



## ارزیابی و شناسایی ساختار شیمیایی پلیمرهای اصلی سوزنی برگان و پهن برگان توسط طیف سنجی FT-IR

سید مهدی موسوی نژاد<sup>۱</sup>، محراب مدهوشی<sup>۱</sup>، محمد وکیلی<sup>۲</sup>، داود رسولی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده چوب و جنگل، گروه مهندسی چوب و کاغذ، گرگان، ایران

<sup>۲</sup>دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۲/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۵/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۶/۱۵

### چکیده

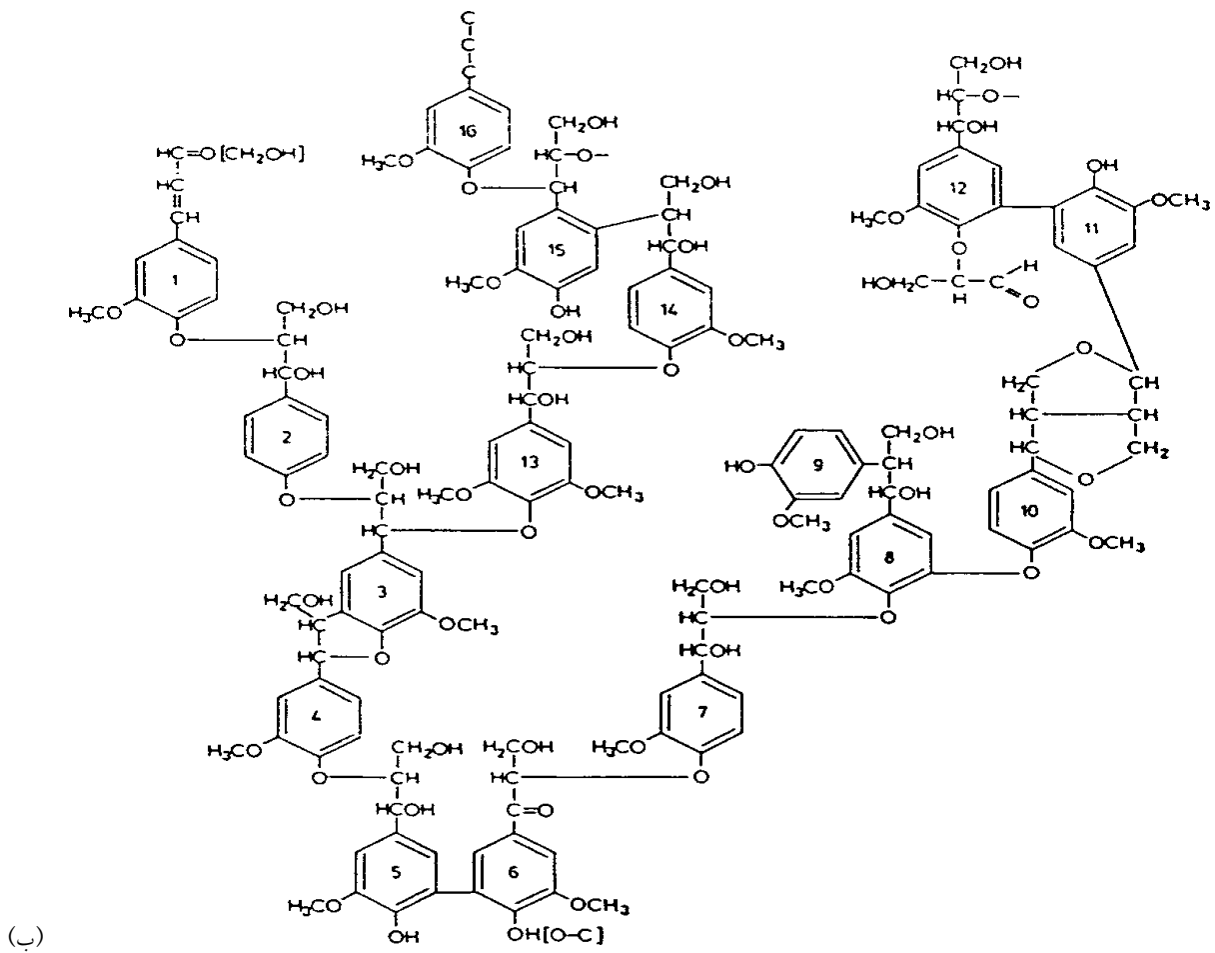
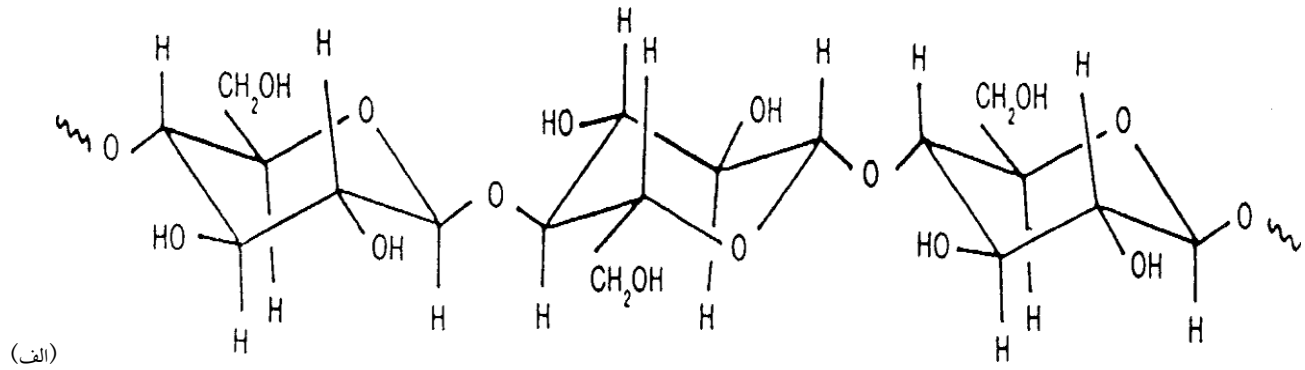
شناسایی چوب‌ها به سبب شباهت ظاهری که بین آنها وجود دارد از پیچیدگی خاصی برخوردار است. مخصوصاً زمانی که عوامل مخرب، تغییرات ظاهری در چوب ایجاد کرده باشند. روش‌های متعددی برای تشخیص گونه‌سوزنی برگ و پهن برگ وجود دارد که اغلب وقت‌گیر است. در این مطالعه پلیمرهای سازنده سوزنی برگان و پهن برگان با استفاده از طیف سنجی FT-IR مورد مقایسه قرار گرفت. گونه‌های چوبی انتخاب شده شامل یک گونه سرخدار (سوزنی برگ) و یک گونه راش (پهن برگ) بود. طیف نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Bomem MB-154 مدل FT-IR بدست آمد. طیف‌ها در محدوده طیفی  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ، قدرت تفکیکی طیفی  $2 \text{ cm}^{-1}$  و با اسکن حاصل شد. نتایج نشان دادند که وجود یا عدم وجود نوارهای محدوده  $800 \text{ cm}^{-1}$  و  $1275 \text{ cm}^{-1}$  و  $1330$  و نیز مقایسه شدت نوارهای محدوده  $1510$  و  $1730 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به عنوان وجه تمایز عمده بین این دو گونه نسبت داد. این تکنیک، غیر مخرب و آسان تر از روشهای سنتی دیگر است. این نتایج نشان داد طیف‌سنجی FT-IR می‌تواند در تشخیص و شناسایی نوع گونه چوبی به خوبی عمل کند.

