

تهیه وانیلین از مایع پخت کرافت گونه کاج آلدریکا

سپیده مقصودلوراد^{۱*}، علیرضا شاکری^۲

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد فیتو شیمی دانشگاه گلستان گرگان،

^۲ دانشیار دانشکده شیمی پردیس علوم، دانشگاه تهران

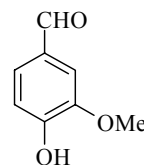
چکیده

در این تحقیق برای تهیه وانیلین از محصول جانبی کارخانه های تهیه کاغذ، در آغاز لیگنین از مایع پخت کرافت گونه سوزنی برگ کاج الداریکا به دست آمد. ویژگی های آن با طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) مورد بررسی قرار گرفت. مقدار لیگنین رسوب داده شده، ۲۷٪ وزنی بر پایه وزن خشک چوب بود. سپس وانیل به روش اکسیداسیون لیگنین، تحت فشار اکسیژن تهیه شد. وانیل به دست آمده بعد از خالص سازی با دو روش طیفسنجی مادون قرمز (FT-IR) و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) شناسایی و میزان آن تعیین شد. مقدار وانیل به دست آمده ۴/۲٪ وزنی بر پایه وزن خشک لیگنین بود.

واژگان کلیدی: لیگنین، وانیلین، کاج الدریکا، طیفسنجی مادون قرمز، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا.

مقدمه

وانیلین (۴- هیدروکسی ۳-متوکسی بنزالدهید)، بلورهای سوزنی بی‌رنگ با دمای ذوب ۸۲ درجه سلسیوس، دمای جوش ۱۷۰ درجه سلسیوس و وزن مولکولی ۱۵۲/۱۵ می‌باشد (شکل ۱).



شکل ۱- ساختار وانیلین [۳].

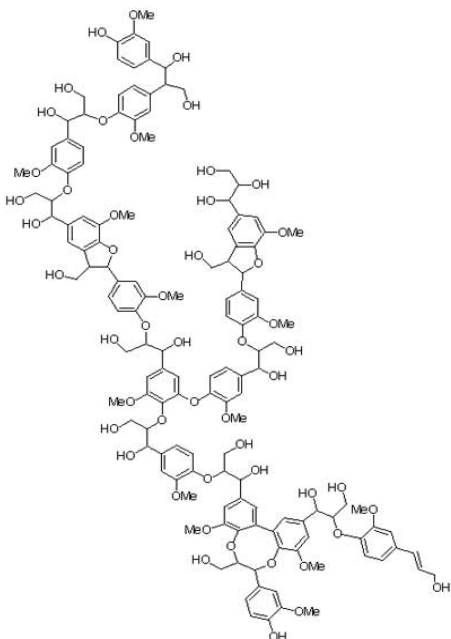
وانیلین یکی از مهم‌ترین مواد طعم‌دهنده و معطر است و مقادیر زیادی از آن در تولید مواد غذایی، فرآورده‌های بهداشتی و داروها به‌کار می‌رود. ۴۰ درصد وانیلین در ترکیب و ساخت داروهای مانند متیل دوپا، L دوپا و تری متیل پریم مصرف می‌شود [۱].

بهترین منبع شناخته شده وانیلین، گیاه وانیلا پلانی فولیا از خانواده ارکیده است. از آن‌جا که افزایش و زراعت گیاه وانیل به سختی صورت می‌گیرد و میزان تولید وانیل طبیعی بسیار کم و در حدود ۰/۲٪ نیاز بازار می‌باشد، بنابراین وانیل طبیعی گران می‌باشد. همچنین ۲۰-۱۰ درصد وانیلین به طور مصنوعی تهیه شده، که بیشتر آن به‌طور صنعتی از لیگنین تهیه می‌شود [۲].

