



CHEMICKÉ ZMENY PRI TERMICKEJ MODIFIKÁCII DREVA

František Kačík – Danica Kačíková

Abstract

Thermal modification of wood changes several of its chemical, mechanical and physical properties. Since no chemicals are required and only water and heat are used, the thermal modification of wood is environmentally friendly process. The properties change is mainly caused by thermal degrading of hemicelluloses via deacetylation, depolymerisation and dehydration. Acid catalyzed degradation leads to the formation of formaldehyde, 2-furaldehyde and other aldehydes. Cellulose crystallinity increases up to 200 °C due to degradation of amorphous part, resulting in a decreased accessibility of hydroxyl groups to water molecules. Content of lignin increases, however several degradation and condensation reactions take place during wood heating.

Key words: *thermal modification, chemical changes, wood, hemicelluloses, cellulose, lignin*

ÚVOD

S rozvojom civilizácie sa použitie dreva menilo a v mnohých oblastiach postupne strácalo svoj význam a naopak, drevo začalo používať v iných oblastiach (výroba papiera, aglomerovaných materiálov, chemických zlúčenín atď.). Možno však pozorovať istú renesanciu používania dreva v takých oblastiach, v ktorých bolo v minulých desaťročiach vytláčané kovmi a plastickými látkami. Vďaka svojim pozitívnym vlastnostiam drevo držalo vždy krok s technickým rozvojom v stavebníctve. Mnohostrannosť tohto materiálu a nové poznatky z oblasti technológie výroby a spracovania umožňujú jeho stále širšie použitie.

Vplyv termického pôsobenia na vlastnosti dreva sa skúmajú už pomerne dlho. Stamm a Hansen (1937) sledovali pokles rovnovážnej vlhkosti, napučania a zosychania dreva pri ohreve v rôznych plynch. Pri termickom pôsobení dochádza aj k zlepšeniu rozmerovej stability dreva (Stamm et al. 1946). Vtedajšie výsledky výskumu však neboli využité v praxi, pravdepodobne kvôli nedostatku kvalitného dreva (Esteves, Pereira 2009). Výskum však pokračoval ďalej a najmä v posledných rokoch nadobudol vysokú intenzitu a začal sa aplikovať v priemysle niektorých európskych štátov.

V poslednom období výrazne vzrástol záujem o termicky modifikované drevo. Tento záujem je spôsobený zníženou produkciou trvanlivej drevnej suroviny, zvýšeným záujmom o trvanlivý stavebný materiál a legislatívnymi zmenami, ktoré obmedzujú používanie toxických látok (Esteves, Pereira 2009, Turner et al. 2010). V súčasnosti má najväčší komerčný význam najmä päť rôznych postupov, po jednom vo Fínsku (Termowood),

v Holandsku (Plato Wood), v Nemecku (OHT – Oil Heat Treatment Wood) a dva vo Francúzsku (Bois Perdure a Rectification). Nové spôsoby sa rozvíjajú v Dánsku (WTT) a v Rakúsku (Huber Holz). Niektoré z týchto procesov sa zavádzajú, výroba iných je v plnej prevádzke. Používajú sa viaceré druhy dreva, pri rôznych technologických podmienkach, ktoré závisia na druhu dreveniny a finálnom spôsobe použitia. Teploty úpravy sa pohybujú v rozsahu 160 – 260 °C, ale rozdiely medzi jednotlivými modifikáciami sú pri použití plynného prostredia (dusík, para...), vlhkosť prostredia, použitie olejov ap. (Esteves, Pereira 2009). Podrobnejšie údaje o rôznych metódach modifikácie dreva sú v monografii Reinprechta a Vidholdovej (2008).

Medzi najvýznamnejšie zmeny, ktoré nastávajú pri termickej modifikácii dreva, patria: úbytok na hmotnosti, anatomické zmeny, zmeny rovnovážnej vlhkosti, rozmerovej stability, trvanlivosti, mechanických a fyzikálnych vlastností. Zmeny týchto vlastností vo väčšej alebo menšej miere súvisia aj so zmenami v chemickom zložení jednotlivých zložiek dreva. Cieľom tohto príspevku je stručné zhrnutie súčasných poznatkov o chemických zmenách pri termickej modifikácii dreva.

