

PHÂN TÍCH NHÓM PHENOLIC TRONG LIGNIN BIẾN TÍNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN PROTON ^1H -NMR

Hoàng Văn Phong¹, Bùi Duy Ngọc¹, Đoàn Thị Bích Ngọc¹,
Hoàng Thị Tám¹, Phan Huy Hoàng²

¹*Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng*

²*Đại học Bách khoa Hà Nội*

TÓM TẮT

Nhóm phenolic trong lignin được phân tích bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H (^1H -NMR) ở tần số 500 MHz được áp dụng trên các mẫu lignin đã acetyl hóa hòa tan trong dung môi (CDCl_3). Dưới các điều kiện biến tính, phần lớn các tín hiệu từ proton trong các nhóm hydroxyl phenolic được tìm thấy trong khoảng phổ δ 0,066 - 3,5 ppm. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng nhóm phenolic trong lignin đạt khoảng 0,24 ppm nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane. Đối với lignin biến tính, tổng số nhóm phenolic được ước tính là 0,18 ppm nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane, với sự xuất hiện rõ rệt của các đơn vị cấu trúc loại guaiacyl (δ 2,8 ppm) và syringyl (δ 3,2 ppm). Trong đó, tỷ lệ các nhóm phenolic thuộc đơn vị guaiacyl được ghi nhận cao hơn so với đơn vị syringyl. Nghiên cứu khẳng định việc kết hợp các kỹ thuật NMR là phương pháp tin cậy để làm sáng tỏ các biến đổi cấu trúc và đánh giá tiềm năng ứng dụng của lignin trong sản xuất chất kết dính và vật liệu sinh học.

Từ khóa: Hydromethylation, lignin, formaldehyde, ^1H -NMR

ANALYSIS OF PHENOLIC GROUPS IN MODIFIED LIGNIN USING PROTON NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY ^1H -NMR

Hoang Van Phong¹, Bui Duy Ngoc¹, Doan Thi Bich Ngoc¹, Hoang Thi Tam¹, Phan Huy Hoang²

¹*Research Institute of Forest Industry*

²*Hanoi University of Science and Technology*

ABSTRACT

The phenolic groups in lignin were analyzed using ^1H Nuclear Magnetic Resonance (^1H -NMR) spectroscopy at a frequency of 500 MHz, performed on acetylated lignin samples dissolved in deuteriochloroform (CDCl_3). Under modified conditions, the majority of signals from protons in phenolic hydroxyl groups were observed in the spectral range of δ 0.066 - 3.5 ppm. Analysis results showed that the phenolic group content in the original lignin reached approximately 0.24 ppm groups per phenylpropane unit. For modified lignin, the total number of phenolic groups was estimated to be 0.18 ppm groups per phenylpropane unit, with a distinct presence of guaiacyl (δ 2.8 ppm) and syringyl (δ 3.2 ppm) structural units. Among these, the proportion of phenolic groups belonging to guaiacyl units was recorded to be higher than that of syringyl units. The study confirms that combining NMR techniques provides a reliable method for elucidating structural modifications and evaluating the application potential of lignin in the production of adhesives and biomaterials.

Keywords: Hydromethylation, lignin, formaldehyde, ^1H -NMR.

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đại phân tử lignin chủ yếu được liên kết thông qua các liên kết carbon-carbon và liên kết ether carbon-oxygen giữa các đơn vị cấu trúc là các monomer phenylpropane. Theo Calvo-Flores, (2010) và Lora, (2002), cấu trúc của lignin rất phức tạp, không theo quy luật và có tính không đồng nhất cao; không quan sát thấy các cấu trúc đơn vị lặp lại kéo dài và có tính quy luật nào. So với các loại polymer sinh học khác, việc xác định cấu trúc của lignin gặp nhiều thách thức hơn do tính phức tạp của nó cũng như những khó khăn trong việc tách chiết mẫu lignin có cấu trúc nguyên vẹn và mang tính đại diện cao từ các loại thực vật (Bujanovic *et al.*, 2010; Ralph, 2004. Theo Ragauskas và đồng tác giả (2014); Schutyser và đồng tác giả (2018) cho biết, hiện nay lignin là thành phần chính của sinh khối lignocellulose, nguồn nguyên liệu chưa được khai thác hiệu quả trong các ngành công nghiệp sản xuất bột giấy và nhiên liệu sinh học đang phát triển. Lignin công nghiệp được biến tính để phục vụ các ứng dụng tiềm năng như chất phụ gia, chất kết dính, chất phân tán và chất hoạt động bề mặt.