پس از سلولز، لیگنین فراوان‌ترین ترکیب در ساختار گیاهان آلی چوبی است. چوب خشک دارای حدود ۲۵٪ لیگنین است که در ساختار دیواره سلولی قرار گرفته است. لیگنین به‌عنوان یک چسباننده دیواره سلولی عمل می‌کند و الیاف سلولی دارای ماده‌ی زمینه را برای استحکام ساختار چوب به هم متصل می‌نماید. لیگنین یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای موجود در طبیعت است (شکل ۲)

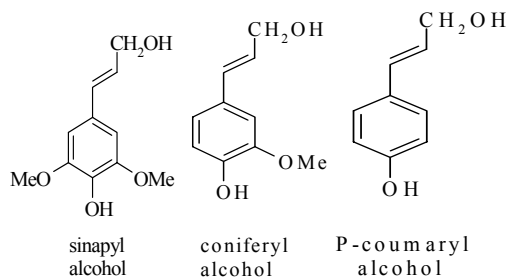
[۳ و ۴]. یکی از منابع مهم لیگنین، مایع سیاه موجود در کارخانه‌های کاغذسازی است که با توجه به حجم بالای آن، بازیافت آن، هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست محیطی اهمیت زیادی دارد. مایع سیاه به‌عنوان یک ماده فرعی کارخانه‌های کاغذسازی دارای لیگنین زیادی می‌باشد، که بیشتر آن‌ها به مصرف سوخت می‌رسد و تنها ۲٪ از آن به کاربرد دیگر می‌رسد [۵ و ۶]. در مقایسه با لیگنین طبیعی، به طور معمول لیگنین کرافت شمار

بیشتری گروه‌های هیدروکسیل فنولی و گروه‌های کربونیل دارد.



شکل ۲- ساختار لیگنین [۳].

در این لیگنین به جای پیوندهای دوگانه از نوع کونیفیریل الکل، که بر اثر پخت به طور کامل از بین می‌روند، پیوندهای دوگانه جدیدی از نوع استیرنی و استیلنی پدیدار می‌شود. ساختار لیگنین کرافت بسیار پیچیده است و بسته به گونه چوب و شرایط پخت تغییر می‌کند. از سوی دیگر ساختار لیگنین موجود در مایع سیاه که در فرآیند پخت از دیواره الیاف خارج می‌شود، به شدت به نوع فرآیند مورد استفاده برای لیگنین زدایی بستگی دارد [۳ و ۷]. سه منومر اصلی لیگنین، کونیفیریل الکل، ایزواوژنول و سیرنجیل الکل می‌باشد که کونیفیریل الکل منومر اصلی برای تشکیل وانیلین از لیگنین می‌باشد (شکل ۳).



شکل ۳- منومرهای سازنده لیگنین [۳].

میزان تعیین شده از سولفیدسدیم، سود و آب مقطر پس از حل شدن، به خرده چوب‌ها در محفظه دایجستر اضافه شد. سپس محفظه دیگ پخت درون آن ۱۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت و نیم قرار گرفت. پس از سپری شدن این زمان و انجام پخت، مایع قهوه‌ای رنگ از لیاف جدا شد و در ظرفی جداگانه در شرایط تاریکی و در یخچال نگهداری شد.

استخراج لیگنین

لیگنین کرافت، با اسیدی کردن مایع پخت سیاه، با استفاده از اسید سولفوریک ۲ نرمال تا $\text{pH}=1/5$ اسیدی و جداسازی شد. به کمک قیف بوخنر و در شرایط خلا رسوب به دست آمده، صاف و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس لیگنین در آن ۶۰ درجه سلسیوس خشک شد و طیف FT-IR آن با طیف استاندارد لیگنین مقایسه شد.

تهیه وانیلین با روش اکسایش لیگنین با اکسیژن در راکتور غیر پیوسته

مقدار ۳۰ گرم لیگنین کرافت سوزنی برگ (بر پایه وزن خشک) به همراه ۴۰ گرم سود و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر درون بشر به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد تا لیگنین در آب به صورت محلول همگن شد. سپس محتوی بشر به محفظه دیگ پخت انتقال داده شد. در آغاز تزریق نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه، برای خارج کردن هوا و دیگر مواد موجود در سطح مایع درون راکتور انجام شد و پس از آن به مدت چند دقیقه تزریق اکسیژن انجام گرفت، تا فشار مخزن به ۶/۵ bar رسید، شیر ورودی اکسیژن بسته شد و محفظه دایجستر به مدت ۲ ساعت درون حمام آب ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. در این مدت هر ده دقیقه یک بار محفظه تکان داده شد. وانیل تهیه شده به کمک دستگاه طیف سنجی FT-IR و HPLC شناسایی شد [۹ و ۱۱].