CHEMICKÉ ZMENY DREVA PRI TERMICKOM PÔSOBNÍ

Zvýšená teplota spôsobuje aj chemické zmeny hlavných zložiek dreva a extraktívnych látok. Ich rozsah závisí od dĺžky pôsobenia a teploty, pri ktorej sa termická modifikácia vykonáva. Burgois et al. (1989) považujú teplotu za hlavný faktor chemických zmien v dreve. Pri teplotách 20 °C až 150 °C dochádza k sušeniu dreva, pričom drevo stráca vodu, počínajúc voľnou vodou a končiac vodou viazanou. V rozsahu teplôt 180 až 250 °C, ktoré sa zvyčajne používajú na termickú úpravu dreva, prebiehajú v dreve významné chemické zmeny. Pri teplotách vyšších ako 250 °C sa začína proces zuhoľnatenia, vzniká oxid uhličitý a ďalšie pyrolýzne produkty (Bubeníková, Veľková 2007).

ZMENY HEMICELULÓZ PRI TERMICKOM PÔSOBNÍ

Ako prvé sa z hlavných zložiek dreva pri termickom pôsobení začínajú meniť hemicelulózy a to už pri relatívne nízkych teplotách. Ich degradácia začína deacetyláciou a vznikajúca kyselina octová pôsobí ako katalyzátor depolymerizačných reakcií a ďalej urýchľuje rozklad polysacharidov. Kyslo katalyzované reakcie vedú k vzniku formaldehydu, 2-furaldehydu a ďalších aldehydov (Kačík 1997, Tjeerdsma et al. 1998, Kačík, Marková 2000c, Sivonen et al. 2002, Nuopponen et al. 2004). Okrem uvedených aldehydov vznikajú aj ďalšie prchavé produkty. Podľa niektorých názorov sa ako medzi produkty pri termickom štiepení polysacharidov netvoria monosacharidy. Tvorba nízkomolekulových degradačných produktov prebieha radikálovým spôsobom za nehydrolytického štiepenia glykozidových väzieb. Podľa tohto mechanizmu sú finálnymi produktmi termickej degradácie tieto zlúčeniny: metanol, kyselina octová a prchavé heterocyklické zlúčeniny (furan, γ -valerolaktón).

Pri dehydratačných reakciách sa odštiepujú aj hydroxylové skupiny z hemicelulózy (Weiland, Guyonnet 2003). Množstvo sacharidov v termicky upravenom dreve klesá úmerne podmienkam termického pôsobenia (teplota, čas) a závisí aj od druhu dreveniny, napr. pokles pri úprave *Betula pendula* je väčší ako pri *Pinus sylvestris* (Zaman et al. 2000). Pri experimentoch s *Picea abies* Alén et al. (2002) zistili, že hemicelulózy sa

odbúravajú ľahšie ako celulóza a xylány sa degradovali z hemicelulóz najľahšie. Esteves et al. (2008) stanovili sacharidy pred a po termickom pôsobení na eukalyptové drevo, pričom zistili že hemicelulózy sa rozkladajú ako prvé, čo sa prejavilo poklesom výťažkov xylózy, arabinózy, galaktózy a manózy. Hlavnými sacharidmi v holocelulóze smrekového dreva sú D-glukóza a D-manóza. Vplyvom zvyšujúcej sa teploty vzrastá podiel D-glukózy a v dôsledku termického rozkladu hemicelulóz výrazne klesá podiel D-manózy, D-xylózy a D-ramnózy (Marková 1998, Kačík et al. 2001.).

ZMENY CELULÓZY PRI TERMICKOM PÔSOBNÍ

Celulóza je odolnejšia voči termickému pôsobeniu v porovnaní s hemicelulózami a to pravdepodobne v dôsledku jej kryštalickej štruktúry. Podľa Burgoisa a Guyonneta (1988) sa celulóza pri ohreve borovicového dreva pri teplote 260 °C v atmosfére bez prítomnosti kyslíka nemení veľmi výrazne. Podobné výsledky publikovali Yildiz et al. (2006). Vyššiu odolnosť celulózy v porovnaní s hemicelulózami zistili aj Esteves et al. (2008), ktorí pozorovali vzrast glukózy k necelulóзовým sacharidom po termickej úprave. Kryštalinita celulózy vzrastá v dôsledku ľahšieho odbúrania amorfného podielu, čo vedie k zhoršenému prístupu pre molekuly vody a tým aj k poklesu rovnovážnej vlhkosti (Wikberg, Manuu 2004, Boonstra, Tjeerdsma 2006, Kačík, Marková 2000b).