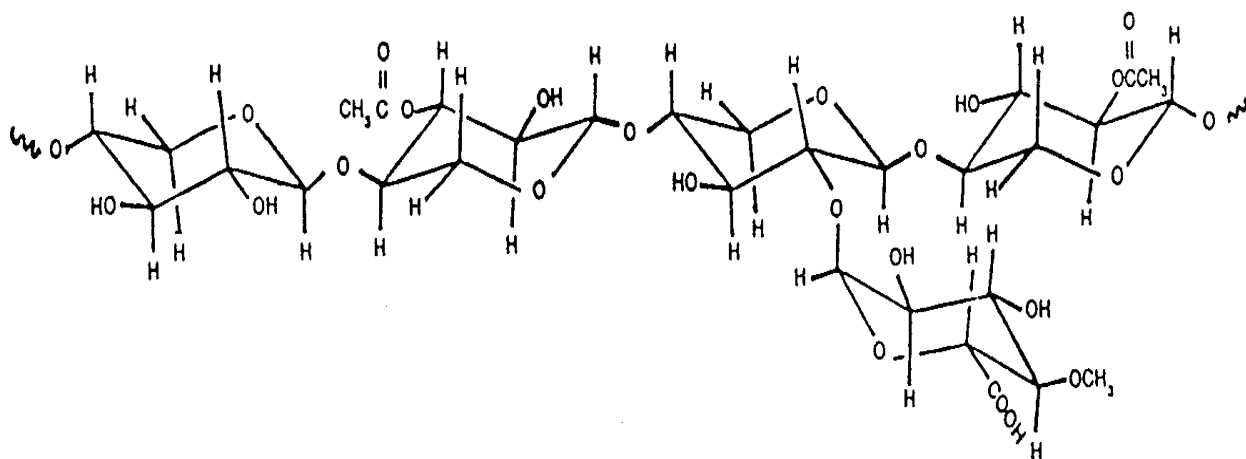
**واژه‌های کلیدی:** طیف‌سنجی FT-IR، لیگنین، سلولز، همی سلولز، سوزنی برگان، پهن برگان.