طیف سنجی تبدیل فوریه-مادون قرمز (FT-IR)

مقدار کمی از نمونه خشک شده، آسیاب و از یک الک ۴۰ mesh عبور داده شد. سپس قرص‌های کوچکی از نمونه و KBr تهیه شد و با استفاده از طیف‌سنج PerkinElmer Spectrometer Spectrum RXI با نشان‌دهنده تری گلیسرین سولفات (DTGS) که طول موجی بین $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ را نمایش می‌دهد در

وانیلین از لیگنین راش و نراد توسط آزادبخت و همکاران (۱۳۸۲) تهیه شد که در آن، از اکسایش لیگنین با نیترو-بنزن وانیلین تهیه شد و بازده آن ۰/۲۹٪ بود [۸]. تهیه وانیلین از اکسایش لیگنین با اکسیژن در یک راکتور غیر پیوسته توسط جوژه و همکاران (۲۰۱۰) انجام گرفت. نتایج نشان داد که وانیل به دست آمده از اکسایش لیگنین از چوب درخت سوزنی‌برگ با وزن مولکولی پایین، بیشتر از وانیل به دست آمده از لیگنین با وزن مولکولی بالا می‌باشد. هم‌چنین کنترل pH در سامانه بسیار مهم می‌باشد، به طوری که در pH کمتر، وانیل کمتری به دست می‌آید [۹]. در این تحقیق، برای تهیه وانیلین به روش اکسایش لیگنین بدون استفاده از ماده سمی نیتروبنزن، از شرایط اکسایش با اکسیژن با بازده بیشتر تولید وانیلین، از لیگنین استخراجی از مایع پخت کرافت کاج الداریکا استفاده شد. ماده وانیل به دست آمده با روش‌های رنگ‌نگاری و طیف سنجی جدا و شناسایی شد.

مواد و روش‌ها

مواد شامل: هیدروکسیدسدیم (سود) و سولفیدسدیم و اسیدسولفوریک با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک و آب و متانول HPLC شرکت Chem Lab. دستگاه دایجستر شرکت PTI اتریش و لوازم معمولی آزمایشگاهی.

تهیه خرده چوب (چیپس)

نمونه برداری از درختان کاج الداریکای موجود در جنگل-های شصت کلاته واقع در ۵ کیلومتری غرب شهرستان گرگان انجام شد. چوبی به طول ۸۰ سانتی‌متر از تنه جدا شد و با روش دستی، با مغار و چکش چیپس تهیه شد. طول چیپس‌ها حدود ۲۰ میلی‌متر در جهت ساختار لیفی و ضخامت آن‌ها حدود ۵-۲ میلی‌متر بود.

آماده کردن مایع پخت

مایع پخت کرافت شامل هیدروکسیدسدیم و سولفیدسدیم می‌باشد. مواد شیمیایی مایع پخت بر پایه اکسیدسدیم محاسبه شد. در این پخت، مایع پخت به وزن خشک خرده چوب ۶ به ۱ استفاده شد ($L/W=6/1$). مقدار مصرف خرده چوب برای هر مرحله پخت ۶۰ گرم بر پایه وزن خشک خرده چوب در نظر گرفته شد. برای پخت کرافت قلیابیت فعال (AA) ۲۵٪، سولفیدیت (SUL) ۳۰٪ و دما ۱۷۰ درجه سلسیوس گزینش شد [۱۰].

سوزنی برگ بودن گونه مورد تحقیق نسبت داد، زیرا میزان لیگنین سوزنی‌برگان از لیگنین پهن‌برگان بیشتر می‌باشد [۴]. برای شناسایی لیگنین، طیف FT-IR نمونه مورد نظر با طیف لیگنین استاندارد مقایسه شد [۱۳] همان‌طوری که در شکل ۴ مشخص می‌باشد؛ پیک متوسط $1035-1385 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-O و پیک به نسبت قوی $1512-1595 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-C آروماتیک $3045-3100 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک است. ارتعاش کششی OH به صورت پیک پهن و قوی در ناحیه $1710-3435 \text{ cm}^{-1}$ و گروه کربونیل در ناحیه 1690 ظاهر شده است [۱۴]. لیگنین، پلیمری طبیعی است که از واحدهای فنیل پروپان تشکیل شده است. در اثر فرآیند اکسایش، ماکرو مولکول لیگنین دچار تخریب اکسایشی شده و به فرآورده‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شود، که یکی از این فرآورده‌ها وانیل می‌باشد. به نظر می‌رسد که وانیل در اثر قطع پیوند α کربن-کربن از واحدهای فنیل پروپان همراه با اکسایش ایجاد شده، که منجر به تشکیل عامل آلدیدی بر روی حلقه بنزن می‌شود.