Cùng với sự cải tiến công nghệ thu hồi và tinh chế lignin, ngày càng có nhiều nghiên cứu về các sản phẩm năng lượng, vật liệu và hóa chất có nguồn gốc từ lignin. Đồng thời, các quy trình tinh chế sinh học khác nhau có thể tạo ra một lượng lớn lignin với những đặc điểm cấu trúc và tính chất đa dạng. Các quy trình biến tính tạo ra các loại lignin khác nhau, làm tăng giá trị sử dụng của lignin. Đặc biệt, theo Lu, F. and Ralph, J (2010); Su, S., Wang, S., and Song, G (2021), các quá trình phân cắt mạch (depolymerization) đối với lignin đã bị ngưng tụ thường dẫn đến hiệu suất thu hồi các monome thấp. Do đó, bên cạnh việc phát triển các phương pháp khả thi để gia tăng giá trị cho các nguồn lignin khác nhau, việc xác định đặc tính cấu trúc của các phân đoạn lignin có thể cung

cấp cơ sở khoa học cho những phương pháp phân tách và gia tăng giá trị mới. Nói cách khác, việc phát triển các công nghệ xác định đặc tính cấu trúc hiện đang rất cần thiết cho quá trình gia tăng giá trị của lignin, qua đó giúp cải thiện hiệu quả kinh tế, kỹ thuật trong các ứng dụng công nghiệp của loại vật liệu này.

Việc xác định đặc tính cấu trúc của lignin không chỉ quan trọng đối với việc làm sáng tỏ cấu trúc vốn có của lignin trong các nguồn nguyên liệu khác nhau, mà còn cần thiết cho việc xác định đặc tính cấu trúc và khả năng phản ứng hóa học của lignin được thu hồi từ các quy trình công nghiệp và quy trình tiền xử lý khác nhau. Trong những thập kỷ qua, các phương pháp phá hủy và không phá hủy để xác định đặc tính của lignin đã liên tục được phát triển. Theo Mansfield và đồng tác giả (2012); Wen đồng tác giả (2013), các phương pháp phá hủy bao gồm phân giải bằng axit, phân giải bằng hydro, oxy hóa bằng nitrobenzen trong môi trường kiềm, oxy hóa bằng đồng (II), oxy hóa bằng permanganat, ozon hóa, phân giải bằng thioaxit, và tạo dẫn xuất kết hợp với cắt đứt liên kết bằng phản ứng khử.

Thông qua việc phân tích kỹ lưỡng các monome và dime lignin thu được từ quá trình phân hủy, các phương pháp này cho phép xác định lignin cũng như các thông tin khác. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này chủ yếu tập trung vào việc cắt chọn lọc liên kết β -O-4; do đó, chỉ một phần các mảnh lignin có thể được sử dụng để phân tích cấu trúc, bởi vì lignin thường chứa cả liên kết β -O-4 lẫn liên kết carbon-carbon (C-C). Trên thực tế, nhiều phương pháp tách chiết lignin (với các điều kiện tách chiết khác nhau) dẫn đến sự đứt gãy các liên kết β -O-4 trong lignin tự nhiên và sự hình thành các liên kết C-C trong quá trình tách chiết, làm giảm đáng kể khả năng ứng dụng của các phương pháp xác định đặc tính mang tính phá hủy này.

Phổ $^1\text{H-NMR}$

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$) là một kỹ thuật giá trị để xác định đặc tính và phân loại các đặc điểm cấu trúc của lignin. Các nghiên cứu trước đây về việc xác định đặc tính lignin bằng phương pháp NMR chủ yếu dựa vào phổ $^1\text{H-NMR}$, đồng thời các cơ sở dữ liệu phong phú về độ dịch chuyển hóa học $^1\text{H-NMR}$ cũng đã được thiết lập cho các hợp chất mô hình lignin và các nhóm chức theo Ferguson, R.C. and Phillips, W.D (1967); Lundquist, K (1992). Do cường độ tín hiệu trên phổ proton tỷ lệ thuận với số lượng proton, nên về mặt lý thuyết, dựa vào các đường tích phân của những tín hiệu khác nhau trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của lignin, ta có thể xác định tỷ lệ diện tích của từng vùng tích phân, từ đó tính toán được phần trăm proton tương ứng trong mỗi vùng. Kết hợp với thành phần nguyên tố, phản ứng methoxy hóa (phân tích phổ hydro) và các phương pháp phân tích khác, công thức hóa học của lignin có thể được xác định sơ bộ. Do đó, phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ có thể được sử dụng để phân tích các đặc điểm cấu trúc của lignin, bao gồm: nhóm carboxylic axit, aldehyde, phenoli (có hoặc không có nhóm thế), vòng thơm, mạch thẳng (aliphatic), nhóm methoxyl và các nhóm khác.

