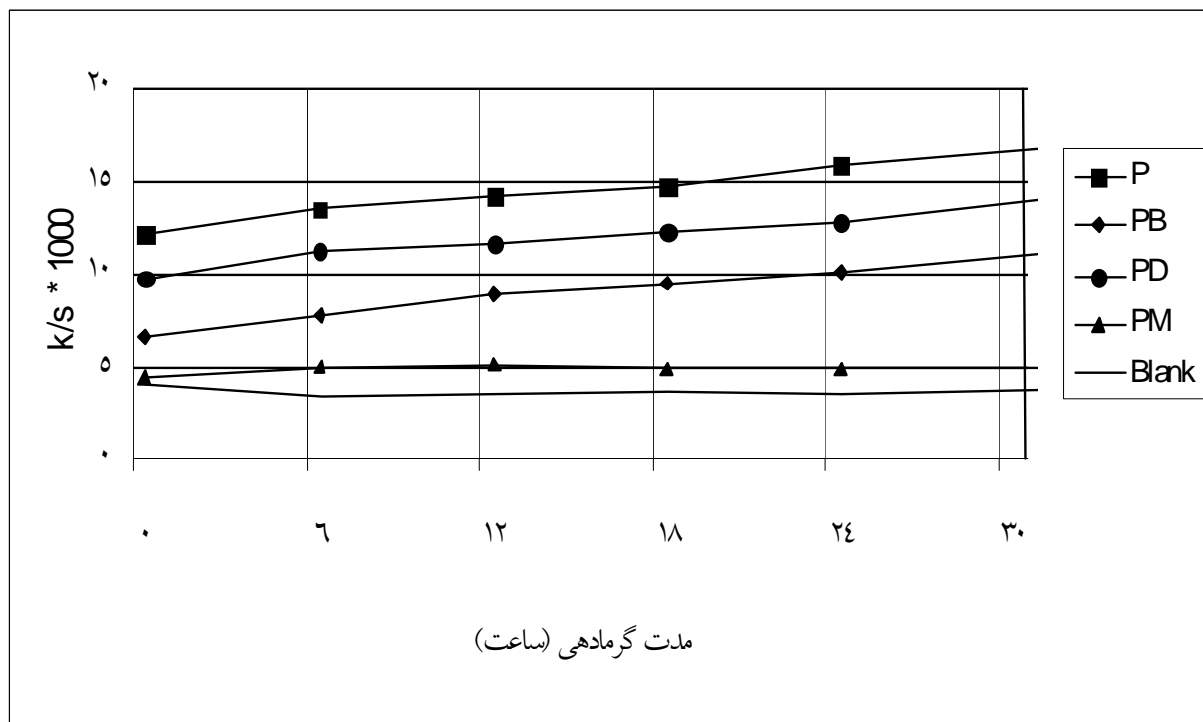
شکل ۴- تغییرات عدد کهنگی (PC) کاغذهای آغشته شده به لیگنین باگاس (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