Pri zahrievaní celulózy v rozsahu teplôt 120 až 350 °C prebiehajú najmenej tri primárne reakcie: termooxidácia, dehydratácia a depolymerizácia spojená s tvorbou glykózanov. Paralelný priebeh týchto reakcií v značnej miere ovplyvní výsledok procesu. Termooxidácia a dehydratácia sú kontrolované difúznymi procesmi a prebiehajú predovšetkým v amorfných podieloch polysacharidov. Amorfné podiely celulózy obsahujú sorbovaný kyslík, ktorý je veľmi ťažko odštiepiteľný a pri jednotlivých technologických procesoch v praxi sa termooxidácia v určitom rozsahu vždy uplatňuje. Všeobecne sa predpokladá, že termooxidácia prebieha štatisticky radikálovým reťazovým mechanizmom. Súčasne sa pozoruje depolymerizácia celulózy, ktorá sa zastaví pri hodnote priemerného polymerizačného stupňa 170 až 190. Štatistická degradácia reťazca celulózy pravdepodobne nastáva pôsobením vody a katalytického účinku protónu. Amorfné podiely celulózy obsahujú aj pri použitých teplotách malé množstvo vody a organických kyselín, ktoré sa môžu tvoriť odštiepením acetylových, resp. iných kyslých skupín. Priebeh uvedených reakcií môže v značnej miere ovplyvniť priebeh degradácie celulózy pri vyšších teplotách, výťažok niektorých produktov a priebeh procesu horenia celulóзовých materiálov (Košík et al. 1972, Košík et al. 1976, Košík 1987).

Pri termickom pôsobení na celulózu dochádza k jej depolymerizácii a tvorbe krátkych reťazcov, ktoré sú rozpustné v alkalických roztokoch a v niektorých prípadoch môžu reagovať ako hemicelulózy, napr. pri jej stanovení rôznymi spôsobmi, ktoré dávajú rôzne výsledky (Kučerová et al. 2009).

ZMENY LIGNÍNU PRI TERMICKOM PÔSOBNÍ

Trojrozmerná benzenoidná štruktúra lignínov značne odoláva tepelnému pôsobeniu. Najmä pri pomalom zahrievaní za atmosferického tlaku sa vytvoria podmienky na kondenzačné reakcie. Výťažok prchavých produktov je relatívne nízky, na rozdiel od vysokého výťažku uhlia. Najdôležitejšie monoméne produkty, tvoriace sa termolýzou

lignínu, sú fenoly, ktoré majú určitý vzťah k pôvodnej C9 stavebnej jednotke lignínov. Produkty termolýzy lignínu sa môžu čiastočne demetylovať a alifatický reťazec sa v rôznom rozsahu štiepi, takže obsahuje tri, dva, resp. jeden atóm uhlíka. Účinkom tepla sa tvoria radikály rozličnej štruktúry a stability. Radikálové štruktúry vytvorené v závislosti od reakčných podmienok (teploty, rýchlosti ohrevu) sa stabilizujú do ďalšej fragmentácie, alebo sa zúčastňujú na kondenzačných reakciách (Blažej, Košík 1985).

Pri termickom aj hydrotermickom pôsobení na drevo dochádza k vzrastu výťažkov lignínu vplyvom väčšej termickej stability lignínu v porovnaní so sacharidmi, ako aj v dôsledku jeho kondenzácie. Uvedený trend vo výťažkoch lignínu bol zistený pri rôznych spôsoboch ohrevu (Nuopponen et al. 2004, Inari et al. 2007, Windeisen et al. 2007), rozdiely sú však pri štrukturálnych zmenách lignínu vplyvom termického pôsobenia. Okrem kondenzačných reakcií podlieha lignín aj degradácii a to najmä za miernejších podmienok pôsobenia (Kačík et al. 1999, 2007a,b, Kačík, Marková 2000a).