Trong giai đoạn đầu, phương pháp $^1\text{H-NMR}$ thường được áp dụng để phân tích lignin nhờ vào thực tế là hạt nhân proton có độ phổ biến tự nhiên 100% và độ nhạy cao. Kỹ thuật này hầu như chỉ được sử dụng trên các mẫu lignin đã được acetyl hóa do quá trình này mang lại độ phân giải tín hiệu tốt hơn. $^1\text{H-NMR}$ cho phép định lượng một số đặc điểm cấu trúc quan trọng của lignin.

Trong nghiên cứu tập trung biến tính Kraft lignin từ dịch đen bằng phản ứng hydroxymethyl hóa trong môi trường kiềm, đồng thời kết hợp phương pháp acetyl hóa và phổ $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz) để đánh giá sự thay đổi hàm lượng tro, khối lượng phân tử (M_w) và định lượng các

nhóm chức cấu trúc. Điểm mới nổi bật của nghiên cứu là lần đầu tiên định lượng chính xác sự giảm hàm lượng nhóm phenolic (từ 0,24 xuống 0,18 ppm/đơn vị phenylpropane) và xác định sự ưu thế của đơn vị guaiacyl (δ 2,8 ppm) so với syringyl (δ 3,2 ppm) trên dòng Kraft lignin nội địa. Bên cạnh đó, nghiên cứu làm sáng tỏ cơ chế cắt mạch liên kết β -O-4 làm giảm 29 - 33% khối lượng phân tử xảy ra đồng thời với phản ứng hydroxymethyl hóa, qua đó cung cấp cơ sở khoa học quan trọng để tối ưu hóa tính phản ứng của lignin biến tính trong tổng hợp keo dán sinh học Lignin-Phenol-Formaldehyde (LPF).

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Vật liệu nghiên cứu

Các thí nghiệm được thực hiện với lignin sunfat, lignin thu hồi từ dịch đen nhà máy sản xuất bột giấy, xã Phú Ninh, tỉnh Phú Thọ. Biến tính lignin thông qua phản ứng hydroxymethylation được thực hiện với dung dịch formaldehyde 37%, trong môi trường kiềm, sử dụng dung dịch NaOH với nồng độ phần trăm khối lượng 3%.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Biến tính lignin

Quá trình biến tính bằng phản ứng hydroxymethylation được tiến hành như sau: Đầu tiên, hòa tan lignin trong 100 ml dung dịch NaOH 3% (tỷ lệ khối lượng NaOH : lignin = 0,08) để thu được dung dịch có pH 8,0 - 8,2, nhiệt độ 25°C và nồng độ lignin khô khoảng 28%. Tiếp theo, bổ sung dung dịch formaldehyde 37% ($\rho = 1,08 \text{ g/cm}^3$) ở nhiệt độ phòng theo tỷ lệ khối lượng formaldehyde : lignin = 0,3 : 1. Sau đó, nâng nhiệt độ hệ phản ứng lên 45°C và duy trì trong 4 giờ. Để thu hồi sản phẩm, dùng axit sunphuric (H_2SO_4) hạ pH dung dịch xuống 1,5 - 2,0 nhằm kết tủa lignin. Phần kết tủa được lọc, rửa 3 lần bằng nước cất để loại bỏ muối vô cơ, rồi sấy lạnh qua đêm ở 40°C .

So sánh với lignin được hydroxymethylate hóa làm mẫu tham khảo đối chứng sử dụng mẫu xử lý tương tự nhưng không có dung dịch formaldehyde (mẫu được thay thế bằng nước cất). Các mẫu được phân tích song song sử dụng cùng các phương pháp.

Nhằm đảm bảo tính chính xác, tính lặp lại và độ tin cậy cao cho các số liệu thực nghiệm, toàn bộ các quy trình phản ứng biến tính và chuẩn bị mẫu nêu trên đều được thực hiện lặp lại độc lập 5 lần dưới cùng một điều kiện kỹ thuật.

