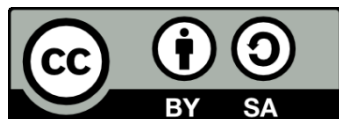




Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου

Ενότητα 04: Λιγνίνη

Ιωάννης Φιλίππου
Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

ΑΝΟΙΚΤΑ
ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΑ
ΜΑΘΗΜΑΤΑ



Λιγνίνη



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Εμφάνιση – Προέλευση
2. Απομόνωση από το ξύλο
3. Χημική δομή
4. Βιοσύνθεση της λιγνίνης
5. Ιδιότητες της λιγνίνης



Σκοποί ενότητας

- Γνωριμία με την εμφάνιση και την προέλευση της λιγνίνης.
- Κατανόηση της απομόνωσης της από το ξύλο.
- Γνώση της χημικής δομής της λιγνίνης.
- Γνώση της βιοσύνθεσης της λιγνίνης.
- Εξοικείωση με τις ιδιότητες της λιγνίνης.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Εμφάνιση – Προέλευση

Εμφάνιση – Προέλευση (1/10)

- Η λιγνίνη είναι το αφθονότερο και σπουδαιότερο, μετά την κυτταρίνη, συστατικό της φυτικής βιομάζας. Σε αντίθεση όμως με την κυτταρίνη δεν απαντά σε όλα τα φυτικά είδη.
- Τα πρωτόφυτα (βακτήρια, βρύα, λειχήνες, φύκη κ.ά.) δεν περιέχουν λιγνίνη.



Εμφάνιση – Προέλευση (2/10)

- Πρώτος ο Payen το 1838 παρατήρησε ότι τα φυτικά κυτταρικά τοιχώματα αποτελούνται από πολυσακχαρίτες και ένα άμορφο συστατικό.
- Το 1865 ο Shulze παρατήρησε ότι το άμορφο αυτό συστατικό απαντά σε ξυλώδεις ιστούς και το ονόμασε λιγνίνη (lignin από το λατινικό lignum = ξύλο).
- Το 1907 ο P. Klason διαπίστωσε ότι η λιγνίνη είναι πολυμερής ουσία.



Εμφάνιση – Προέλευση (3/10)

- Η λιγνίνη δεν απαντά ελεύθερη στη φύση, αλλά είναι πάντα στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών. Η βιολογική εναπόθεση της στα κυτταρικά τοιχώματα γίνεται μετά τον σχηματισμό και εναπόθεση των πολυσακχαριτών. Τα νεοαναπτυσσόμενα κύτταρα στη καμβιακή ζώνη περιέχουν λίγη ή καθόλου λιγνίνη. Η εναπόθεση της λιγνίνης αποτελεί το τελευταίο στάδιο ανάπτυξης των κυττάρων.



Εμφάνιση – Προέλευση (4/10)

- Το ποσοστό συμμετοχής της λιγνίνης στη δόμηση των κυτταρικών τοιχωμάτων ποικίλει στα διάφορα φυτικά είδη. Στα δένδρα κυμαίνεται από 16-35%. Στα υδρόβια, ποώδη και γενικά μη ξυλώδη φυτά το ποσοστό της λιγνίνης είναι μικρότερο (1-15%). Γενικά τα κωνοφόρα δένδρα περιέχουν 20-30% περισσότερη λιγνίνη από ότι τα πλατύφυλλα.



Εμφάνιση – Προέλευση (5/10)

- Η κατανομή της λιγνίνης στα κυτταρικά τοιχώματα δεν είναι ομοιόμορφη. Η μεσοκυττάρια στρώση και το πρωτογενές τοίχωμα έχουν μεγάλη συγκέντρωση λιγνίνης. Το ποσοστό της λιγνίνης διαφέρει επίσης στα διάφορα τμήματα των δένδρων και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες αύξησης των δένδρων.



Εμφάνιση – Προέλευση (6/10)

- Ο βιολογικός προορισμός της λιγνίνης στα δένδρα είναι να σχηματίζει μαζί με την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες ιστούς ικανούς να βαστάζουν το υπέργυιο τμήμα τους και ανθεκτικούς στην επίδραση μηχανικών δυνάμεων του περιβάλλοντος. Από δομική άποψη η λιγνίνη μαζί με τις ημικυτταρίνες αποτελεί το υλικό μέσα στο οποίο είναι εμβυθισμένα τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης με τρόπο ώστε το σύμπλοκο κυτταρίνη-λιγνίνη-ημικυτταρίνες να σχηματίζει ένα ισχυρό μηχανικά υλικό.



Εμφάνιση – Προέλευση (7/10)

- Στο σύμπλοκο αυτό, η κυτταρίνη προσδίνει υψηλή αντοχή σε αξονικό εφελκυσμό ενώ οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη προσδίνουν αντοχή σε κάμψη, θλίψη και κρούση. Στη δόμηση των ξύλινων ιστών η μεσοκυττάρια στρώση αποτελείται κυρίως από λιγνίνη, η οποία δρα ως συγκολλητική ουσία των κυττάρων.



Εμφάνιση – Προέλευση (8/10)

- Η λιγνίνη είναι υδρόφοβη, μετριάζει την υδροφιλία της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών και περιορίζει τη διόγκωση του ξύλου. Επίσης, λόγω της διασύνδεσης και πλοκής της λιγνίνης με τα άλλα συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος περιορίζει την διαθεσιμότητα της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών στα σηπτικά ένζυμα και αυξάνει την ανθεκτικότητα του ξύλου στη μικροβιολογική αποσύνθεση.



Εμφάνιση – Προέλευση (9/10)

- Η έρευνα της λιγνίνης άρχισε με τον Payen το 1838 και συνεχίζεται με ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον από τους χημικούς, βιοχημικούς, και βιοτεχνολόγους τόσο από την άποψη της χημικής δομής, των χημικών ιδιοτήτων, της βιοσύνθεσης, και της βιολογικής λειτουργίας όσο και κυρίως από την άποψη της βιομηχανικής αξιοποίησής της.