Z výsledkov získaných gélovou chromatografiou lignínov vyplýva, že pri nižších teplotách pôsobenia (113 a 134 °C) hodnoty mólových hmotností M_w klesajú a to v dôsledku depolymerizačných reakcií. Štiepia sa väzby v ligníne a podiel vysokomolekulových frakcií v ligníne klesá. Od teploty 158 °C v ligníne prebiehajú aj kondenzačné reakcie, hodnota M_w aj polydisperzity je podobná ako v termicky neupravenej vzorke. Pri teplote 187 °C dosahujú hodnoty M_w aj polydisperzity maximum a bol pozorovaný zreteľný posun k podielom s vyššími hodnotami M_w a vznik kondenzovaného podielu (Kačíková, Kačík 2009). Pri teplotách nad 200 °C (221, 237, 258 a 271 °C) klesajú hodnoty M_w aj polydisperzity v izolovaných lignínoch a to napriek predpokladu, že pri kondenzačných reakciách sa bude mólová hmotnosť lignínu zvyšovať. Tento jav je možné vysvetliť tým, že skondenzovaná časť makromolekuly lignínu nie je rozpustná v dioxáne a pri izolácii dioxánového lignínu sa vyextrahuje len neskondenzovaná časť lignínu z termicky upraveného dreva. Potvrdzujú to aj výsledky stanovenia Klasonovho lignínu (vzrastajú pri uvedených teplotách pôsobenia) a pokles výťažkov dioxánových lignínov. Dochádza k degradácii vysokomolekulových podielov a ku vzniku frakcií s nižšími hodnotami mólových hmotností. Pri experimente, kde sa na smrekové drevo pôsobilo pri podobných teplotách, ale kratší časový interval (Kačíková et al. 2008) sa zistili analogické zmeny, ale na priebeh degradačných aj kondenzačných reakcií mala veľký vplyv dĺžka termického pôsobenia.

ZÁVER

Termická modifikácia dreva spôsobuje zmeny jeho chemických, mechanických a fyzikálnych vlastností. Tento proces je vhodný aj z environmentálneho hľadiska, pretože nevyžaduje žiadne chemikálie a používa sa pri ňom len voda a teplo. Zmeny vlastností dreva sú spôsobené najmä degradáciou hemicelulóz a to deacetylačnými, depolymerizačnými a dehydratačnými reakciami. Kyslo katalyzovaná degradácia vedie k vzniku formaldehydu, 2-furaldehydu a ďalších aldehydov. Kryštalinita celulózy vzrastá pri teplotách do 200 °C v dôsledku degradácie amorfného podielu, čo znižuje prístupnosť hydroxylových skupín k molekulám vody. Množstvo lignínu vzrastá, avšak pri termickej modifikácii prebiehajú v ligníne degradačné aj kondenzačné reakcie.

LITERATÚRA

- ALÉN, R., KOTILAINEN, R., ZAMAN, A. 2002. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225 °C. *Wood Sci. Technol.* 2002, 36, 163-171.
- BLAŽEJ, A., KOŠÍK, M. 1985: Fytomasa ako chemická surovina. VEDA, Bratislava 1985, 404 s.
- BOONSTRA, M., TJEERDSMA, B. 2006. Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2006, 64, 204–211.
- BOURGOIS, J., GUYONNET, R. 1988. Characterization and analysis of torrefied wood. In: *Wood Sci. Technol.* 1988, 22, 143-155.
- BOURGOIS, J., BARTHOLIN, M. C., GUYONNET, R. 1989. Thermal treatment of wood: Analysis of the obtained products. *Wood Sci. Technol.* 23, 303 - 310.
- BUBENÍKOVÁ, T., VELKOVÁ, V. 2007. Prchavé produkty termickej degradácie dreva. *Delta*, 2007, 1 (2), 18-20.
- ESTEVEZ, B., GRACA, J., PEREIRA, H. 2008. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung*, 2008, 62, 344-351.
- INARI, G. N., MOUNGUENGUI, S., DUMARCAZ, S., MATHIEU, P., GERARDIN, P. 2007. Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 997-1002.
- KAČÍK, F. 1997. Vplyv teploty a vlhkosti na zmeny sacharidov dreva. *Vedecké štúdie* 4/1997/A. Zvolen : TU vo Zvolene 1997, 69 s. ISBN 80-228-0608-0
- KAČÍK, F., MARKOVÁ, I. 2000A. Termický rozklad hlavných zložiek dreva : I. časť: Lignín. In: *Drevo*, roč. 55, 2000, č. 3, s. 60-63. ISSN 0012-6144
- KAČÍK, F., MARKOVÁ, I.: 2000B. Termický rozklad hlavných zložiek dreva : II. časť: Celulóza. In: *Drevo*, roč. 55, 2000, č. 6, s. 128-131. ISSN 0012-6144
- KAČÍK, F., MARKOVÁ, I.: 2000C. Termický rozklad hlavných zložiek dreva : III. časť: Hemicelulózy. In: *Drevo*, roč. 55, 2000, č. 9, s. 188-189. ISSN 0012-6144
- KAČÍK, F., MARKOVÁ, I., OSVALD, A. 1999. The changes of lignin in burning process of spruce wood. In: *Cellulose Chemistry and Technology*, 33, No. 3-4, 1999. s. 267-275.
- KAČÍK, F., GIERTLOVÁ, Z., MARKOVÁ, I., OSVALD, A., ČUNDERLÍK, I. 2001. Vplyv horenia na chemické a mikroskopické zmeny smrekového dreva. *Vedecké štúdie* 2/2001/B. Zvolen : TU vo Zvolene, 2001. 85 s. ISBN 80-228-1034-7
- KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KAČÍKOVÁ, D. 2007A. Zmeny štruktúry lignínu pri termickom pôsobení na smrekové drevo. *Acta Facultatis – Xylogiae*, 2007, XLIX, 1, 35 – 43.
- KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KAČÍKOVÁ, D. 2007b. Spruce wood lignin alteration after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose Chem. Technol.*, 2007, 40, 8, 643-648.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2008. Vplyv termického pôsobenia na lignín smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogiae*, L, 1, 2008, 65-72.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., BUBENÍKOVÁ, T., KOŠÍKOVÁ, B. 2008. Influence of fire on spruce wood lignin changes. *Wood Research*, 53 (4), 2008, 95-103.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2009. Vplyv termického pôsobenia na zmeny lignínu smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogiae*, 51(2): 71–78, 2009, Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, ISSN 1336–3824
- KOŠÍK, M. 1987. Reakcie zložiek dreva pri termolytickom a hydrolytickom pôsobení a ich vplyv na selektívnosť procesu. *Doktorská dizertačná práca*, SVŠT Bratislava, 131 s.
- KOŠÍK, M., LUŽÁKOVÁ, V., REISER, V. 1972. Study on the thermal destruction of cellulose and its derivatives. *Cellulose Chem. Technol.*, 1972, 6, 589 – 597.