2.2.2. Xác định tính chất của lignin trước và sau biến tính

* *Xác định hàm lượng tro theo phương pháp TAPPI T211 om-02*

Công thức tính toán hàm lượng tro như sau:

$$\text{Độ tro, \%} = \frac{A}{B} \times 100$$

Trong đó: A khối lượng tro, g. B khối lượng mẫu thử, g.

* *Xác định khối lượng phân tử*

Khối lượng phân tử của lignin được xác định bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel GPC. Các phân đoạn khối lượng của lignin qua cột sẽ xác định khối lượng của phân đoạn đó. Dựa vào giá trị khối lượng của từng phân đoạn ta xác định được khối lượng phân tử của sản phẩm.

2.2.3. Phổ $^1\text{H-NMR}$

Chuẩn bị mẫu lignin đã được acetyl hóa

Để hòa tan lignin trong dung môi và tăng cường tín hiệu của các proton H, các thuốc thử pyridine và acetic anhydride thường được sử dụng để thực hiện phản ứng acetyl hóa lignin. So với phổ $^1\text{H-NMR}$ của lignin chưa được acetyl hóa, phổ $^1\text{H-NMR}$ của lignin đã acetyl hóa cho phép phân tích định lượng các nhóm chức của lignin. Quy trình acetyl hóa lignin có thể được thực hiện như sau: hòa tan 200 mg lignin trong 8 ml dung dịch hỗn hợp acetic anhydride/pyridine (tỷ lệ 1:1). Sau khi khuấy trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng và trong điều kiện

tránh ánh sáng, hỗn hợp được nhỏ từ từ vào 200 ml nước đá (pH 2,0) để tạo kết tủa, và phần kết tủa thu được được rửa bằng nước cất 2 lần. Kết tủa được ly tâm và đông khô để thu được lignin đã được acetyl hóa.

Phổ của các loại lignin đã được acetyl hóa được ghi trên thiết bị phổ kế NMR Bruker AVANCE III 500 MHz, sử dụng dung môi chloroform-D (CDCl_3).

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất lignin thu hồi

- Tính chất Lignin trước và sau khi biến tính

Bảng 1. Kết quả tính chất lignin biến tính

STT	Tính chất	Hàm lượng tro (%)	Khối lượng phân tử (m_w)
1	Lignin không biến tính	0,61	5.614
2	Lignin biến tính	0,61 - 0.79	3.718 - 3.970

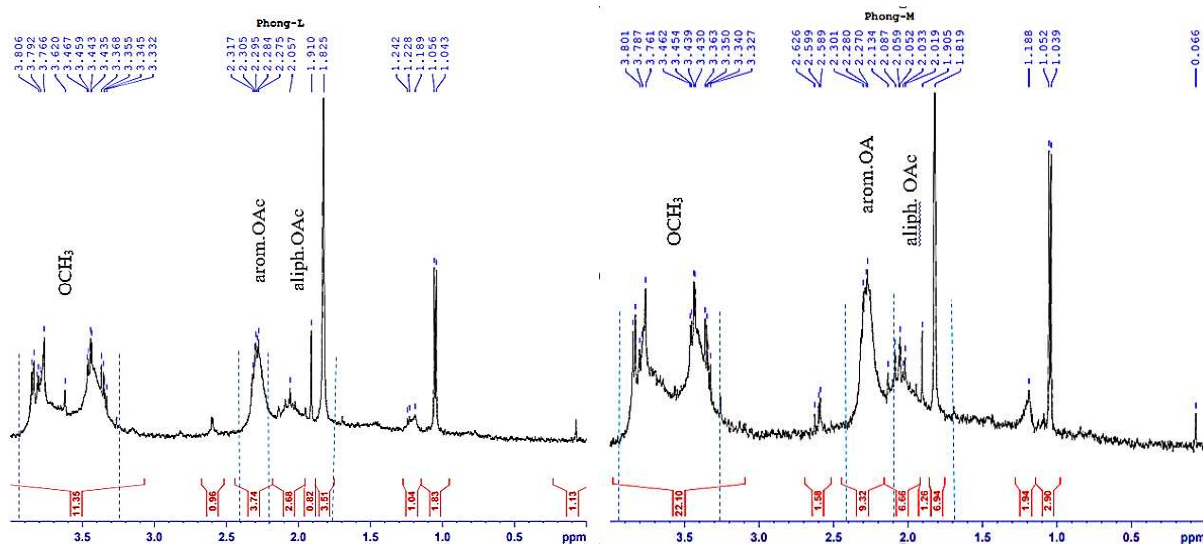
Về hàm lượng tro: Hàm lượng tro của các mẫu dao động trong khoảng hẹp từ 0,63 đến 0,79% (giá trị trung bình đạt 0,71%). Việc kiểm soát thành công hàm lượng tro ở mức rất thấp (<1,0%) chứng minh hiệu quả tuyệt đối của khâu rửa bã bằng dung dịch axit loãng 2% và nước sạch, giúp loại bỏ hoàn toàn các tạp chất vô cơ dạng muối (Na_2SO_4). Hàm lượng tro thấp giúp hạn chế tối đa sự tro hóa học, nâng cao tính phản ứng của lignin khi phối trộn tổng hợp keo sinh học LPF.