Εμφάνιση – Προέλευση (10/10)

- Μεγάλες ποσότητες λιγνίνης παραμένουν σήμερα αχρησιμοποίητες ως υπολείμματα χημικής παραγωγής χαρτοπολτού και σακχάρων και αποτελούν μεγάλη πρόκληση για έρευνα με σκοπό την εξεύρεση οικονομικών μεθόδων αξιοποίησής της. Πιστεύεται ότι από την λιγνίνη είναι δυνατό να παραχθούν σχεδόν όλες οι χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο πετρέλαιο και τα παράγωγα τους.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Απομόνωση από το ξύλο

Απομόνωση από το ξύλο (1/2)

- Η λιγνίνη στη μορφή που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα είναι αδιάλυτη στους κοινούς διαλύτες. Απομόνωση της φυσικής λιγνίνης (αυθεντικής ή πρωτολιγνίνης) χωρίς χημικές αλλοιώσεις της φύσης και των ιδιοτήτων της είναι μέχρι σήμερα τουλάχιστον αδύνατη. Η αδυναμία απομόνωσης της αυθεντικής λιγνίνης αποτελεί πολύ σοβαρό πρόβλημα στον επακριβή προσδιορισμό της χημικής δομής και χημικής συμπεριφοράς της.



Απομόνωση από το ξύλο (2/2)

- Όλες οι έρευνες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα βασίζονται σε παρασκευάσματα λιγνίνης τα οποία ή έχουν παρασκευασθεί με χημικές αντιδράσεις και έχουν υποστεί τα ίδια σημαντικές χημικές μετατροπές ή αντιπροσωπεύουν ένα μικρό μόνο κλάσμα της πρωτολιγνίνης.



Μέθοδοι απομόνωσης παρασκευασμάτων λιγνίνης

Οι μέθοδοι απομόνωσης παρασκευασμάτων λιγνίνης θα μπορούσαν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες:

- απομόνωση λιγνίνης ως υπόλειμμα,
- απομόνωση λιγνίνης ως εκχύλισμα,
- απομόνωση λιγνίνης ως χημικό παράγωγο (τεχνητές λιγνίνες).



Απομόνωση λιγνίνης ως υπόλειμμα (1/4)

- Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μέθοδοι έμμεσης απομόνωσης λιγνίνης. Οι πολυσακχαρίτες ξύλου ελεύθερου εκχυλισμάτων αποικοδομούνται και απομακρύνονται από το ξύλο αφήνοντας την λιγνίνη ως αδιάλυτο υπόλειμμα. Η απομάκρυνση των πολυσακχαριτών μπορεί να γίνει με όξινη υδρόλυση, με οξειδωτική διάσπαση, μικροβιακή αποικοδόμηση ή με διάλυση.



Απομόνωση λιγνίνης ως υπόλειμμα (2/4)

- Όξινη υδρόλυση πολυσακχαριτών. Η σπουδαιότερη μέθοδος απομόνωσης λιγνίνης από το ξύλο για ποσοτικούς κυρίως προσδιορισμούς είναι η υδρόλυση των πολυσακχαριτών ξύλου ελεύθερου εκχυλισμάτων με ισχυρά ανόργανα οξέα. Η λιγνίνη παραμένει αδιάλυτη αλλά η χημική σύσταση και η δομή της μεταβάλλονται δραστικά.



Απομόνωση λιγνίνης ως υπόλειμμα (3/4)

- Οξειδωτική διάσπαση πολυσακχαριτών: Λόγω των μειονεκτημάτων των παρασκευασμάτων λιγνίνης που απομονώνεται με ισχυρά ανόργανα οξέα, πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για ποσοτική απομόνωση λιγνίνης με διάλυση των πολυσακχαριτών με χρήση ειδικών οξειδωτικών όπως το υπεριωδικό νάτριο ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$). Η υπεριωδική λιγνίνη ή λιγνίνη Purves είναι λίγο ή καθόλου πολυμερισμένη, αλλά έχει οξειδωθεί σε σημαντικό βαθμό και είναι ακατάλληλη για πολλούς αναλυτικούς σκοπούς.



Απομόνωση λιγνίνης ως υπόλειμμα (4/4)

- Διάλυση πολυσακχαριτών: Μια ηπιότερη μέθοδος απομόνωσης λιγνίνης περιλαμβάνει διάλυση των πολυσακχαριτών σε διάλυμα αμμωνιακού χαλκού $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$.
- Η λιγνίνη που παρασκευάζεται με την μέθοδο αυτή (λιγνίνη χαλκαμμωνίου, λιγνίνη Freudenburg) έχει υποστεί ασήμαντες χημικές αλλοιώσεις αλλά περιέχει σημαντικές ποσότητες πολυσακχαριτών.



Απομόνωση λιγνίνης ως εκχύλισμα (1/4)

- Η ηπιότερη μέθοδος απομόνωσης λιγνίνης από το ξύλο είναι η εκχύλιση με ουδέτερους οργανικούς διαλύτες. Οι διαλύτες δεν αντιδρούν χημικά με την λιγνίνη ούτε με τους πολυσακχαρίτες κι έτσι αποφεύγεται χημική αλλοίωση. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απομακρύνει ένα μικρό μόνο μέρος της πρωτολιγνίνης. Το ποσοστό της λιγνίνης που απομονώνεται γίνεται μεγαλύτερο όταν η εκχύλιση γίνεται σε πολύ λεπτή σκόνη ξύλου ή σε ξύλο από το οποίο ένα μέρος των πολυσακχαριτών έχει απομακρυνθεί με ένζυμα.



Απομόνωση λιγνίνης ως εκχύλισμα (2/4)

Τα κυριότερα παρασκευάσματα της μεθόδου αυτής είναι:

- Λιγνίνη Brauns: Παρασκευάζεται με εξαντλητική εκχύλιση (7-8 ημέρες) σκόνης ελεύθερου εκχυλισμάτων με αιθανόλη σε θερμοκρασία δωματίου.
- Λιγνίνη Bjorkman (ή Milled Wood Lignin-MWL). Παρασκευάζεται με εκχύλιση πολύ λεπτής σκόνης ξύλου ελεύθερου εκχυλισμάτων με διοξάνιο ή τολουόλιο.



Απομόνωση λιγνίνης ως εκχύλισμα (3/4)

- Ενζυματική λιγνίνη: Παρασκευάζεται με συνδυασμό εκχύλισης και ενζυματικής υδρόλυσης των πολυσακχαριτών. Η ενζυματική λιγνίνη είναι χημικώς αναλλοίωτη (διατηρεί την δομή και τις ιδιότητες της πρωτολιγνίνης) αλλά περιέχει μικρά ποσοστά πολυσακχαριτών. Χρησιμοποιείται για αναλυτικούς σκοπούς και μελέτες της χημικής δομής της λιγνίνης. Παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι απαιτεί μεγάλους χρόνους παρασκευής.