### ۱. مقدمه

چوب پلیمری طبیعی و متشکل از سلولز، همی سلولز، لیگنین و مواد استخراجی است که در شکل ۱ ساختار شیمیایی آنها نشان داده شده است. سلولز یک پلیمر خطی می‌باشد و مونومرهای سازنده آن گلوکز (با حدود ۱۰۰۰ واحد گلوکوزی) می‌باشد. در اغلب گونه‌ها در حدود ۴۰ تا ۴۵ درصد چوب خشک سلولز است که عمدتاً در دیواره ثانویه متمرکز شده است. همی سلولزها ارتباط بسیار نزدیکی با سلولز دیواره سلول دارند و از مونومرهای مختلفی ساخته شده‌اند. نسبت وزنی همی سلولز چوب خشک معمولاً بین ۲۰ تا ۳۰ درصد است. لیگنین بسیاری متشکل از واحد های فنیل پروپان است دارای ساختمان آروماتیک و حاوی حلقه فنیلی است [۱]. سه مونومر اصلی لیگنین نظیر کانفیویل الکل (گوآسایل)، سیناپیل

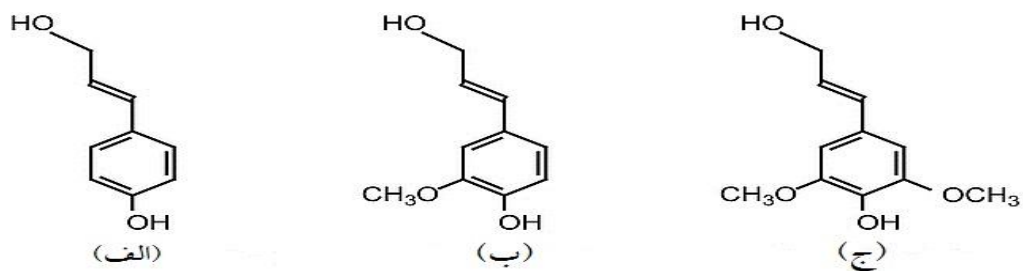
الکل (سرینجیل) و پارا-کوماریل الکل (هیدروکسی فیل) می باشد که ساختار و مقدار آن در گیاهان متفاوت می باشد که در شکل ۲ و جدول ۱ نشان داده شده است [۲].