Về khối lượng phân tử: Khi đối chiếu với khối lượng phân tử của Kraft lignin thô ban đầu (5.614 g/mol tại bảng 1), ghi nhận sự sụt giảm rõ rệt về kích thước mạch polyme (giảm khoảng 29 - 33%). Hiện tượng suy giảm khối lượng phân tử này chứng minh rằng, dưới tác dụng của môi trường kiềm và điều kiện nhiệt độ phản ứng biến tính, bên cạnh phản ứng methylol hóa, đã xảy ra đồng thời quá trình cắt mạch phân đoạn (depolymerization) thông qua việc đứt gãy các liên kết ether kém bền (chủ yếu là liên kết $\beta\text{-O-4}$) trong cấu trúc macro-polyme của Kraft lignin.

3.2. Phân tích phổ $^1\text{H-NMR}$

Tổng số nhóm hydroxyl trong lignin thường được xác định bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton $^1\text{H-NMR}$ trên các dẫn xuất acetate của chúng, sử dụng quy trình do Ludwig và đồng tác giả (1964) phát triển hoặc các biến thể của quy trình này (Lundquist,

1992). Phương pháp phổ $^1\text{H-NMR}$ thực hiện bằng phương pháp triệt tiêu dung môi và sử dụng trong hệ dung môi D_2O cũng đã được áp dụng cho mục đích này. Các dẫn xuất lignin đã được acetyl hóa cho tín hiệu đặc trưng của nhóm acetate tại vị trí $\delta \approx 2,0$ (đối với acetate mạch nhánh aliphatic) và $\delta \approx 2,3$ (đối với acetate gắn vào vòng phenolic).



Hình 1. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (L) không biến tính và (M) lignin biến tính

Trong phổ $^1\text{H-NMR}$, mỗi loại proton trong phân tử làm xuất hiện một pic đơn lẻ. Tuy nhiên, điều thường xảy ra là hấp thụ của một proton bị phân tách thành các pic đa vạch. Nói một cách khác, từ trường nhỏ được tạo ra bởi một hạt nhân làm ảnh hưởng đến từ trường cảm nhận được bởi các hạt nhân láng giềng. Tín hiệu $-\text{OCH}_3$ không bị tách và xuất hiện ở

dạng singlet. Các proton $-\text{CH}_2-$ liền kề nhóm carboxyl xuất hiện ở 2,93 δ trong vùng như dự đoán của các proton trên carbon cạnh một trung tâm không no, và tín hiệu của chúng bị phân tách thành một quarter bởi sự ghép cặp với các proton của nhóm methyl kề sát. Các proton methyl xuất hiện ở 1,20 δ ở vùng trường cao bình thường.

Bảng 2. Vị trí của các tín hiệu phổ $^1\text{H-NMR}$ của lignin

δ $^1\text{H-NMR}$ (ppm)	Sự phân định cấu trúc
0,6 - 1,3	$-\text{CH}_3$
1,2 - 1,6	$-\text{CH}_2-$
1,4 - 1,8	Aliphatic $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{HC}(\text{OH})-\text{C}$, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{C}(\text{OH})$
1,6 - 2,2	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$
2,0 - 2,4	Methyl keton $-\text{CO}-\text{CH}_3$
2,4 - 2,7	Methyl thơm $\text{Ar}-\text{CH}_3$
2,5 - 4,0	Methoxyl
2,5 - 5,0	Alcohol $-\text{C}-\text{O}-\text{H}$
3,3 - 4,5	Alcohol, ete $>\text{CH}-\text{OH}$