Απομόνωση λιγνίνης ως εκχύλισμα (4/4)

- Νέες μέθοδοι: Νέες υποσχόμενες μέθοδοι εκχύλισης καθαρότερης και μεγαλύτερου μοριακού βάρους λιγνίνης από το ξύλο χρησιμοποιούν διάφορα ιοντικά υγρά για να εκχυλίσουν απ' ευθείας την λιγνίνη από το ξύλο. Ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται επίσης για να διαλύσουν και εκχυλίσουν τους πολυσακχαρίτες από το ξύλο αφήνοντας ως υπόλειμμα σχεδόν καθαρή λιγνίνη.



Απομόνωση λιγνίνης ως χημικό παράγωγο (1/3)

- Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μέθοδοι μετατροπής της λιγνίνης του ξύλου σε διαλυτά παράγωγα με χημικές αντιδράσεις. Τα παρασκευάσματα λιγνίνης που παράγονται με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαν να χωρισθούν σε δύο ομάδες:
 - παράγωγα με οργανικές ενώσεις, και
 - παράγωγα με ανόργανες ενώσεις.
- Και στις δύο περιπτώσεις διασπάται η δομή της λιγνίνης και αλλάζει δραστικά η χημική συμπεριφορά της.



Απομόνωση λιγνίνης ως χημικό παράγωγο (2/3)

- Παράγωγα με οργανικές ενώσεις: Ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων όπως μονο- και πολυ-υδροξυ-αλκοόλες, φαινόλες, αλδεΐδες, θειούχες ενώσεις, οργανικά οξέα κ.ά., παρουσία ανόργανων οξέων ως καταλυτών, αντιδρούν με την λιγνίνη και την μετατρέπουν σε διαλυτά παράγωγα. Τα παράγωγα της λιγνίνης ονομάζονται και οργανικό-διαλυτές λιγνίνες (organosoln lignins).



Απομόνωση λιγνίνης ως χημικό παράγωγο (3/3)

- Παράγωγα με ανόργανες ενώσεις. Η λιγνίνη αντιδρά με ένα μεγάλο αριθμό ανόργανων χημικών αντιδραστηρίων και μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτά παράγωγα. Στις αντιδράσεις αυτές ανήκουν οι διάφοροι μέθοδοι παραγωγής χαρτοπολτού και λεύκανσης. Τα κυριότερα παρασκευάσματα λιγνίνης της κατηγορίας αυτής (τεχνητές λιγνίνες) είναι τα λιγνοσουλφονικά άλατα και η αλκαλική λιγνίνη ή λιγνίνη Kraft.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Χημική δομή

Χημική δομή (1/2)

- Η λιγνίνη είναι ένα πολύπλοκο πολυμερές υλικό. Κάθε προσπάθεια απομόνωσης της από το ξύλο, ακόμη και στις πλέον ήπιες συνθήκες, προκαλεί μεταβολές στη χημική δομή της. Διάσπαση της σε απλές αναγνωρίσιμες χημικές ενώσεις, ανάλογες με εκείνες της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών, είναι ατελής και πολύ συχνά τα προϊόντα διάσπασης είναι πολύπλοκες ενώσεις ή ενώσεις που σχηματίζονται κατά την διάσπαση μάλλον παρά αντιπροσωπευτικές ενώσεις της δομής της πρωτολιγνίνης.



Χημική δομή (2/2)

- Για τους λόγους αυτούς, παρά τις τεχνολογικές εξελίξεις και εντατικές ερευνητικές προσπάθειες, η ακριβής χημική δομή και η χημική συμπεριφορά της λιγνίνης δεν είναι πλήρως γνωστές. Αναλυτικές έρευνες με παρασκευάσματα λιγνίνης, με προϊόντα διάσπασης, με διάφορες πρότυπες ενώσεις (model compounds) και μελέτες βιοσύνθεσης έχουν οδηγήσει έμμεσα σε συμπεράσματα για την χημική δομή της λιγνίνης.



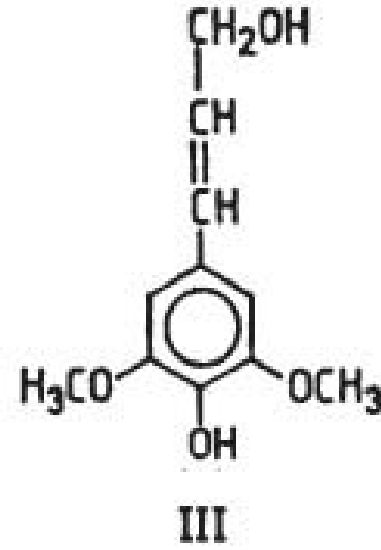
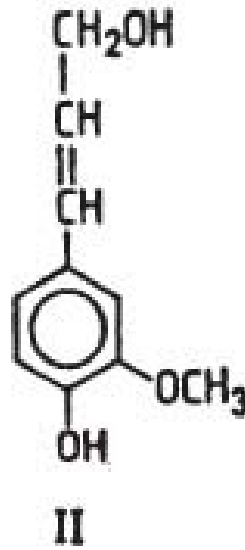
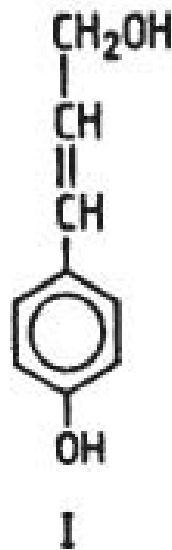
Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης (1/4)

- Με βάση αποτελέσματα των πιο πάνω αναλύσεων, βιοχημικών συνθέσεων, και συνθέσεων με πρότυπες προδρόμους ενώσεις και άλλων φυσικοχημικών αναλύσεων συμπεραίνεται ότι η λιγνίνη σχηματίζεται με ενζυματικό πολυμερισμό της κωνιφερυλικής αλκοόλης, συναπυλικής αλκοόλης και πικουμαρυλικής αλκοόλης.



Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης (2/4)

Σήμα 4.1. Πρόδρομοι ενώσεις της λιγνίνης: I= π-κουμαρυλική αλκοόλη , II= κωνιφερυλική αλκοόλη , III=συναπυλική αλκοόλη



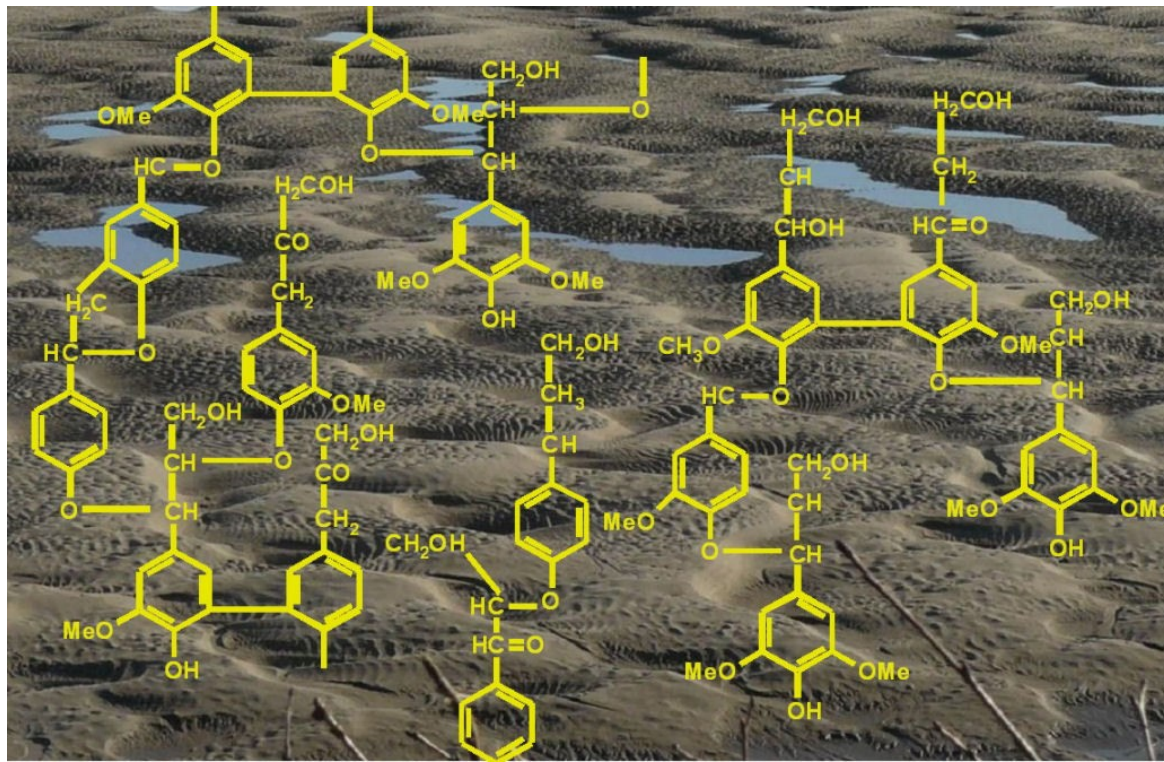
Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης (3/4)

- Ενζυματική αφυδρογόνωση ή οξείδωση με H_2O_2 των απλών τούτων ενώσεων οδηγεί στο σχηματισμό ελεύθρων ριζών. Οι ελεύθερες ρίζες των προδρόμων ενώσεων ενώνονται μεταξύ τους (πολυμερίζονται) με διάφορους τρόπους και σχηματίζουν ολιγομερείς αλυσίδες και στη συνέχεια ένα τρισδιάστατο πολυμερές πλέγμα.



Βασικές δομικές μονάδες λιγνίνης (4/4)

Σχήμα 4.2. Τμήμα πολυμερούς μορίου λιγνίνης



Μοντέλα μοριακής δομής λιγνίνης (1/4)

- Η λιγνίνη αποτελείται από διάφορες μονομερείς δομικές μονάδες (παράγωγα του φαινυλοπροπανίου) οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ένα σχετικά μεγάλο αριθμό διαφόρων δεσμών και σχηματίζουν το πολυμερές της. Η ποικιλότητα αυτή των δομικών μονάδων και των δεσμών καθιστά δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό της δομής του μεγαλομορίου της λιγνίνης.



Μοντέλα μοριακής δομής λιγνίνης (2/4)

- Με βάση αποτελέσματα αναλύσεων κατά στοιχείο και ενεργούς ομάδες, ανάλυσης προϊόντων διάσπασης, προσδιορισμού δεσμών, ανάλυσης με UV, IR και NMR φασματοσκοπία, και βιοσυνθετικών μελετών έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα για την μοριακή δομή της λιγνίνης.



Μοντέλα μοριακής δομής λιγνίνης (3/4)

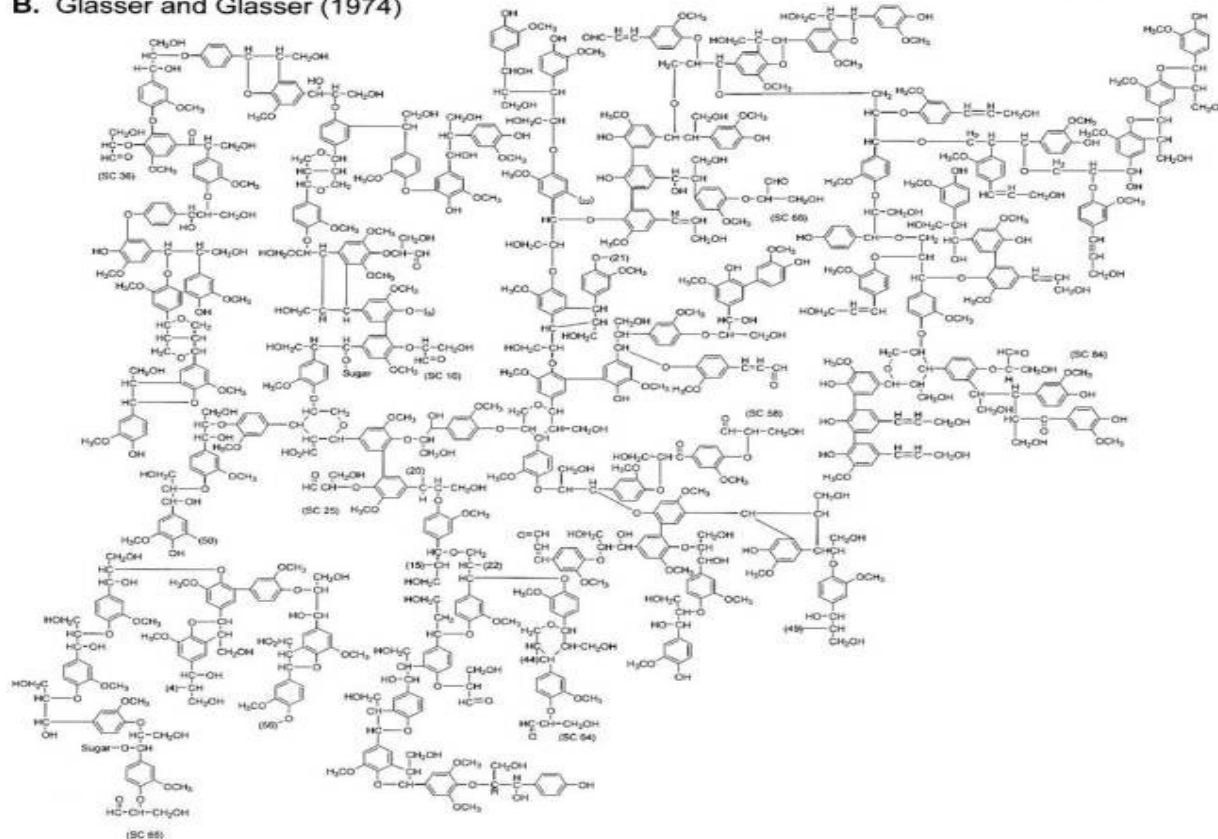
- Το πρώτο μοντέλο προτάθηκε από τον Freudenberg το 1964 για την λιγνίνη κωνοφόρων.
- Αργότερα ο Adler (1977) πρότεινε ένα περισσότερο απλοποιημένο μοντέλο για την λιγνίνη ερυθρελάτης.
- Οι Glasser και Glasser (1974) χρησιμοποίησαν ηλεκτρονικούς υπολογιστές και με βάση αποτελέσματα ενός μεγάλου αριθμού αναλυτικών μετρήσεων σχεδίασαν ένα μοντέλο της λιγνίνης κωνοφόρων αρχικά με 80 και αργότερα με 94 μονάδες φαινυλοπροπανίου.