(ج)

شکل ۱. ساختار شیمیایی سه پلیمر اصلی چوب: الف) سلولز، ب) همی سلولز ج) لیگنین (سوزنی برگان) [۳]



شکل ۲. سه مونومر لیگنین: الف) کوماریل الکل، ب) کانفیریل الکل، ج) سیناپیل الکل

جدول ۱. مونومرهای اولیه تشکیل دهنده لیگنین و درصد تقریبی حضور آنها در انواع گیاهان

انواع گیاهان	p-کوماریل الکل	کانفیریل الکل	سیناپیل الکل
پهن برگان	۰ - ۸%	۲۵ - ۵۰%	۴۵ - ۷۵%
سوزنی برگان	کمتر از ۵ درصد	بیشتر از ۹۵%	صفر
غیر چوبی ها	۵ - ۳۵%	۳۵ - ۸۰%	۲۰ - ۵۵%

این ماده به دلیل خواص مطلوب (دانسیته پایین، تجدیدپذیر، مقاومت مکانیکی بالا و زیبایی آن) برای مصالح ساختمانی از زمانهای پیش از تاریخ تا به حالا مورد استفاده قرار گرفته است. در سالیان گذشته مطالعات قابل توجهی برای تجزیه و تحلیل چوب با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز صورت گرفته که آگاهی زیادی از ساختار مولکولی اجزای تشکیل دهنده چوب بدست آمده است [۴]. این طیف سنجی یک ابزار بسیار کارآمد برای بدست آوردن اطلاعاتی سریع در مورد ساختار اجزاء تشکیل دهنده چوب و تغییرات شیمیایی چوب ناشی از تیمارها و عوامل مخرب در چوب است [۵-۷] که برای توصیف ترکیبات چوب و مواد لیگنوسولوزی دیگر به طور قابل توجهی مورد استفاده قرار گرفته است [۸]. مزایای این روش نسبت به تکنیک‌های شیمیایی دیگر این است که وقت گیر و همچنین منجر به تخریب پلیمرهای طبیعی چوب نمی‌شود. همچنین این تکنیک نسبت به روش‌های دیگر یک روش سریع، آسان‌تر و غیر مخرب است. هدف از این مطالعه استفاده از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR) برای شناسایی دو گونه سوزنی برگ و پهن برگ با توجه به ساختار شیمیایی آنها می‌باشد.

## ۲. مواد و روش‌ها

نمونه‌های چوبی: گونه‌های چوبی از منطقه گرگان انتخاب شدند که شامل یک گونه سرخدار (سوزنی برگ) و یک گونه راش (پهن برگ) بود. سپس پودر چوب با استفاده از یک دریل با قطر مته ۳ میلیمتر و میزان عمق نفوذ ۳-۲ میلیمتر از چوب حاصل شد. طیف سنجی FT-IR: نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Bomem MB-154 مدل FT-IR اندازه‌گیری شد. آرد چوب بدست آمده برای انجام آزمون FT-IR در آون با دمای ۱۰۳ °C و به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند تا کمترین رطوبت را داشته باشند. سپس قرص‌هایی با قطر ۱۳ میلیمتر توسط آرد چوب و KBr ساخته شد. و در نهایت طیف‌ها در محدوده طیفی  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ ، قدرت تفکیکی طیفی  $2 \text{ cm}^{-1}$  و تعداد ۱۵ اسکن بدست آمد.