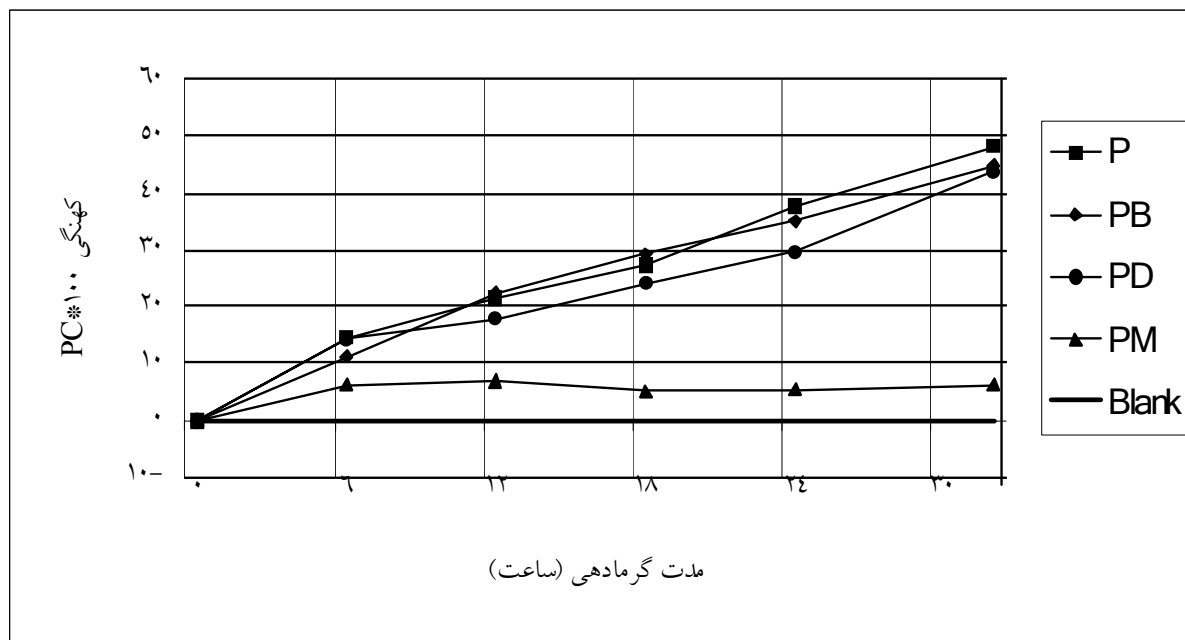
شکل ۵- تغییرات درصد روشنی (R) کاغذهای آغشته شده به لیگنین صنوبر (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



شکل ۶- تغییرات سفیدی (W) کاغذهای آغشته شده به لیگنین صنوبر (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



شکل ۷- تغییرات نسبت k/s کاغذهای آغشته شده به لیگنین صنوبر (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی



شکل ۸- تغییرات عدد کهنجکی (PC) کاغذهای آغشته به لیگنین صنوبر (تغییر نیافته و تغییر یافته) بر اثر گرمادهی

بحث

نتایج حاصل از آزمایش‌های انجام شده و ثبت محاسبه شاخص‌های نوری کاغذهای آغشته به لیگنین‌ها را می‌توان به اختصار به شرح ذیل تفسیر و تبیین کرد:

۱. هر دو نوع لیگنین (لیگنین قلیایی باگاس و لیگنین کرافت صنوبر)، بر اثر تیمارهای گرمادهی، دچار تغییرات ساختاری اکسایشی می‌شوند به نحوی که گروه‌های رنگساز در آنها (به عنوان مثال از طریق تبدیل ساختارهای

فنولی به کینونی یا CH-OH یا C=O یا

CH_2OH به $\text{C}=\text{O}$ یا COOH) افزایش

می‌یابد. این استنباط ناشی از این واقعیت است که بر اثر گرمادهی کاغذهای آغشته به لیگنین، در صد روشنی (R) و سفیدی (W) کاغذها سیر نزولی دارد. همچنین در هر دو نوع لیگنین، در دو شاخص k/s و عدد کهنگی روند افزایش مشاهده می‌شود.

۲. با انجام واکنش‌های کاهش‌ی با استفاده از بوروهیدرید سدیم (NaBH_4) و هیدروسولفیت سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) روی هر دو نوع لیگنین و اجرای تیمارهای گرمادهی، اگرچه روند کاهش درصد روشنی و سفیدی و نیز افزایش ضریب‌های k/s و عدد کهنگی همچنان مشاهده می‌شود، اما به دلیل کاهش گروه‌های رنگساز در ساختار شیمیایی لیگنین‌ها، تیمارهای گرمادهی، تا اثر مخرب کمتری بر لیگنین دارد. این تا اثر کاملاً ملموس و قابل توجه است.