Μοντέλα μοριακής δομής λιγνίνης (3/4)

Σχήμα 4.3. Μοντέλο μοριακής δομής λιγνίνης κωνοφόρων

B. Glasser and Glasser (1974)



Μοντέλα μοριακής δομής λιγνίνης (4/4)

- Σύγχρονοι ερευνητές προτείνουν μοντέλα στα οποία η λιγνίνη αποτελείται από διακλαδισμένα γραμμικά πολυμερή (13-20 μονάδων φαινυλοπροπανίου), τα οποία διαπλέκονται μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο, έντονα διακλαδισμένο πολυμερές δίκτυο με απροσδιόριστο βαθμό πολυμερισμού. Στα κωνοφόρα έχουν μεγαλύτερο βαθμό διακλάδωσης και βαθμό πολυμερισμού.



Μοριακό βάρος - βαθμός πολυμερισμού (1/2)

- Δεν έχει καταστεί δυνατό μέχρι σήμερα να προσδιορισθεί ο βαθμός πολυμερισμού της πρωτολιγνίνης παρά τα διάφορα μοντέλα που έχουν προταθεί για το μόριο της και τις νέες μεθόδους απομόνωσης της από το ξύλο με διάφορα ιοντικά υγρά (ionic liquids). Τούτο οφείλεται στο ότι τα διάφορα παρασκευάσματα λιγνίνης αποτελούν μέρος ή μικρά μόνο κλάσματα της πρωτολιγνίνης ή είναι προϊόντα διάσπασης ή/και πολυμερισμού του μεγαλομορίου σε μικρότερα μόρια.



Μοριακό βάρος - βαθμός πολυμερισμού (2/2)

- Έτσι ο βαθμός πολυμερισμού ή το μοριακό βάρος λιγνίνης που αναφέρεται στην βιβλιογραφία αφορά τα διάφορα παρασκευάσματα λιγνίνης.
- Το μοριακό βάρος της πρωτολιγνίνης είναι πολύ μεγαλύτερο από 100.000. Το μοριακό αυτό βάρος αντιστοιχεί σε ένα μέσο βαθμό πολυμερισμού μεγαλύτερο από 500.



Ανομοιογένεια δομής (1/3)

- Η λιγνίνη δεν είναι ομοιόμορφο υλικό. Η χημική σύσταση και δομή της ποικίλουν στα διάφορα φυτικά είδη, στα διάφορα μέρη του κορμού, στα διάφορα κύτταρα, ακόμη και στα διάφορα κυτταρικά τοιχώματα. Για το λόγο αυτό συχνά συναντούμε και τον όρο λιγνίνες.



Ανομοιογένεια δομής (2/3)

- Η λιγνίνη των κωφοφόρων δομείται κυρίως (από γουαϊακυλικές μονάδες (Gu= guaiacyl) και κατά ένα μικρό ποσοστό από συρινγκυλικές μονάδες (Sy=syringyl) και π-κουμαρυλικές μονάδες (H=p-hydroxyphenyl)).



Ανομοιογένεια δομής (3/3)

- Η λιγνίνη των πλατύφυλλων περιέχει μεγάλο ποσοστό συρινγκυλικών μονάδων που κυμαίνεται στα διάφορα είδη από 20-60%. Στους θάμνους και τα χόρτα το ποσοστό της συρινγκυλικής μονάδας κυμαίνεται σε μεγαλύτερα όρια (5-65%) και κατά μέσο όρο έχει τιμές ενδιάμεσες του ποσοστού των κωνοφόρων και πλατύφυλλων. Το ποσοστό των π-κουμαρυλικών μονάδων είναι μικρότερο στα πλατύφυλλα και μεγαλύτερο στους θάμνους και στα χόρτα.



Υπερμοριακή δομή (1/3)

- Δεν έχει ακόμη αποσαφηνισθεί εάν η λιγνίνη στη μορφή που βρίσκεται στα κυτταρικά τοιχώματα αποτελείται από αθροίσματα πολυμερών μορίων ή αποτελεί ένα συνεχές τρισδιάστατο πολυμερές πλέγμα. Είναι όμως από όλους αποδεκτό ότι τα μόρια ή το μόριο της λιγνίνης δεν έχουν κανονική διάταξη αλλά σχηματίζουν μια άμορφη μάζα μέσα στην οποία είναι εμβυθισμένα τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης και τα πολυμερή μόρια των ημικυτταρινών.