## ۳. نتایج و بحث

جدول ۲. انتساب تعدادی از نوارهای FT-IR برای چوب‌های سوزنی برگ و پهن برگ سالم

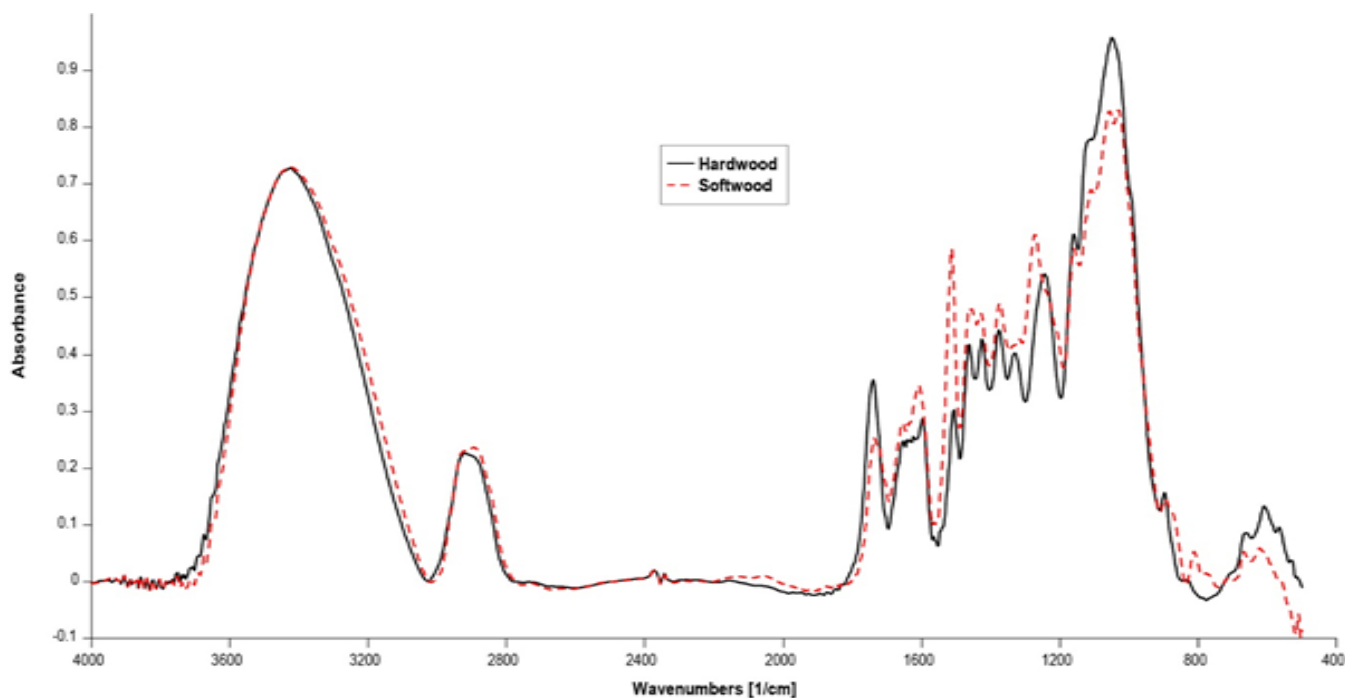
پهن برگان		سوزنی برگان		گروه‌های عاملی	مشخصه
موقعیت ( $\text{cm}^{-1}$ )	شدت جذب	موقعیت ( $\text{cm}^{-1}$ )	شدت جذب		
—	—	813	0.0526	حرکت ستاره داوود گروه فنیل	لیگنین
897	0.1582	895	0.1482	تغییر شکل C-H حلقه گلوکز	سلولز
1033	0.9365	1029	0.8311	ارتعاشات کششی C-O	سلولز _ همی سلولز
1049	0.9584	1056	0.8306	ارتعاشات کششی C-C, C-O	سلولز _ همی سلولز
1118	0.7712	1110	0.6870	کشش نامتقارن C-O-C	سلولز _ همی سلولز
1160	0.6112	1159	0.5874	کشش نامتقارن C-C , C-O	سلولز _ همی سلولز

1243	0.5407	1234	0.5008	ارتعاشات کششی C-O خمش OH و گهواره ای CH <sub>2</sub> سلولز و همی سلولز و خمش CH حلقه سرنجیل لیگنین	لیگنین، سلولز و همی سلولز
—	—	1273	0.6119	ارتعاشات کششی C-O خمش OH و گهواره ای CH <sub>2</sub> سلولز و همی سلولز و خمش CH حلقه سرنجیل لیگنین	لیگنین، سلولز و همی سلولز
1330	0.4036	—	—	کشش Ph-OCH <sub>3</sub> مربوط به حلقه سرنجیل	لیگنین
1375	0.4472	1375	0.4946	خمش متقارن و نامتقارن گروه‌های CH <sub>3</sub>	سلولز _ لیگنین
1425	0.4284	1428		حرکت قیچی وار CH <sub>2</sub>	سلولز
1464	0.4247	1460	0.4961	خمش غیرمتقارن CH <sub>3</sub> در گروه‌های متوکسیل	لیگنین
1506	0.3273	1514	0.5871	ارتعاشات کششی C=C ساختار آروماتیکی	لیگنین
1595	0.2895	1608	0.3479	ارتعاشات کششی C=C ساختار آروماتیکی	لیگنین
1654	0.2751	1655	0.3098	کشش مزدوج C-O	لیگنین
1739	0.3612	1736	0.2672	ارتعاشات کششی C=O غیر مزدوج و مرتبط با گروه‌های کربونیل	همی سلولز
2843	0.2266	2841	0.2266	ارتعاشات کششی متقارن C-H مرتبط با متیل و متیلن	لیگنین، سلولز و همی سلولز
2933	0.2266	2934	0.2266	ارتعاشات کششی غیرمتقارن C-H مرتبط با متیل و متیلن	لیگنین، سلولز و همی سلولز
3423	0.7303	3421	0.731	ارتعاشات کششی O-H	سلولز _ همی سلولز

