Jyväskylän yliopiston julkaisuarkisto
Jyväskylä University Digital Archive

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ

This is an electronic reprint of the original article.
This reprint *may differ* from the original in pagination and typographic detail.

Author(s): Sukhov, D. A.; Derkacheva, O.; Pakkanen, Hannu; Alén, Raimo

Title: Molecular spectra of liquors as method of studying delignification process

Year: 2011

Version:

Please cite the original version:

Sukhov, D. A., Derkacheva, O., Pakkanen, H., & Alén, R. (2011). Molecular spectra of liquors as method of studying delignification process. In K. G. Bogolitcin (Ed.), Physical Chemistry of Plant Polymers Materials. IV International Conference, 14-17 June 2011, Arkhangelsk, Russia (pp. 70-73). Archangelsk University. http://conf.uran.ru/pcnp/Sbornik.pdf

All material supplied via JYX is protected by copyright and other intellectual property rights, and duplication or sale of all or part of any of the repository collections is not permitted, except that material may be duplicated by you for your research use or educational purposes in electronic or print form. You must obtain permission for any other use. Electronic or print copies may not be offered, whether for sale or otherwise to anyone who is not an authorised user.

Molecular spectra of liquors as method of studying delignification process

---

Physical Chemistry of Plant Polymers
Materials
IV International Conference
14-17 June 2011, Arkhangelsk, Russia

Russian Academy of Sciences
Ministry of Education and Science
Russian Foundation for Basic Research
Government of the Arkhangelsk Region
Northern (Arctic) Federal University - Lomonosov
Institute of Ecological Problems of the North of UB RAS
Physical Chemistry

ISBN 978-5-261-00439-4
http://conf.uran.ru/pcnp/Sbornik.pdf#page=70

Д.А.Сухов, О.Ю.Деркачева, H.Pakkanen, R.Alen. ИК-полосы поглощения сухих веществ черного щелока сульфатной варки древесины осины разной продолжительности…..70

D.A.Sukhov, O.Derkacheva, H.Pakkanen, R.Alen. Molecular spectra of liquors as method of studying delignification process, IV *International Conference of Physical Chemistry of Plant Polymers, MATERIALS,* 14-17 June 2011, Arkhangelsk, Russia, p. 70-73.

ИК-ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СУХИХ ВЕЩЕСТВ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ РАЗНОЙ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ

Д.А.Сухов[1], *О.Ю.Деркачева*[1], *H.Pakkanen*[2], *R.Alen*[2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров*

[2]*University of Jyvaskyla, Department of Chemistry, Finland*

FTIR-spectra of dried compounds of black liquors after aspen kraft cooks of different duration were obtained. Twelve samples corresponding to changing H-factor value in limits 4-1010 were investigated. The parameters of selected bands corresponding to lignin fragments vibrations were calculated using mathematical treatment methods. It was revealed that the positions and bandwidths of these lignin bands did not change. During cook at the first stage (H-factor values 4-200) their intensities strongly increased with different rates. During the next time period when the H-factor values were more than 200 a slow phase with small changes of the bands intensities were revealed. The IR-spectra of black liquors can help to understand kinetic of hardwood kraft cook in detail throughout evaluating content and structure of dissolved lignin using bands intensities.

Основными промышленными процессами, приводящими к получению волокнистого полуфабриката, являются процессы делигнификации. Во время делигнификации из древесной щепы в варочный раствор происходит переход лигнина и других веществ. Варочный раствор содержит кроме растворенного лигнина, продукты деградации лигнина и углеводов – уксусную, муравьиную кислоту и алифатические гидрокси-карбоксильные кислоты, а также экстрактивные и неорганические вещества. Состав и состояние входящих в варочный раствор веществ зависит от условий варки и является информацией о состоянии волокнистого полуфабриката [1].

В силу методической и экспериментальной сложности и трудностей в интерпретации результатов варочные щелоки спектроскопическими методами исследовались не очень интенсивно. В работе [2] на упрощенной модели варочного щелока было показано, что полоса поглощения ароматического кольца лигнина при 1487 см$^{-1}$ коррелирует с концентрацией хвойного лигнина. Авторы работы [3] выявили, что одна из характерных полос поглощения лиственного лигнина около 1118 см$^{-1}$, присутствующая в спектре варочного раствора, хорошо коррелирует с величиной числа Каппа при изменении значений этого параметра от 20 до 80 ед.Каппа.

Целью настоящей работы было исследование ИК-спектров сухих веществ варочного щелока сульфатной варки древесины осины различной продолжительности.