۳. با انجام واکنش متیل‌دار کردن (یعنی حذف بخش عمده‌ای از گروه‌های هیدروکسیل فنولی) و در نتیجه تضعیف امکان تشکیل ساختارهای رنگین کینونی که حاصل اکسایش بر اثر تیمارهای حرارتی هستند، در مورد هر دو نوع

لیگنین (لیگنین سودای باگاس و لیگنین کرافت صنوبر)، ثبات در درصد روشنی و سایر شاخص‌های نوری مرتبط به صورت کاملاً ملموسی قابل مشاهده است.

۴. در هر دو نوع لیگنین، از نظر قدرت یا وسعت وقوع واکنش‌های کاهش‌ی، کارایی یا گریندگی بوروهیدرید سدیم در مقایسه با هیدروسولفیت سدیم بیشتر است. به بیان دیگر، این واکنشگر، به میزان بیشتری سبب افزایش درصد روشنی و سفیدی کاغذهای آغشته به لیگنین و در نتیجه کاهش بیشتر در ضریب‌های k/s و عدد کهنگی می‌شود. این کاهش، در طی تیمارهای گرمادهی کاغذهای لیگنین‌دار که سبب اکسایش (تخریب) لیگنین می‌شوند نیز ادامه می‌یابد. توضیح بیشتر در مورد علت یا علل این مشاهدات، نیاز به تحقیق بیشتر، از قبیل بازیابی لیگنین از کاغذهای گرمادهی شده و انجام آزمایش‌های طیف‌سنجی و کروماتوگرافی (به‌ویژه GPC) روی لیگنین‌های بازیابی شده دارد.

۵. گستره تغییرات مشاهده شده در کلیه شاخص‌های نوری لیگنین سودای باگاس (غیرچوبی) بیشتر از لیگنین کرافت صنوبر (پهن‌برگ) است. شاید این مشاهدات را بتوان به شرایط حاکم بر پخت کرافت (نقش کاهندگی یون هیدروسولفید، SH^- ، در کاهش گروه‌های رنگساز در لیگنین موجود در مایع سیاه فرایند کرافت) نسبت داد، در حالی که این یون در فرایند پخت سودای باگاس حضور ندارد. اما اظهار نظر دقیق‌تر در این زمینه، منوط به بررسی‌های بیشتر می‌باشد.

همچنین، عددهای کهنگی محاسبه شده نیز نشان دهنده مقاومت بیشتر لیگنین کرافت صنوبر در برابر واکنش‌های تخریبی اکسایشی و تشکیل مجدد گروه‌های رنگساز در لیگنین است.

- تابعی، ا.، میرشکرایی، س.ا.، طلائی‌پور، م.، خادمی اسلام، ح. و حمصی، س.ا.، ۱۳۸۶، بررسی رفتار نوری لیگنین کرافت و دیوکسان و شکل استیل‌دار شده‌ی آنها در گونه‌ی صنوبر، مجله علوم کشاورزی، سال سیزدهم، ویژه نامه شماره (۳) : ۷۷۷-۷۹۵.

- Tschirner, U., and Dence. C.W., 1988, Attempts to photostabilize Norway spruce TMP by Chemical Modification, Papyri ja Puu- Paper and Timber 4 :338-346.

- Francis, R., C., Dence. W., Alexander T. C., December 1991, Photostabilization of Thermomechanical Pulps by Alkylation and Borohydride Reduction, Tappi Journal : 127-133.

- Heinter C., St. John Manely R., Ahavzi, B. and Wang J., 2001, The Effect of Acetylation on the Photodegradation of Milled Wood Lignin, Journal of Pulp and Paper Science, pp. Vol.27, No.10 : 325-329.

- Schmidt J.A. and Heitner C., 1997, Thermal Yellowing of Lignin- containing Pulps: Acceleration by Ascorbic Acid, Journal of Pulp and Paper Science, pp.Vol.23, No.11 : 532-538.