طیف مادون قرمز حاصل از نمونه های مورد نظر در شکل ۳ نشان داده شده است و انتساب تعدادی از نوارها به حرکات ارتعاشی مربوط به ترکیبات شیمیایی چوب (لیگنین، سلولز، و همی سلولز) در جدول ۲ آورده شده است.

نوارهای تیز و پهن بسیاری به دلیل گروه‌های عاملی مختلف در طیف چوب مشاهده شد (شکل ۳). مطابق جدول ۲، نوار پهن در ناحیه حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۰ مرتبط با کشش O-H پلیمرهای تشکیل دهنده چوب می‌باشد و نیز نوارهای محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی C-H گروه‌های آلیفاتیک می‌باشند. نوار نسبتاً قوی در حدود  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۴۰ مربوط به کشش گروه کربونیل همی سلولز است. نوارهای فوق به مقدار ناچیزی با دیگر حرکات مولکول همراه شده‌اند، در حالی که سایر نوارها (محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۱۷۰۰-۷۰۰) می‌توانند با دیگر حرکات پلیمرها همراه شوند [۱۰-۱۸].

جهت نمایش بهتر تفاوت طیف بین گونه سوزنی برگ و پهن برگ، طیف IR این دو گونه از ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۸۰۰-۷۰۰ برش خورده و در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج جدول ۲ و شکل های ۴ و ۳ نشان می‌دهند گروه‌های کربونیل، که مربوط به پلیمر همی سلولز می‌باشد، در گونه پهن برگ عدد موج آن کمی بیشتر نسبت به گونه سوزنی برگان مشاهده می‌شود که در توافق با نتیجه Pandey است [۴].