قدرت جداسازی طیفی 4 cm^{-1} و 24 scan/min مورد بررسی قرار گرفت.

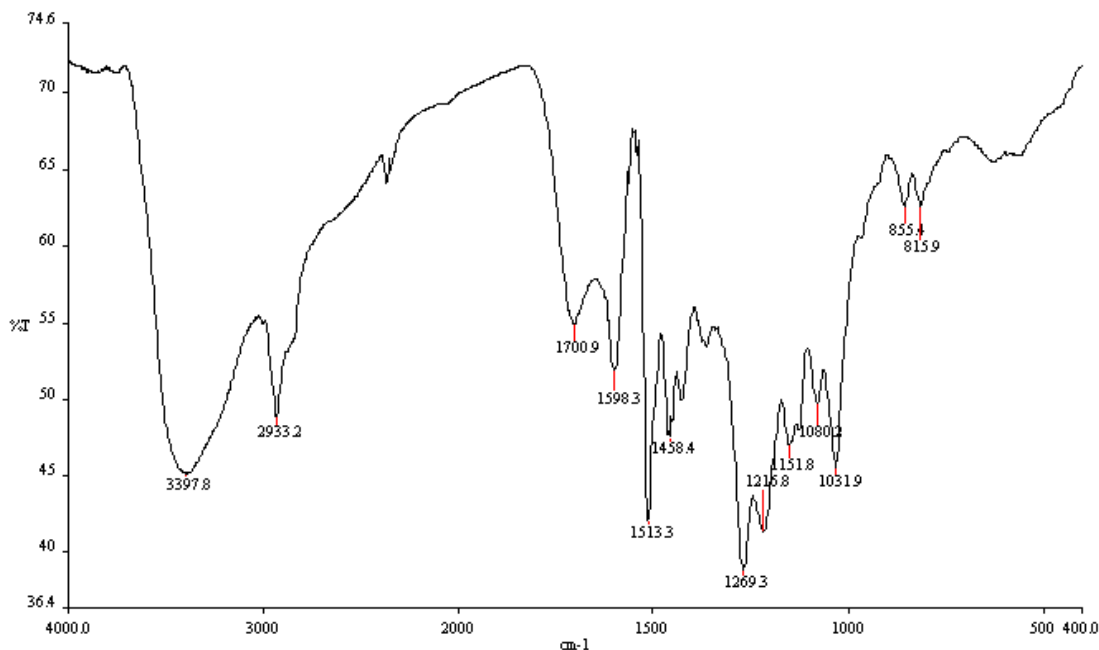
دستگاه رنگ‌نگاری با کارکرد عالی (HPLC)

شناسایی وانیلین و تعیین میزان آن توسط دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا مدل KNAUER آلمان به کمک فاز متحرک $50:50$ متانول:آب و سرعت جریان 1 ml/min در دمای اتاق انجام شد، که ستون آن از نوع Lichrospher 100 (RP-8. 250-4, $5\mu\text{m}$) C18 دکتور UV-Vis می‌باشد. در آغاز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج (S2000 UV/VIS) طول موج بیشینه وانیلین استاندارد 280 nm^{-1} بدست آمد.