- Beaton. C. R. and Argyropoulos, D.S., 2001, Photostabilizing Milled Wood Lignin with Benzotriazoles and Hindered Nitroxide, Photochemistry and Photobiology, 73(6) : 605-610.

- Azadfallah, M. Mirshokraie, S. A., Jahan Latibari, A., Parsapajouh, D., 2008, Analysis of Photodegraded Lignin on Cellulose matrix by means of FT-IR spectroscopy and High pressure Size Exclusion Chromatography, Iranian Polymer Journal, 17(1) : 73-80.

- Tran, A.V. 2002, Thermal Yellowing of Hardwood Kraft pulp Bleached with a Chlorine Dioxide Based Sequence, Journal of Pulp and Paper Science, Vol.28, No.4 : 115-121.

- Frosskahl I, 1994, Towards an understanding of the Photoyellowing of pulps and papers, Trends in Photochemistry and Photobiology, (3) : 503-518.

- Agrawal, U. P. 1998, Assignment of the Photoyellowing- Related 1675 cm^{-1} Raman/ IR Band to p-Quinones and its Implications to the mechanism of color Reversion in Mechanical pulps, Journal of Wood Chemistry and Technology, 18(4) : 381- 402.

- Jaaskelainen, A-Stiina, Saariaho, A-Maija, 2006, Application of UV-Vis and Resonance Raman Spectroscopy to Study of Bleaching and Photoyellowing of Thermomechanical Pulps, Holz forschung, Vol.60 : 231-238.

۶. از نظر افزایش مقاومت لیگنین‌های احیا شده در برابر اکسایش گرمایی، یعنی برگشت روشنی^۱ نیز به نظر می‌رسد عملکرد بوروهیدرید سدیم بهتر است. به بیان دیگر، در مقایسه با بوروهیدرید سدیم، افزایش عدد کهنگی کاغذهای آغشته به لیگنین احیا شده با هیدروسولفیت سدیم، روند افزایشی بیشتر دارد. توضیح و تبیین این مشاهدات نیز نیاز به مطالعه ساختار شیمیایی لیگنین‌های کاهش یافته (یعنی BB, BD, PB و PD)، و نیز لیگنین‌های متیل‌دار شده پیش و پس از انجام تخریب‌های اکسایشی گرمایی، با استفاده از فنون اسپکتروسکوپی دارد. این موضوع، در مراحل بعدی این طرح پژوهشی مورد توجه قرار خواهد گرفت.

سپاسگزاری

این طرح پژوهشی با حمایت‌های مالی دانشگاه پیام نور در قالب تصویب تقاضای فرصت مطالعاتی و نیز با استفاده از امکانات علمی و آزمایشگاهی بخش خمیر و کاغذ (PPT) انستیتو تکنولوژی آسیا (AIT) انجام شده است. بدینوسیله مراتب تقدیر و تشکر خود را از این دو دانشگاه اعلام می‌دارم.

همچنین، در دانشگاه AIT، از حمایت‌های علمی و معنوی استاد محترم جناب آقای دکتر موسی محمدنژاد برخوردار بودم که مراتب تشکر و سپاس خود را از ایشان اعلام می‌دارم.

منابع مورد استفاده

- عبدالخانی، ع. و میرشکرایی، س.ا.، ۱۳۸۴، بهبود ویژگی‌های نوری خمیر سوادی باگاس با استفاده از رنگبری تکمیلی به وسیله هیدروسولفیت سدیم، مجله منابع طبیعی ایران، ۵۸(۱) : ۱۸۱-۱۷۳.