Υπερμοριακή δομή (2/3)

- Σύγχρονες μελέτες έχουν δείξει ότι η λιγνίνη μέσα στον ξύλινο ιστό συνδέεται με όλους τους πολυσακχαρίτες, εκτός από τους υδρογονικούς δεσμούς, τις δυνάμεις van der Waals και τις δυνάμεις χημειοπροσρόφησης και με χημικούς δεσμούς και δημιουργεί γέφυρες (σταυροειδείς συνδέσεις, crosslinking) μεταξύ των ημικυτταρινών και μεταξύ των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης.



Υπερμοριακή δομή (3/3)

- Η παραπάνω σύνδεση λιγνίνης και πολυσακχαριτών οδηγεί στη δημιουργία των λεγόμενων λιγνο-πολυσακχαριτικών σύμπλοκων (Lignin-Polysaccharide Complexes -LPC ή Lignin-Carbohydrate Complexes -LCC). Για την κατανόηση των σύμπλοκων αυτών έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα δόμησης των κυτταρικών τοιχωμάτων από τα πολυμερή της κυτταρίνης και ημικυτταρινών.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Βιοσύνθεση της λιγνίνης

Βιοσύνθεση της λιγνίνης (1/3)

- Η βιοσύνθεση της λιγνίνης έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων ερευνητικών μελετών. Η ερευνητική αυτή δραστηριότητα γίνεται παράλληλα με τις ερευνητικές προσπάθειες για την εξακρίβωση της χημικής δομής της λιγνίνης καθώς και των δυνατοτήτων βιομηχανικής αξιοποίησης της. Όλες οι μελέτες του έχουν γίνει οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η λιγνίνη σχηματίζεται από τις προδρόμους ενώσεις κωνιφερυλική αλκοόλη, σιναπυλική αλκοόλη και π-κουμαρυλική αλκοόλη.



Βιοσύνθεση της λιγνίνης (2/3)

- Η εναπόθεση της λιγνίνης στα κυτταρικά τοιχώματα αρχίζει μετά την αύξηση του κυττάρου και τον σχηματισμό του δευτερογενούς κυτταρικού τοιχώματος. Η λιγνινοποίηση αρχίζει από τις γωνίες των κυττάρων, προχωρεί στην μεσοκυττάρια στρώση και στη συνέχεια στο δευτερογενές τοίχωμα.



Βιοσύνθεση της λιγνίνης (3/3)

- Τα αυξανόμενα πολυμερή μόρια της λιγνίνης καταλαμβάνουν θέσεις στα διάκενα που υπάρχουν μεταξύ των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών και σχηματίζει τα λιγνο-πολυσακχαρδικά σύμπλοκα. Η λιγνοποίηση αποτελεί το τελικό στάδια ανάπτυξης και διαφοροποίησης των κυττάρων του ξύλου. Με την ολοκλήρωση της λιγνοποίησης το πρωτόπλασμα έχει τελείως καταναλωθεί και τα κύτταρα νεκρώνονται.





ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Ιδιότητες της λιγνίνης

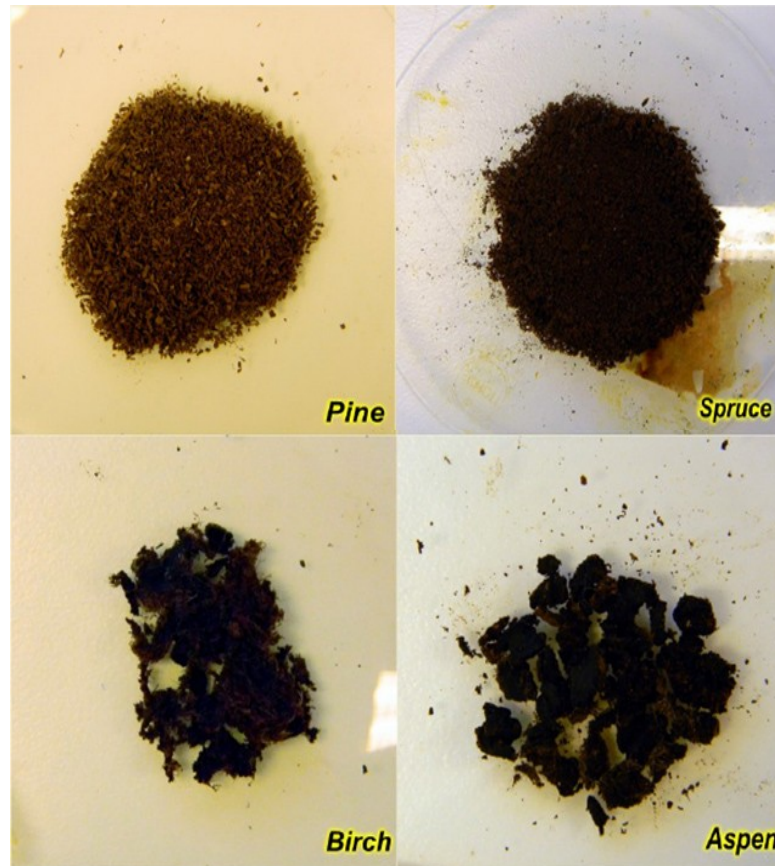
Χρώμα (1/4)

- Λιγνίνη που παρασκευάζεται με εκχύλιση (λιγνίνη Brauns, Bjorkman, ιοντική) έχει ανοικτό κίτρινο χρώμα και πιστεύεται ότι το χρώμα αυτό αντιπροσωπεύει και το χρώμα της πρωτολιγνίνης. Οργανικο-διαλυτές λιγνίνες που παρασκευάζονται με εκχύλιση σε οργανικούς διαλύτες παρουσία ανόργανων οξέων έχουν κίτρινο-καστανό χρώμα και τεχνητές λιγνίνες ανοιχτό καφέ έως καφέ χρώμα. Λιγνίνη που παρασκευάζεται με διάλυση των πολυσακχαριτών σε ισχυρά ανόργανα οξέα έχουν σκούρο-καφέ χρώμα.



Χρώμα (2/4)

Σχήμα 4.4. Παρασκευάσματα λιγνίνης Klason πεύκης, σημύδας, και λεύκης



Χρώμα (3/4)

- Η λιγνίνη δίνει χαρακτηριστικές χρωματικές αντιδράσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό της παρουσίας της σε φυτικούς ιστούς, στο χαρτοπολτό, το χαρτί κ.ά.. Υπάρχουν πολλά αντιδραστήρια που προκαλούν χρωματικές αλλαγές στην λιγνίνη. Η περισσότερο γνωστή χρωματική αντίδραση που χρησιμοποιείται στην ανίχνευση της λιγνίνης είναι το τεστ φλωρογλυκινόλης.