نتایج و بحث

میزان لیگنین کرافت تولید شده از مایع پخت

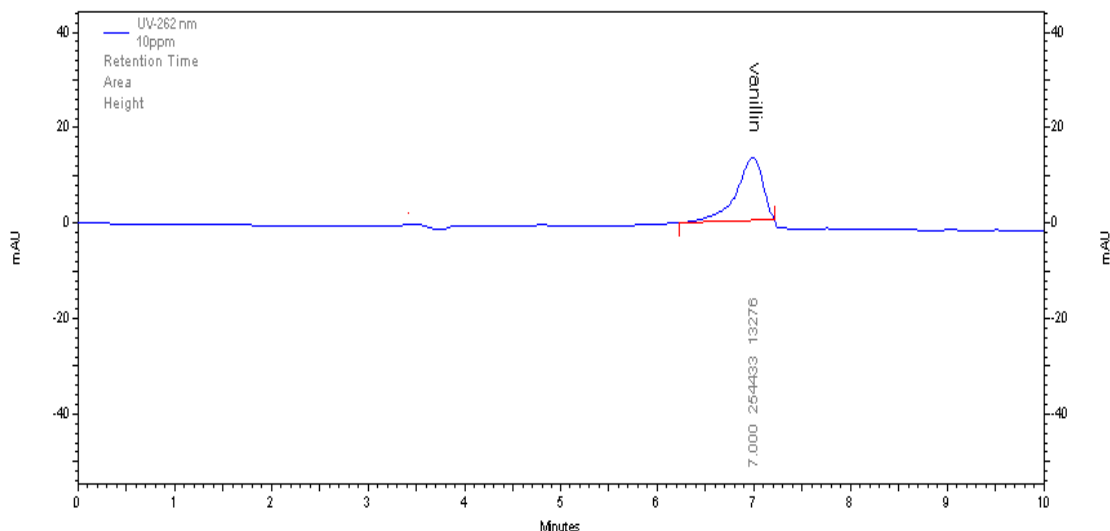
در این تحقیق، مقدار لیگنین به‌دست آمده به روش پخت کرافت از درخت کاج الداریکا 27% وزنی بر پایه وزن خشک چوب بود که با نتایج به‌دست آمده از والبرگ و همکاران (۲۰۰۶) همخوانی داشت [۱۲]. در ضمن صادقی‌فر (۱۳۸۲) میزان لیگنین به دست آمده از چوب صنوبر را 19% به‌دست آورد که بیشتر بودن میزان لیگنین به‌دست آمده در این تحقیق را می‌توان به دلیل