پیوست ۱

جدول ۱- شاخص‌های نوری کاغذ آغشته به لیگنین باگاس و شکل‌های احیا شده و متیل دار شده آن

PC×۱۰۰ (عدد کهنگی)	W (سفیدی)	k/s×۱۰۰۰	R (درصد روشنی)	مدت گرمادهی (ساعت)	نوع لیگنین
۰/۰	۵۵/۰۲	۱۱/۱۰	۷۷/۹۰	۰	
۱/۳	۵۱/۵۹	۱۱/۲۳	۷۶/۹۵	۶	
۴/۹	۵۰/۰۷	۱۱/۵۹	۷۶/۴۲	۱۲	B
۱۰/۷	۴۷/۲۱	۱۲/۱۷	۷۵/۴۹	۱۸	
۱۵/۳	۴۶/۱۲	۱۲/۶۳	۷۵/۰۷	۲۴	
۲۱/۲	۴۳/۵۳	۱۳/۲۲	۷۴/۲۰	۳۰	
۰/۰	۷۴/۷۲	۵/۸۶	۸۵/۵۱	۰	
۲/۷	۶۹/۳۲	۶/۱۳	۸۳/۹۸	۶	
۸/۱	۶۶/۰۴	۶/۶۷	۸۲/۶۹	۱۲	
۱۰/۶	۶۵/۵۱	۶/۹۲	۸۲/۴۸	۱۸	BB
۱۱/۵	۶۳/۹۵	۷/۰۱	۸۱/۹۴	۲۴	
۱۶/۱	۶۰/۷۷	۷/۴۷	۸۰/۶۹	۳۰	
۰/۰	۶۲/۹۷	۸/۰۱	۸۱/۲۰	۰	
۳/۶	۶۰/۹۰	۸/۳۷	۸۰/۵۷	۶	
۱۹/۱	۵۲/۹۱	۹/۹۲	۷۷/۸۲	۱۲	
۲۶/۶	۵۰/۷۵	۱۰/۶۷	۷۶/۹۲	۱۸	BD
۳۰/۷	۵۰/۴۱	۱۱/۰۸	۷۶/۷۰	۲۴	
۳۴/۷	۵۰/۱۳	۱۱/۴۸	۷۵/۸۲	۳۰	
۰	۷۶/۷۳	۳/۹۷	۸۷/۲۶	۰	
۴/۸	۷۴/۰۳	۴/۴۵	۸۶/۲۱	۶	
۱۲/۳	۷۲/۸۹	۵/۲۰	۸۵/۷۷	۱۲	
۱۲/۶	۷۱/۸۰	۵/۲۳	۸۴/۹۶	۱۸	BM
۱۲/۲	۷۱/۰۹	۵/۱۹	۸۴/۴۷	۲۴	
۱۲/۰	۷۱/۰۵	۵/۱۷	۸۴/۱۲	۳۰	
۰/۰	۸۴/۶۸	۳/۸۹	۸۹/۵۹	۰	
۰/۰	۸۴/۱۹	۳/۲۸	۸۹/۹۸	۶	
۰/۰	۸۲/۹۵	۳/۳۷	۸۹/۵۳	۱۲	
۰/۰	۸۱/۸۴	۳/۵۴	۸۸/۹۷	۱۸	Blank
۰/۰	۸۱/۴۲	۳/۴۷	۸۸/۸۹	۲۴	
۰/۰	۷۹/۶۰	۳/۶۴	۸۸/۲۷	۳۰	

جدول ۲- شاخص‌های نوری کاغذ آغشته به لیگنین صنوبر و شکل‌های احیا شده و متیل‌دار شده آن