Χρώμα (4/4)

- Το τεστ φλωρογλυκ/νόλης συνίσταται στην τοποθέτηση μίγματος φλωρογλυκινόλης και υδροχλωρικού οξέος (αντιδραστήρια) στο εξεταζόμενο δείγμα. Παρουσία λιγνίνης δίνει χαρακτηριστικό κόκκινο (κασέρυθρο) χρώμα. Άλατα ανιλίνης, φαινόλες, ναφθόλες και αρωματικές αμίνες δίνουν επίσης χαρακτηριστικές χρωματικές αντιδράσεις με την λιγνίνη.



Φυσικές παράμετροι

- Το ειδικό βάρος της λιγνίνης κυμαίνεται από 1,35 έως 1,45 στα διάφορα παρασκευάσματα. Η λιγνίνη είναι άμορφη. Το σημείο τήξεως της δεν μπορεί να προσδιορισθεί γιατί η λιγνίνη διασπάται εύκολα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρουσιάζει όμως θερμοπλαστικές ιδιότητες με σημείο μαλάκωσης στην περιοχή 150-175°C. Είναι οπτικώς ενεργός ουσία και έχει δείκτη διάθλασης 1,61.
- Η λιγνίνη παρουσιάζει χαρακτηριστικά φάσματα απορρόφησης UV, IR και NMR.



Διαλυτότητα (1/3)

- Η λιγνίνη σε αντίθεση με την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες χαρακτηρίζεται ως υδρόφοβη ουσία. Ο χαρακτηρισμός αυτός είναι σχετικός γιατί και η λιγνίνη φέρει στο μόριο της πολικές ομάδες (υδροξύλια, καρβοξύλια, αιθερικούς δεσμούς κ.ά.) που σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς με το νερό. Έτσι η λιγνίνη έχει την ικανότητα να προσροφά νερό και να διογκώνεται.



Διαλυτότητα (2/3)

- Η υγροσκοπικότητα και διόγκωση είναι πολύ μικρότερη στην λιγνίνη σε σχέση με τους πολυσακχαρίτες. Για τον λόγο αυτό όταν η λιγνίνη βρίσκεται σε μίγμα με τους πολυσακχαρίτες (πχ ξύλο, χαρτοπολτός) περιορίζει την διόγκωση τους.



Διαλυτότητα (3/3)

- Η λιγνίνη, όπως και οι πολυσακχαρίτες, είναι αδιάλυτη στο νερό. Σε αντίθεση όμως με τους πολυσακχαρίτες ένα μέρος της πρωτολιγνίνης διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες (λιγνίνη Brauns, Bjorkman, ενζυματική) και σε ιοντικά υγρά.



Χημική δραστικότητα (1/5)

- Η λιγνίνη λόγω της παρουσίας στο μεγαλομόριο της ενός μεγάλου αριθμού διαφόρων χημικών ομάδων (αλιφατικών και φαινολικών υδροξυλίων, καρβοξυλικών ομάδων, μεθοξυ-ομάδων, αιθερικών δεσμών, φαινολικών δακτυλίων, διπλών δεσμών, κ.ά.) έχει μεγάλη χημική δραστικότητα και δίνει ένα μεγάλο αριθμό χημικών παραγώγων.



Χημική δραστικότητα (2/5)

- Τα παράγωγα της λιγνίνης είναι κυρίως προϊόντα αποικοδόμησης του μεγαλομορίου, προϊόντα αντικατάστασης χημικών ομάδων, προϊόντα οξείδωσης, αναγωγής και προϊόντα πολυμερισμού των παραγώγων αποικοδόμησης.



Χημική δραστικότητα (3/5)

- Από τον μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων της λιγνίνης αυτές που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι οι αντιδράσεις αποικοδόμησης και σύνθεσης που αφορούν:
α) την μελέτη της χημικής δομής της, β) την παραγωγή και λεύκανση του χαρτοπολτού, και γ) τις δυνατότητες αξιοποίησης της.



Χημική δραστικότητα (4/5)

Οι κυριότερες από τις αντιδράσεις αυτές είναι:

- Όξινη υδρόλυση
- Αλκοόλυση
- Σουλφονόλυση
- Αλκαλική υδρόλυση
- Χλωρίωση της λιγνίνης



Χημική δραστικότητα (5/5)

- Αντιδράσεις οξείδωσης
- Αντιδράσεις αναγωγής
- Αντιδράσεις πολυμερισμού
- Θερμική αποικοδόμηση
- Βιολογική αποικοδόμηση



Όξινη υδρόλυση

- Η λιγνίνη θερμαινόμενη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C παρουσία αραιών οξέων αποικοδομείται μερικώς σε μονομερή και ολιγομερή μόρια.



Αλκοόλυση

- Η πρωτολιγνίνη και τα παρασκευάσματα λιγνίνης με εκχύλιση αντιδρούν με τις αλκοόλες παρουσία ανόργανων οξέων και δίνουν διάφορα παράγωγα. Η αντίδραση συνοδεύεται και με αποπολυμερισμό της λιγνίνης (αλκοόλυση). Η αλκοόλυση αποτελεί τη βάση για την πολτοποίηση του ξύλου με οργανικούς διαλύτες.



Σουλφονόλυση

- Η λιγνίνη αντιδρά με το θειώδες οξύ (H_2SO_3 ή $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), τα όξινα ή τα ουδέτερα θειώδη άλατα του μαγνησίου, του ασβεστίου, του νατρίου και αμμωνίου σε θερμοκρασία 110-150°C και σχηματίζει λιγνοσουλφονικά οξέα ή τα αντίστοιχα άλατα. Στη σουλφονόλυση της λιγνίνης βασίζεται η όξινη μέθοδος απολίγνωσης και παραγωγής χαρτοπολτού από το ξύλο.



Αλκαλική υδρόλυση

- Θέρμανση της λιγνίνης σε υψηλές θερμοκρασίες (150-180°C) με αλκαλικά διαλύματα προκαλεί διάσπαση και αποικοδόμηση του μορίου της λιγνίνης.
- Υδρόλυση της λιγνίνης με διάλυμα NaOH αποτελεί την βάση της αλκαλικής μεθόδου (σόδας) και υδρόλυση με μίγμα NaOH+Na₂S την βάση της θειϊκής μεθόδου (Kraft) πολτοποίησης του ξύλου.