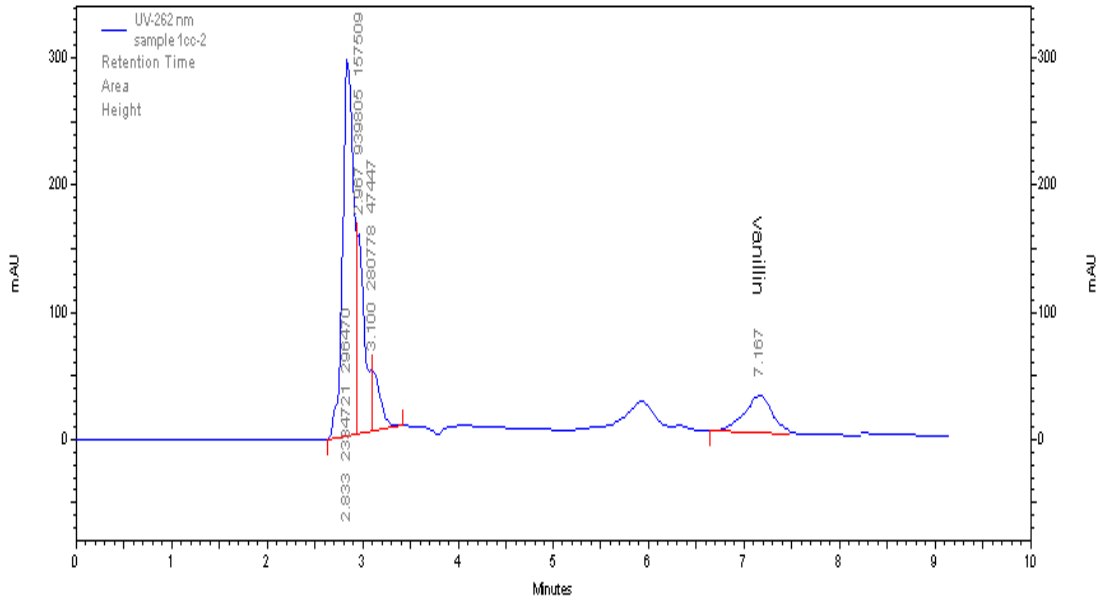
شکل ۴- طیف FT-IR لیگنین کرافت

آمده با توجه به شرایط این تحقیق که دیگ پخت در حمام آب ۱۰۰ درجه سلسیوس، بدون چرخش خودکار قرار گرفت و همچنین فشار اکسیژن تنها به مقدار ۶/۵bar رسید ۴/۲٪ وزنی بر پایه وزن خشک لیگنین بود که این میزان از وانیلی که جوزه و همکاران (۲۰۱۰) از دو گونه سوزنی برگ تهیه کرده بودند (مقدار ۷/۵٪) کمتر بود، که این تفاوت را می‌توان به گونه درخت و شرایط دایجستر (فشار ۱۰ bar، دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس و دور ۱۱۰۰ rpm) نسبت داد. به نظر می‌رسد سامانه گرمایی با دمای بهتر (استفاده از حمام روغن) و میزان فشار گاز اکسیژن رآکتور عامل این میزان اختلاف باشد [۹]. ساختار شیمیایی وانیل به دست آمده با روش طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، وجود گروه متوکسی در ناحیه $1385-1035\text{ cm}^{-1}$ ، گروه هیدروکسی در 3388 cm^{-1} و گروه آروماتیک در 3100 cm^{-1} و 1634 cm^{-1} به‌خوبی وجود وانیلین در نمونه به دست آمده را نشان می‌دهد.

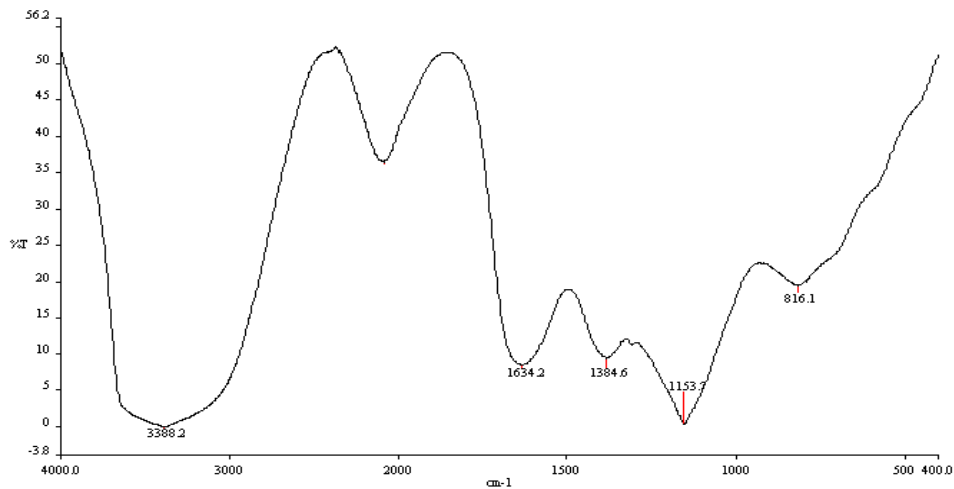
از آنجایی که ساختار وانیل به ساختار منومر سازنده لیگنین، کونفیریل الکل، نزدیک می‌باشد و از میزان این واحد سازنده لیگنین در سوزنی‌برگان بیشتر از پهن‌برگان می‌باشد، لذا از کاج الدریکا جهت تهیه وانیل استفاده شد. برای شناسایی و تعیین میزان وانیلین از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) استفاده شد و همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، وانیل استاندارد در محدوده ۷-۸ دقیقه ظاهر شد و پس از تزریق، نمونه مورد نظر در محدوده یاد شده یعنی زمان بازداری ۷/۶۷ استاندارد وانیلین و نمونه مورد نظر با محاسبه میانگین سطح زیر پیک نمونه، میزان وانیلین موجود در نمونه ۴/۲٪ بر پایه وزن خشک لیگنین به‌دست آمد. میزان وانیل به‌دست آمده در این تحقیق با روش اکسایش با اکسیژن تحت دما و فشار، از میزان وانیل ۰/۲۹٪ تهیه شده توسط آزاد بخت و همکاران (۱۳۸۲) بیشتر بود که این اختلاف می‌تواند ناشی از نوع اکسید کننده، ساختار لیگنین و گونه درخت باشد [۸]. میزان وانیل به‌دست



شکل ۵- طیف HPLC محلول استاندارد وانیلین



شکل ۶- طیف HPLC نمونه تهیه شده با اکسیژن



شکل ۷- طیف FTIR نمونه لیگنین اکسید شده با اکسیژن

نتیجه گیری

لیگنین به روش پخت کرافت از کاج الداریکا با بازده ۲۷٪ وزنی بر پایه وزن خشک چوب به دست آمد که ساختار شیمیایی آن با روش طیف‌سنجی مادون قرمز مورد تایید قرار گرفت. وانیلین به روش اکسایش با اکسیژن تهیه و به روش طیف‌سنجی مادون قرمز و کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا شناسایی و تعیین مقدار کمی شد که میزان وانیل با این روش ۴/۲٪ بر پایه وزن خشک لیگنین به دست آمد که این مقدار، بیشتر از مقادیر وانیلین به دست آمده به روش اکسایش شیمیایی لیگنین می‌باشد. پیشنهاد می‌شود که وانیل از دیگر گونه‌های سوزنی‌برگان تهیه شود و همچنین از لیگنین دور ریز کارخانه های چوب و کاغذ نیز برای تهیه وانیل استفاده کرد و به مقایسه وانیل تهیه شده از لیگنین کرافت و لیگنوسولفونات پرداخت.