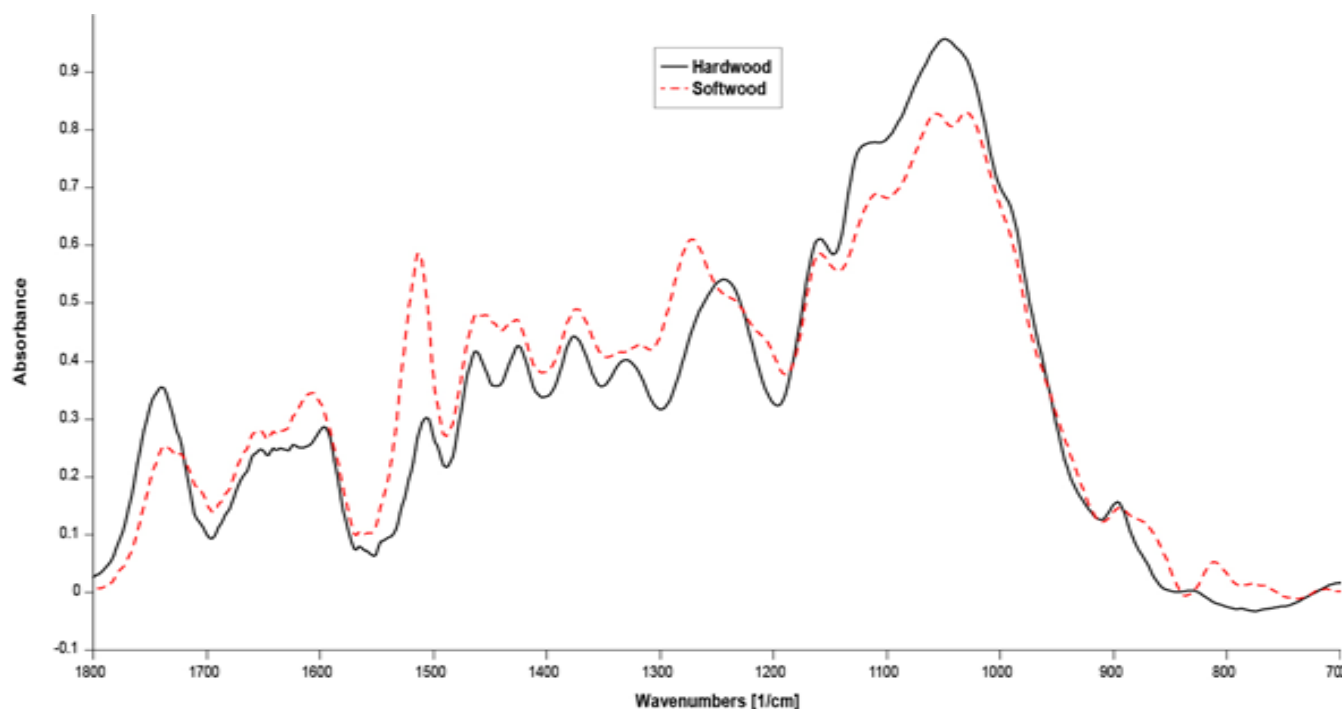


شکل ۳. طیف حاصل از گونه پهن برگ راش و سوزنی برگ سردار در ناحیه  $4000-400\text{ cm}^{-1}$

نوار مشخصه لیگنین ( $1506\text{ cm}^{-1}$  در پهن برگان) در سوزنی برگان، کمی به عدد موج بالاتر (حدود  $1514\text{ cm}^{-1}$ ) تغییر مکان داده است که علت آن ساختار متفاوت مونومر لیگنین آنها (شکل ۲) می باشد. با وجود آن که فرکانس و شدت تعدادی از نوارهای محدوده  $1800-700\text{ cm}^{-1}$  در هر دو گونه مشابه می باشند، اما شدت نسبی، فرکانس و وجود و یا عدم وجود تعدادی از نوارها، در طیف های دو گونه متفاوت است. شدت نسبی نوارهای  $1273, 1506\text{ cm}^{-1}$  در سوزنی برگان از گونه های پهن برگ، و نیز شدت نوارهای  $1740, 1330, 1240\text{ cm}^{-1}$  در پهن برگان بیشتر از گونه های سوزنی برگ است. این تغییرات به دلیل تفاوت نوع و مقدار سلولز و همی سلولز و لیگنین در سوزنی برگان و پهن برگان است (جدول شماره ۱ را ببینید). مقدار لیگنین بیشتر در سوزنی برگان نسبت به پهن برگان است لذا شدت نوار  $1506\text{ cm}^{-1}$  در سوزنی برگ بیشتر از پهن برگ است. در حالی که مقدار بیشتر همی سلولز در پهن برگان با مقایسه شدت ناحیه  $1740\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های کربونیلی کاملاً مشخص است. این گروه های کربونیلی اکثراً در زنجیره همی سلولز واقع شده اند (شکل ۱).

سه نوار با شدت متوسط در  $1460, 1428, 1375\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به خمش نامتقارن گروه متیل، حرکت قیچی گروه  $\text{CH}_2$  و خمش متقارن گروه  $\text{CH}_3$  پلیمرهای اصلی ذکر شده در این دو گونه است که تفاوت قابل ملاحظه ای در شدت و فرکانس ندارند. نوار متوسط ضعیف در  $1330\text{ cm}^{-1}$  گونه پهن برگ مربوط به کشش  $\text{Ph-OCH}_3$  لیگنین سرینجیل است که در گونه سوزنی برگ دیده نمی شود، لذا وجود این نوار می تواند در تشخیص نوع گونه بسیار حائز اهمیت باشد. دیگر تفاوت طیف مادون قرمز لیگنین سوزنی برگان نسبت به پهن برگان نوار ناحیه  $1240\text{ cm}^{-1}$  است. مطابق با جدول ۲ این نوار مربوط به خمش گروه  $\text{OH}$  است که با نوسانات گروه  $\text{CH}_2$  و خمش هیدروژن های حلقه فنیل همراه شده است.