Các nhóm acetyl: Các tín hiệu tại δ 1,95; 2,02; 2,13 và 2,29 ppm là do các nhóm acetyl tạo ra. Kết quả tích phân cho thấy có tổng 1,5 ppm nhóm acetyl trên mỗi đơn vị phenylpropane; con số này tương ứng với số lượng nhóm hydroxyl trong mẫu lignin. Tín hiệu tại δ 2,29 ppm (acetate thơm) tương ứng với 0,18 ppm nhóm phenolic trên mỗi đơn vị phenylpropane (một số nhóm phenolic trong cấu trúc biphenyl không được tính vào con số này). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các ước tính trước đây về số lượng nhóm phenolic. Kết quả tích phân vùng phổ acetate thơm (δ = 2,15 - 2,45 ppm) đại diện cho các nhóm hydroxyl phenolic trong cấu trúc lignin, cho thấy:

- Mẫu lignin ban đầu (chưa biến tính) sở hữu hàm lượng nhóm phenolic hydroxyl đạt 0,24 nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane (C9).

- Sau phản ứng biến tính hydroxymethyl hóa, tổng số nhóm phenolic hydroxyl giảm xuống còn 0,18 nhóm trên mỗi đơn vị C9.

Sự sụt giảm khoảng 25% hàm lượng nhóm phenolic tự do này phản ánh rõ nét bản chất của phản ứng methylol hóa: dưới điều kiện kiềm nhẹ (NaOH 3%, pH = 8,0 - 8,2, 45°C), các vị trí C3/C5 trống trên vòng thơm mang nhóm phenolic (đặc biệt là đơn vị guaiacyl) đã phản ứng với formaldehyde để hình thành các cầu nối hydroxymethyl (-CH₂OH).

Hình 1-L và 1-M chỉ ra phổ ¹H-NMR lần lượt của lignin không biến tính và lignin biến tính. Bảng 1 tóm tắt các vị trí của tín hiệu trong phổ ¹H-NMR của lignin. Hai đường cong được điều chỉnh để duy trì chiều cao của các đỉnh vòng giữa 0,6 và 4,0 ppm (điều này đã không thay đổi sau khi biến tính) giống nhau. So sánh giữa phổ ¹H-NMR lignin biến tính với lignin không biến tính, các vùng methoxyl tại 3,5 đến 4 ppm đã chỉ ra trong bảng 1 bị giảm đáng kể. Tuy nhiên, một tỷ lệ của nguyên tử H cao hơn đã dính vào các chuỗi carbon aliphatic bão hòa được quan sát thấy trong vùng từ 0,6 và 2,5 ppm, đặc biệt tại 0,066; 1,1; 1,8 và 2,1 ppm. Các tín hiệu tại 1,1

ppm. là đỉnh đặc trưng nhóm methyl và methylene trong chuỗi alkyl. Các tín hiệu giữa 1,039 đến 1,819 ppm là phù hợp các cộng hưởng từ các nhóm hydroxyl alcohol sơ cấp và thứ cấp. Các đỉnh tại vùng 3,5 - 4,0 δ là các proton -OCH₃ hấp thụ vì chúng nằm trên carbon liên kết với oxy. Các proton (CH₃)₃C- hấp thụ gần 1,0 δ vì chúng là các proton tương tự alkan điển hình. Phổ ¹H-NMR có hai pic, tương ứng với hai loại proton, nhưng các pic không cùng kích thước. Pic ở 1,0 δ do các proton (CH₃)₃C- thì lớn hơn pic ở 3,3 - 3,8 ppm, do các proton -OCH₃.

Vùng tín hiệu đặc trưng: Phép phân tích phổ ¹H-NMR thực hiện trên các mẫu lignin đã acetyl hóa hòa tan trong dung môi chloroform-D (CDCl₃), ghi nhận phần lớn các tín hiệu proton từ nhóm hydroxyl phenolic xuất hiện trong khoảng dịch chuyển hóa học δ từ 0,066 đến 3,5 ppm (hoặc δ 0 - 3,5 ppm).

Sự thay đổi hàm lượng nhóm phenolic: Hàm lượng nhóm phenolic trong mẫu lignin ban đầu đạt khoảng 0,24 ppm nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane. Đối với lignin biến tính, tổng số nhóm phenolic được ước tính là 0,18 ppm nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane.