مراجع

- [1] Othmer K. 1999. Concise encyclopedia of chemical technology, 4nd ed. John wiley & sons, New York, 12120p.
- [2] Tanaka J. 1953. Degradation of lignin, 11. Lignin, Mokuzai Gakkaishi: 1958, 4:34-37, Chem. Abs. 23: 11410.
- [3] Mirshokraie, S.A. 1981. Wood chemistry; Fundamental and Applications, Sjostrom E. 2nd ed., Academic Press, (NY): 285 pages. (Translated In Persian)
- [4] Sadeghifar, H., Mirshokraie, S.A., 1382. Investigation of poplar lignin determination of characteristics by H-NMR, Journal of Agricultural Sciences: 71-82. (In Persian)
- [5] Lu, Z., Wu Q., and Mc Nabb S., 2000: Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. Wood and Fiber Science 32 (1): 88-104.
- [6] Ann-Sofi J., Anna-Karin N., and Ola W., 2008. Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultrafiltration and nanofiltration, Chemical Engineering Research and Design 86: 1271-1280.
- [7] Lin Y.S. and Dence C.V. 1992. Methods in lignin chemistry Springer-Verlag Berlin, New York: 578p.
- [8] Azadbakht, M., Ebrahimzadeh, M.A. and koolaiyan, S., 2005. Extraction of lignin from wood dust and preparation of vanillin from it, Pharmaceutical Sciences, 2: 33-38.
- [9] Araujo, Jose D. P., Grande, Carlos A, Rodrigues, Alirio E. 2010. Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor, Chemical Engineering Research and Design 88: 1024-1032.
- [10] Ola W. and Ann-Soffi, J., 2006. Separation of lignin in kraft cooking liquor from a continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100 °C, Desalination 195: 187-200.
- [11] Yong-Hong, L., Zhi-Hao, S., and Pu, Z., 2004. Determination of vanillin, Eugenol, and Isoeugenol by RP-HPLC, Chromatographia 60: 709-713.
- [12] Ola, W., Marie, L., and Ann-Sofi, J., 2006. Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor, Desalination 199: 413-414.
- [13] Biljana, B., Sally, A.R., Richard S.R. and Rajai, H.A., 2007. Lignin modification in the initial phase of softwood kraft pulp delignification with polyoxometalates (POMs), Holzforschung 61: 731-736.
- [14] Azadbakht, M., Ebrahimzadeh, M.A., Koolayian, S. 2003. Preparation of Vanillin from lignin of wood dust and comparison of different extraction methods, Proceedings of third world congress on medicinal and Aromatic plants for Human welfare (WOCMAP, Thailand):pp. 3-7.
- [15] Herrmann, A. and Stockli, M., 1982. Rapid control of vanilla-containing products using high-performance liquid chromatography, J. Chrom., 246: 313-316.

Vanillin Production from kraft Liquor of *Pinus eldarica*

S. Maghsodlou Rad ^{*1}, A. Shakeri ²

¹M.Sc graduated, Department of Chemistry, Golestan University, Gorgan

² Associate Professor, School of chemistry, University College of science, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract

In this research, For Vanillin preparation from lateral product of pulping factory, first, lignin was extracted from kraft cooking liquors of softwood (*pinus eldarica*) and the FT-IR spectrum of lignin was investigated and it was compared with standard. The amount of extracted lignin was 27% based on oven dry weight of wood. Then vanillin is prepared by oxidation of lignin under pressure. Finally the vanillin concentration in product solution was analyzed with FT-IR and HPLC. The yield obtained from this work was around 4.2% (wt vanillin / wt lignin).

Keywords: Lignin, Vanillin, *pinus eldarica*, Oxidation, FT-IR, HPLC

* - corresponding author: sepide nano2004@yahoo.com