Известно, что инфракрасная Фурье-спектроскопия является одним из современных методов молекулярной спектроскопии, широко используемых для оценки химического состава и структуры различных объектов. Еѐ преимущество в том, что это есть неразрушающий метод определения содержания компонентов и их структурного состояния.В нашей лаборатории был создан подход, который на основании знаний о спектральных моделях чистых углеводного и лигнинового компонентов из ИК-спектров любых лигноцеллюлозных образцов позволяет получать спектры их основных компонентов без их химического выделения [4].

Для решения поставленной задачи 12 образцов сухих щелоков были получены в результате высушивания варочного щелока сульфатной варки древесины осины разной продолжительности. Варка проводилась при содержании активной щелочи 20 % (как NaOH), сульфидности 35 % и температуре 160°С. Исследованные образцы щелоков соответствовали значениям интегрального показателя *H*-фактора в пределах 4 – 1010 [5].

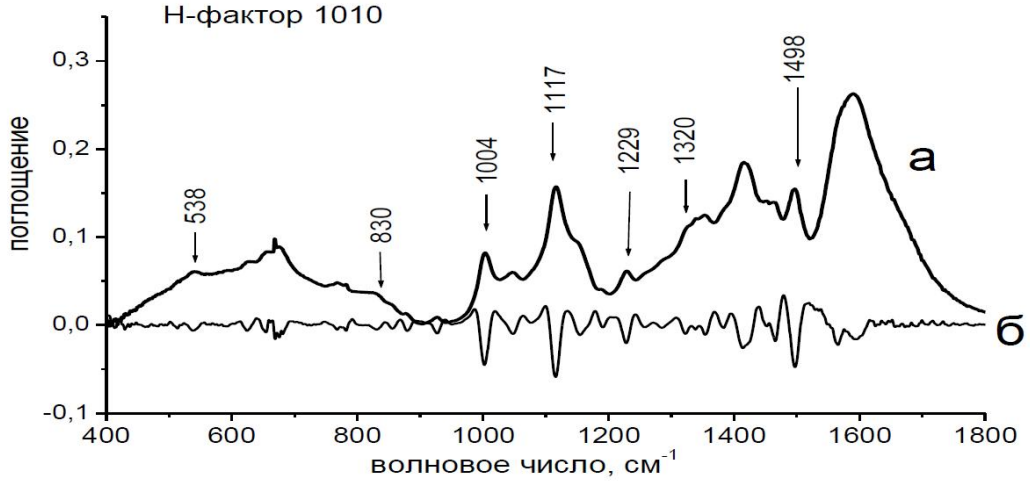

Рис. 1. Исходный ИК-спектр (а) и спектр второй производной (б) образца сухого щелока сульфатной варки древесины осины

Для получения спектров поглощения образцы щелока готовили в виде тонких таблеток диаметром 13 мм и массой 1-2 мг путем прессования в пресс-форме с добавленинем KBr массой 300 мг.

Рисунок 1 представляет ИК-спектр одного из образцов сухого щелока в спектральном диапазоне 400-1800 см$^{-1}$. Можно видеть, что молекулярный спектр поглощения щелока является сложным, так как представляет собой набор сильно перекрывающихся полос поглощения

разных веществ, входящих в его состав. Для детализации спектральной информации были получены кривые вторых производных. Спектр второй производной для щелока при Н-факторе 1010 также показан на рисунке 1. Этот образец соответствует полуфабрикату с выходом 52% и содержаниемостаточного лигнина 14.6 ед. Каппа. На графике также отмечены частоты некоторых полос поглощения колебаний лигнинового компонента.

Детальный анализ обработанных спектров показал, что положение и полуширина помеченных полос в процессе варки не изменялись. Данные полосы были выбраны для того, чтобы показать изменения интенсивностей в спектрах различных щелоков при увеличениии значения Н-фактора. На рисунке 2 представлены графики изменения интегральной интенсивности выбранных полос поглощения по ходу варки.

Из рисунка 2 можно видеть, что на первой стадии варки интенсивность полос с максимумами при 1498, 1229, 1117, 1004, 538 см$^{-1}$ возрастала. Эти щелоки соответствовали волокнистому полуфабрикату с выходом 55-76% и содержанием остаточного лигнина выше 31.5 ед. Каппа.

Можно отметить наблюдаемую стабилизацию для образцов, соответвующих Н-фактору выше 200. Вероятно, что данная группа полос, увеличивающих свою интенсивность, связана с колебаниями макромолекул лигнина и отражает процесс растворения лигнина при делигнификации.