Χλωρίωση της λιγνίνης

- Η χλωρίωση της λιγνίνης αποτελεί την βάση της εργαστηριακής μεθόδου απολίγνωσης και παρασκευής ολοκυτταρίνης από το ξύλο.



Αντιδράσεις οξειδωσης (1/2)

- Κάτω από ειδικές συνθήκες ορισμένες οξειδωτικές ουσίες (όπως Cl_2 , HOCl , NaOCl , CaOCl , ClO_2) προκαλούν επιλεκτική οξειδωτική αποικοδόμηση της λιγνίνης χωρίς να προκαλέσουν ουσιώδη αλλοίωση στα μόρια των πολυσακχαριτών, ενώ άλλες ουσίες (όπως H_2O_2 , Na_2O_2 , O_2 , O_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) αντιδρούν με τη λιγνίνη και καταστρέφουν χρωμοφόρες ομάδες ή δημιουργούν νέες.



Αντιδράσεις οξείδωσης (2/2)

- Οι παραπάνω αντιδράσεις χρησιμοποιούνται κυρίως στη λεύκανση του χαρτοπολτού. Οξείδωση της λιγνίνης χρησιμοποιείται επίσης και ως μέθοδος παραγωγής βανιλίνης και άλλων φαινολικών παραγώγων από τα λύματα των βιομηχανιών παραγωγής χαρτοπολτού.



Αντιδράσεις αναγωγής (1/2)

- Λεύκανση του χαρτοπολτού με παράλληλη διατήρηση της λιγνίνης είναι δυνατό να γίνει και με χημικές ενώσεις που προκαλούν αναγωγή της λιγνίνης. Ο μηχανισμός λεύκανσης συνίσταται στη καταστροφή ή δημιουργία χρωμοφόρων ομάδων στο μεγαλομόριο της λιγνίνης με προσθήκη υδρογόνου σε ακόρεστες ομάδες, με αναγωγή αλδεϋδικών ομάδων ή με σχηματισμό λευκοενώσεων.



Αντιδράσεις αναγωγής (2/2)

- Οι σπουδαιότερες αναγωγικές ενώσεις που έχουν βρει βιομηχανική εφαρμογή στη λεύκανση κυρίως μηχανικού χαρτοπολτού είναι οι διθειονίτες $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ και ZnS_2O_4 .



Αντιδράσεις πολυμερισμού (1/2)

- Τα προϊόντα αποικοδόμησης της λιγνίνης (μονομερή ή ολιγομερή) είναι δυνατόν να πολυμερισθούν ή να συμπολυμερισθούν με άλλες ενώσεις σε μεγαλύτερα πολυμερή μόρια.



Αντιδράσεις πολυμερισμού (2/2)

- Πολυμερισμός της λιγνίνης των λυμάτων βιομηχανιών παραγωγής χαρτοπολτού (λιγνοσουλφονικά οξέα, λιγνίνη Kraft, λιγνίνη σόδα και organosolv) και συμπολυμερισμός με φορμαλδεΰδη, με φαινόλες, με μαλεϊκό οξύ με ουρία, με θειουρία, με διμεθυλαμίνη, με εποξειδία, με ουρεθάνες, με φουρφουράλη και άλλες πολυμεριζόμενες ενώσεις αποτελούν την βάση παραγωγής διαφόρων πλαστικών, συγκολλητικών ουσιών και άλλων πολυμερών προϊόντων.



Θερμική αποικοδόμηση (1/3)

- Η λιγνίνη είναι περισσότερο ανθεκτική στην επίδραση της θερμότητας από ότι οι πολυσακχαρίτες. Θέρμανση μέχρι του 150-160°C δεν προκαλεί ουσιαστικές αλλοιώσεις στην δομή της λιγνίνης. Σε θερμοκρασίες 170-200°C η λιγνίνη αποκτά πλαστικές ιδιότητες. Η θερμοκρασία μαλάκωσης ή υαλώδους μετάπτωσης (softening temperature) διαφέρει στα διάφορα είδη ξύλου και στα διάφορα παρασκευάσματα λιγνίνης και επηρεάζεται από το ποσοστό της υγρασίας.



Θερμική αποικοδόμηση (2/3)

- Η μείωση της θερμοκρασίας μαλάκωσης της λιγνίνης με την υγρασία έχει μεγάλη πρακτική σημασία στην κατεργασία του ξύλου (παραγωγή ξυλοφύλλων, πίεση μοριοσανίδων, ινοσανίδων, κάμψη, μηχανική αποϊνωση κ.ά.) γιατί μειώνει την απαιτούμενη ενέργεια κατεργασίας και βελτιώνει τις ιδιότητες των προϊόντων καθώς και στη αξιοποίηση της σε διάφορα προϊόντα.



Θερμική αποικοδόμηση (3/3)

- Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (200-300°C) αρχίζει αποπολυμερισμός του μεγαλομορίου της λιγνίνης με την διάσπαση κυρίως αιθερικών δεσμών και την παραγωγή αερίων προϊόντων. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300°C επέρχεται πλήρης αποπολυμερισμός της λιγνίνης και παράγονται άνθρακας, πίσσα, υγρά προϊόντα και αέρια προϊόντα.



Βιολογική αποικοδόμηση

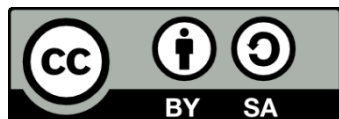
- Η λιγνίνη όπως όλα τα βιοπολυμερή αποσυντίθεται (αποικοδομείται) από διάφορους μικροοργανισμούς (μύκητες και βακτήρια). Σε αντίθεση με τους πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) η βιολογική αποικοδόμηση της λιγνίνης είναι βραδεία και για τον λόγο αυτό η λιγνίνη θεωρείται ότι εμποδίζει ή επιβραδύνει την βιολογική αποικοδόμηση των λιγνοκυτταρινών υλικών (ξύλο, φυτικές ίνες). Αποσύνθεση της λιγνίνης γίνεται από ειδικά ένζυμα που ονομάζονται λιγνολυτικά ένζυμα.





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Παπανικολάου Αναστάσιος
Θεσσαλονίκη, 30/ 8/ 2015



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ιωάννης Φιλίππου.
«Χημεία και Χημικά Προϊόντα Ξύλου. Λιγνίνη». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη
2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://eclass.auth.gr/courses/OCRS442/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