این نوار در گونه سوزنی برگ به دو نوار در ناحیه های  $1273, 1243 \text{ cm}^{-1}$  شکافته شده است که دلیل آن متفاوت بودن نوع پلیمرهای چوب در دو گونه است. نوارهای قوی در محدوده  $1000-1150 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی C-C, C-O پلیمرهای تشکیل دهنده چوب که اختلاف شدت این نوارها در دو گونه مربوط به اختلاف مقدار نسبی سلولز و همی سلولز در چوب است. نوار نسبتاً ضعیف در ناحیه  $800 \text{ cm}^{-1}$  در گونه سوزنی برگ که در طیف گونه پهن برگ دیده نمی شود مربوط به حرکت ستاره داوود حلقه فنیل لیگنین گوآسیل است.



شکل ۴. طیف حاصل از گونه پهن برگ راش و سوزنی برگ سرخدار در ناحیه  $1800-700$

#### ۴. نتیجه گیری

شناسایی بین دو گونه سوزنی برگ و پهن برگ توسط تکنیک FT-IR کاملاً نمایان شد. نوارهای جذبی مشخصه لیگنین و سلولز مشخص شد و تغییر نسبی در شدت و فرکانس در نوارهای گونه های سوزنی برگ و پهن برگ بر اساس نسبت های مختلف پلیمرهای تشکیل دهنده و نوع آنها توضیح داده شد. نتایج نشان دادند نوار حدود  $1500 \text{ cm}^{-1}$  و مرتبط با لیگنین در سوزنی برگان نسبت به پهن برگان افزایش شدت قابل توجهی داشته است و در مقابل شدت نوار  $1740 \text{ cm}^{-1}$  و مرتبط با همی سلولز در گونه سوزنی برگ کاهش یافته است. وجود نوار  $1330 \text{ cm}^{-1}$  و شکافته شدن نوار  $1240 \text{ cm}^{-1}$  در پهن برگان به دو نوار  $1270, 1234 \text{ cm}^{-1}$  در سوزنی برگان و همچنین نوار نسبتاً ضعیف در ناحیه  $800 \text{ cm}^{-1}$  در سوزنی برگان وجه تمایز عمده این دو گونه می باشد. این تکنیک، غیر مخرب و سریعتر نسبت به روشهای سنتی دیگر است که در این مطالعه نتایج نشان داد که این روش می تواند در تشخیص و شناسایی نوع گونه چوبی به خوبی عمل کند.

## ۵. مراجع

- [1] Sjöström, E., *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Gulf Professional Publishing (1993).
- [2] Belgacem, M.N. and Gandini, A. eds., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier (2011).
- [3] Adler, E., Lignin chemistry—past, present and future. *Wood science and technology*, 11(3) (1977) 169-218.
- [4] Pandey, K.K., A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(12) (1999) 1969-1975.
- [5] Gelbrich, J., Mai, C. and Militz, H., Evaluation of bacterial wood degradation by Fourier Transform Infrared (FTIR) measurements. *Journal of Cultural Heritage*, 13(3) (2012) S135-S138.
- [6] Lionetto, F., Del Sole, R., Cannoletta, D., Vasapollo, G. and Maffezzoli, A., Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials*, 5(10) (2012) 1910-1922.
- [7] Pandey, K.K. and Pitman, A.J., FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(3) (2003) 151-160.
- [8] Faix, O., *Fourier transform infrared spectroscopy*. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Springer Berlin Heidelberg (1992).
- [9] Pandey, K.K. and Theagarajan, K.S., Analysis of wood surfaces and ground wood by diffuse reflectance (DRIFT) and photoacoustic (PAS) Fourier transform infrared spectroscopic techniques. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 55(6) (1997) 383-390.
- [10] Harrington, K.J., Higgins, H.G. and Michell, A.J., Infrared spectra of *Eucalyptus regnans* F. Muell. and *Pinus radiata* D. Don. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 18(4) (1964) 108-113.