PC × ۱۰۰ (عدد کهنگی)	W (سفیدی)	k/s × ۱۰۰۰	R (درصد روشنی)	مدت گرمادهی (ساعت)	نوع لیگنین
۰/۰	۶۱/۰۸	۱۱/۹۸	۷۹/۲۶	۰	P
۱۴/۵	۵۷/۲۴	۱۳/۴۳	۷۷/۴۷	۶	
۲۱/۵	۵۳/۱۰	۱۴/۱۳	۷۶/۲۲	۱۲	
۲۷/۲	۵۲/۰۷	۱۴/۷۰	۷۵/۷۴	۱۸	
۳۷/۸	۵۰/۱۵	۱۵/۷۶	۷۴/۹۷	۲۴	
۴۸/۲	۴۷/۴۵	۱۶/۸۰	۷۴/۱۳	۳۲	
۰/۰	۷۱/۲۸	۶/۵۸	۸۴/۱۴	۰	PB
۱۱/۲	۶۳/۹۴	۷/۷۰	۸۱/۶۶	۶	
۲۲/۳	۶۰/۲۹	۸/۸۱	۸۰/۲۳	۱۲	
۲۹/۱	۵۸/۲۰	۹/۴۹	۷۹/۲۹	۱۸	
۳۴/۹	۵۶/۳۹	۱۰/۰۷	۷۸/۵۳	۲۴	
۴۵/۰	۵۳/۴۶	۱۱/۰۸	۷۷/۵۰	۳۲	
۰/۰	۶۲/۵۰	۹/۷۵	۸۰/۴۱	۰	PD
۱۴/۱	۵۵/۸۷	۱۱/۱۶	۷۸/۱۴	۶	
۱۷/۹	۵۴/۷۶	۱۱/۵۴	۷۷/۹۹	۱۲	
۲۴/۲	۵۳/۳۸	۱۲/۱۷	۷۷/۰۱	۱۸	
۲۹/۶	۵۰/۵۴	۱۲/۷۱	۷۶/۰۳	۲۴	
۴۳/۸	۴۶/۶۹	۱۴/۱۳	۷۴/۶۲	۳۲	
۰	۷۴/۵۵	۴/۳۳	۸۶/۵۵	۰	PM
۶/۱	۷۲/۰۷	۴/۹۴	۸۵/۴۶	۶	
۶/۸	۶۹/۵۴	۵/۰۱	۸۴/۴۰	۱۲	
۵/۲	۶۹/۸۰	۴/۸۵	۸۴/۵۴	۱۸	
۵/۴	۶۹/۴۷	۴/۸۷	۸۴/۶۸	۲۴	
۶/۰	۶۹/۲۹	۴/۹۳	۸۴/۲۵	۳۲	
۰/۰	۸۴/۶۸	۳/۸۹	۸۹/۵۹	۰	Blank
۰/۰	۸۴/۱۹	۳/۲۸	۸۹/۹۸	۶	
۰/۰	۸۲/۹۵	۳/۳۷	۸۹/۵۳	۱۲	
۰/۰	۸۱/۸۴	۳/۵۴	۸۸/۹۷	۱۸	
۰/۰	۸۱/۴۲	۳/۴۷	۸۸/۸۹	۲۴	
۰/۰	۷۹/۶۰	۳/۶۴	۸۸/۲۷	۳۲	

Investigating the effect of structural changes of alkali lignins caused by reduction and methylation reaction on the optical characteristics of lignin-containing papers

Mirshokraie, S. A.*

*-Professor, Chemistry Department, Payame Noor University, Tehran, mirshokr@pnu.ac.ir

Received: Oct., 2009

Accepted: dec., 2010

Abstract

In this study, changes in optical behavior of poplar Kraft lignin and bagasse Soda lignin, before and after reducing with sodium borohydride and sodium hydrosulfite (dithionite) and also after methylation using dimethyl sulfate, was monitored by measuring optical indices (brightness, k/s, whiteness and Post-Color numbers) of impregnated papers following accelerated thermal aging. The structural changes in lignins caused by reductive reactions, were mostly verified by using absorbance changes (UV-Vis spectrometry) and FI-IR spectroscopy. It was observed that, regarding elimination of chromophoric carbonyl and quinone groups, sodium borohydride showed better and more sustainable performance than sodium hydrosulfite. Therefore, it could be inferred that to improve the brightness of lignin-containing papers and persistence of this brightness, sodium borohydride could exhibit more efficiency and higher applicability.

Keywords: poplar Kraft lignin, bagasse Soda lignin, lignin-containing papers, sodium borohydride, sodium hydrosulfite, methylation reactions, optical indices.