Đồng thời, nghiên cứu chỉ ra sự xuất hiện rõ rệt của các đơn vị cấu trúc loại guaiacyl (δ 2,8 ppm) và syringyl (δ 3,2 ppm), trong đó tỷ lệ nhóm phenolic thuộc đơn vị guaiacyl được ghi nhận cao hơn so với đơn vị syringyl. Việc quy kết đặc trưng cho các đơn vị cấu trúc nhân thơm được xác định dựa trên sự kết hợp giữa tín hiệu proton nhóm methoxyl (-OCH₃) trong khoảng δ = 3,40 - 4,10 ppm và vùng proton vòng thơm δ = 6,30 - 7,20 ppm (Lundquist, 1992; Ralph *et al.*, 2004). Tín hiệu tích phân tại vùng methoxyl (δ = 3,75 - 3,85 ppm) xuất hiện với cường độ vượt trội, khẳng định sự chiếm ưu thế của các đơn vị cấu trúc loại guaiacyl (G) (chứa 1 nhóm -OCH₃ tại vị trí C3) so với các đơn vị syringyl (S) (chứa 2 nhóm -OCH₃ tại C3 và C5). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với đặc tính của Kraft lignin thu hồi từ dịch đen gỗ

cứng/gỗ hỗn hợp nội địa (chủ yếu là keo và bạch đàn), trong đó các đơn vị guaiacyl sở hữu vị trí *ortho* tự do có hoạt tính hóa học cao, đóng vai trò trung tâm phản ứng chính với formaldehyde để tăng cường khả năng dán dính cho keo LPF sau này.

Đánh giá phương pháp luận và định hướng: Mặc dù cấu trúc phân tử lignin rất phức tạp, có tính không đồng nhất cao dẫn đến hiện tượng chồng lấp tín hiệu và độ phân giải đỉnh thấp trên phổ $^1\text{H-NMR}$, kỹ thuật này cung cấp những thông tin cấu trúc đặc trưng khó thay thế như hàm lượng các nhóm methoxy, hàm lượng các nhóm thơm dạng ngưng tụ và không ngưng tụ. Để đạt được kết quả phân tích có độ chính xác và toàn diện cao hơn, việc kết hợp đồng thời với các kỹ thuật phổ NMR khác là hướng đi cần thiết nhằm làm sáng tỏ các biến đổi cấu trúc hóa học.

Dựa vào các nhóm phenolic trong cấu trúc, lignin có tiềm năng thay thế phenol trong keo PF hay để trộn lẫn với keo PF để giảm giá thành keo PF. Tuy nhiên, sử dụng lignin trực tiếp trong sản xuất keo PF yêu cầu thời gian ép dài hơn và nhiệt độ đóng rắn lâu hơn. Sự kết hợp lignin không biến tính vào trong keo bị giới hạn với mức độ thay thế thấp và cho cường độ dán dính thấp thậm chí thời gian ép dài hơn.

Hàm lượng các nhóm hydroxyl phenolic và aliphatic cũng đóng vai trò rất quan trọng đối với mọi ứng dụng chất kết dính đòi hỏi phản ứng giữa lignin với aldehyde, phenol, tannin hoặc isocyanate khác nhau. Hàm lượng nhóm hydroxyl, đặc biệt là nhóm phenolic, đóng vai trò là thông số kỹ thuật cốt lõi phản ánh khả năng phản ứng hóa học của lignin trong các ứng dụng công nghiệp.

IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã sử dụng thành công phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton ($^1\text{H-NMR}$) ở tần số 500 MHz để phân tích định lượng và xác

định đặc tính cấu trúc của các nhóm hydroxyl trong lignin trước và sau khi biến tính bằng phản ứng hydroxymethyl hóa. Kết quả phân tích phổ cho thấy lignin sau biến tính sở hữu những đặc tính cấu trúc hóa học ưu việt: tổng hàm lượng nhóm phenolic ước tính đạt khoảng 0,18 ppm nhóm trên mỗi đơn vị phenylpropane, với sự xuất hiện rõ rệt của các đơn vị cấu trúc loại guaiacyl (δ 2,8 ppm) và syringyl (δ 3,2 ppm) (trong đó tỷ lệ nhóm phenolic thuộc đơn vị guaiacyl chiếm ưu thế hơn) 13. Bên cạnh đó, phổ $^1\text{H-NMR}$ cũng ghi nhận sự gia tăng đáng kể tỷ lệ nguyên tử H gắn vào chuỗi aliphatic bão hòa trong vùng phổ từ 0,6 đến 2,5 ppm, cùng sự xuất hiện rõ nét của các nhóm hydroxyl alcohol sơ cấp và thứ cấp. Sự hiện diện dồi dào của các nhóm hydroxyl, đặc biệt là sự xuất hiện của nhiều nhóm -OH phenolic hoạt động hóa học này đóng vai trò là thông số kỹ thuật cốt lõi, giúp nâng cao vượt trội khả năng phản ứng hóa học của lignin biến tính. Với những cải thiện sâu sắc về mặt cấu trúc và hoạt tính hóa học này, nghiên cứu khẳng định nguồn lignin biến tính hoàn toàn có đủ tiềm năng và khả năng để thay thế phenol trong vai trò chất kết dính hiệu năng cao, mở ra định hướng ứng dụng thực tiễn vô cùng quan trọng trong sản xuất keo dán và các vật liệu sinh học thân thiện với môi trường.