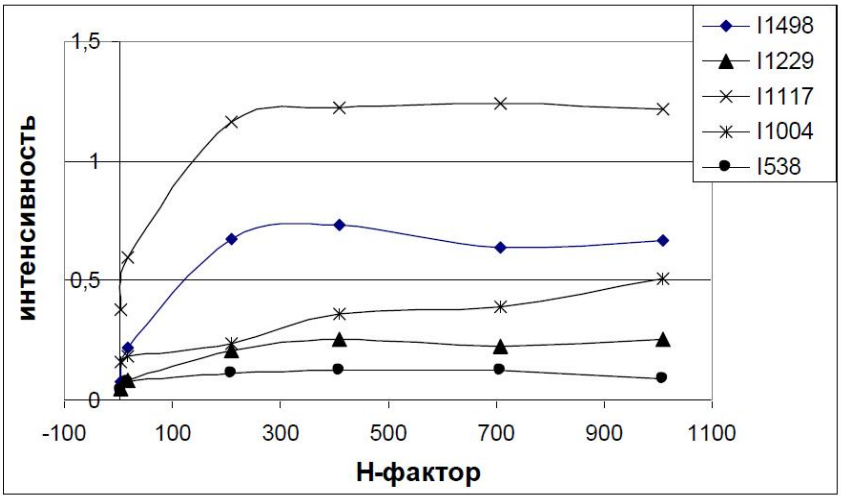

Рис. 2. Относительная интегральная интенсивность полос поглощения лигнина при 1498, 1229, 1117, 1004 и 538 см$^{-1}$ для образцов щелока

Анализ интенсивностей лигнинных полос поглощения показал, что на участке быстрого растворения лигнина (до Н-фактор 200) полосы изменяются с разной скоростью, и соотношение между интесивностями полос изменяется сильно. Так, например, интенсивность полосы при 1498 см$^{-1}$ увеличилась в 9 раз, полоса при 1229 см$^{-1}$ возрасла в 5.5 раз, а полосы

около 1117 и 1004 см$^{-1}$ увеличились приблизительно в 3.3 раза. На стабильном участке, соответствующем значениям Н-фактора больше 200, интесивности полос почти не изменяются, и соотношение между ними стабилизируется.

Было выявлено, что интенсивности некоторых лигнинных полос коррелировали с содержанием остаточного лигнина в волоконах - со значением числа Каппа, а также с параметром выхода небеленого волокнистого полуфабриката.

Результаты анализа полос поглощения лигнина щелоков в ходе традиционной судьфатной варки древесины осины, показывают, что делигнификация происходит в два этапа. На первом этапе (до Н-фактор 200) в раствор переходит большая часть лигнина, и этот процесс не является линейной функцией от значений Н-фактора. На втором этапе (начиная с Н-фактор 200) преобладающее значение имеют, очевидно, реакции деструкция лигнина в варочном щелоке.

Полученые результаты показывают, что ИК-Фурье спектроскопия является мощным инструментом для исследования состава черных щелоков и может быть использована для экспресс-анализа кинетики варки, оценки содержания лигнина и других компонентов в щелоке и волокнах, предсказания свойств получаемого волокнистого полуфабриката. Полученные результаты могут быть использованы для оценки эффективности процессов выделения и модификации растительных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы, 2 изд., т. 2. Производство сульфатной целлюлозы, М., 1990.

2. Faix O., Patt R., Beinhoff O. Grundlage und Anwendung von FTIR-Spektroscopie bei der Herstellung und Analyse von. Zellstoffen // Das Papier. 1987. 41. p. 657-663

3. Michell A.J. Kappa Number Determination in Kraft Pulping by FTIR Spectroscopic Measurements on Spent Liquors // Tappi J. 1990.73 (4). p. 235

4. Сухов Д.А., Деркачева О.Ю., Федоров А.В. Стабильность спектральных моделей лигнина и углеводного комплекса в лигноцеллюлозных материалах. Материалы международной конференции ―Физикохимия лигнина‖, – Архангельск, 3-6 июля 2005г. с 177-180.

5. * Pakkanen, H., Alén, R., Lahti, K. and Vartiainen, T. Behaviour of Aspen (*Populus tremula* L.) during Kraft Pulping. PulPaper Conference 2004, June 1-3, 2004, Helsinki.

* Added by H. Pakkanen. In original paper Ref. 5 was marked into the text but the reference was missing from the reference list.