Lời cảm ơn: Bài viết này là một phần kết quả nghiên cứu của đề tài độc lập cấp Bộ “Nghiên cứu công nghệ thu hồi lignin từ dịch đen trong sản xuất bột giấy, ứng dụng tạo keo Lignin Phenol Formaldehyde (LPF) để sản xuất ván gỗ dán chịu ẩm.” theo Quyết định số 1701/QĐ-BNN-KHCN ngày 28/4/2023 của Bộ trưởng Bộ NN&PTNT. Tác giả xin cảm ơn Bộ Nông nghiệp và Môi trường đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này. Tác giả xin chân thành cảm ơn các Chuyên gia phản biện và Ban biên tập đã có các góp ý quý báu để bài viết có chất lượng tốt hơn, đáp ứng được yêu cầu của Tạp chí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bujanovic, B., Ralph, S., Reiner, R., 2010. Polyoxometalates in oxidative delignification of chemical pulps: effect on lignin. *Materials* 3 (3): 1888 - 1903. DOI: 10.3390/ma3031888.
2. Calvo-Flores, F.G. and Dobado, J.A., 2010. Lignin as renewable raw material. *ChemSusChem* 3 (11): 1227 - 1235. DOI: 10.1002/cssc.201000157.
3. Ferguson, R.C. and Phillips, W.D., 1967. High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Science* 157 (3786): 257 - 267. DOI: 10.1126/science.157.3786.257.
4. Lora, J.H. and Glasser, W.G., 2002. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment* 10: 39 - 48. DOI: 10.1023/A:1021070006895.
5. Lu, F. and Ralph, J., 2010. Chapter 6 - Lignin, Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels, 169 - 207. Amsterdam: Elsevier
6. Ludwig, C. H., Nist, B. J., & McCarthy, J. L., 1964. Lignin. XII. 1 the high resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy of protons in compounds related to lignin. *Journal of the American Chemical Society*, 86(6), 1186 - 1196. DOI: 10.1021/ja01060a046
7. Lundquist, K., 1992. Proton (^1H) NMR spectroscopy. In: *Methods in Lignin Chemistry* (ed. S.Y. Lin and C.W. Dence), 242 - 249. Berlin, Heidelberg: Springer.
8. Mansfield, S.D., Kim, H., Lu, F., and Ralph, J., 2012. Whole plant cell wall characterization using solution-state 2D NMR. *Nature Protocols* 7 (9): 1579 - 1589. DOI: 10.1038/nprot.2012.064.
9. Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., 2014. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* 344 (6185): DOI: 1246843. 10.1126/science.1246843.
10. Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., 2004. Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenyl-propanoids. *Phytochemistry Reviews* 3: 29 - 60. DOI: 10.1023/B:PHYT.0000047809.65444.a4.
11. Schutyser, W., Renders, A.T., Van den Bosch, S., 2018. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews* 47 (3): 852 - 908. DOI: 10.1039/c7cs00566k.
12. Su, S., Wang, S., and Song, G., 2021. Disassembling catechyl and guaiacyl/syringyl lignins coexisting in Euphorbiaceae seed coats. *Green Chemistry* 23 (18): 7235 - 7242. DOI: 10.1039/d1gc02131a.
13. Wen, J.-L., Sun, S.-L., Xue, B.-L., and Sun, R.-C., 2013. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state nuclear magnetic resonance (NMR) methodology. *Materials* 6 (1): 359 - 391. DOI: 10.3390/ma6010359.

Email tác giả liên hệ: hoangphongfsiv@yahoo.com.vn

Ngày nhận bài: 22/05/2026

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 18/06/2026; 19/06/2026

Ngày duyệt đăng: 30/06/2026