- KOŠÍK, M., LUŽÁKOVÁ, V., REISER, V., BLAŽEJ, A. 1976. Thermal Degradation and Flammability of Cellulosics. *Fire and Materials*, 1976, 1, s. 19 – 23.
- KUČEROVÁ, V., KAČÍK, F., SOLÁR, R., SIVÁK, J. 2009. Porovnanie rôznych metód stanovenia celulózy po termickej degradácii smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogologiae*, 51(1): 5–10, 2009, Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, ISSN 1336–3824
- MARKOVÁ, I. 1998: Chemické zmeny smrekového dreva v procese horenia. Vedecké štúdie 1/1998/B. Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, 69 s.
- NUOPPONEN, M., VUORINEN, T., JAMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2004. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *J. Wood Chem. Technol.* 2004, 24, 13-26.
- REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. Termodrevo – príprava, vlastnosti a aplikácie. Zvolen, Technická univerzita vo Zvolene, 2008, 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6
- STAMM, A., HANSEN, L. 1937. Minimizing wood shrinkage and swelling. Effect of heating in various gases. *Ind. Eng. Chem.*, 1937, 29 (7), 831-833.
- STAMM, A.J., H.K. BURR., A.A. KLINE, 1946. Staywood. Heat-stabilized Wood. *Ind Eng. Chem.*, 1946, 38, 630-634.
- SIVONEN, H., MAUNU, S. L., SUNDHOLM, F., JÄMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2002. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. *Holzforschung*, 2002, 56, 648-654.
- ESTEVEZ, B., PEREIRA, H., 2009. Wood modification by heat treatment: A review. *Bioresources*, 2009, 4 (1) , 370-404.
- TJEERDSMA, B., BOONSTRA, M., PIZZI, A., TEKELY, P., MILITZ, H. 1998. Characterisation of thermal modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. CP-MAS ¹³C NMR characterisation of thermal modified wood. *Holz Roh-Werkstoff*. 56, 149–153.
- TURNER, I., ROUSSET, P., RÉMOND, R., PERRÉ, P. 2010. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200–260 °C. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53, 715–725.
- WEILAND, J. J., GUYONNET, R. 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz Roh Werkst.*, 2003, 61, 216-220.
- WINDEISEN, E., STROBEL, C., WEGENER, G. 2007. Chemical changes during production of thermo-treated beech wood. *Wood Sci. Technol.* 2007, 41, 523-536.
- YILDIZ, S., GEZER, E. D., YILDIZ, U. C. 2006. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Build Environ.*, 2006, 41, 1762-1766.
- ZAMAN, A., ALEN, R. KOTILAINEN, R. 2000. Heat behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200-230 °C. *Wood Fiber Sci.* 32 (2), 138-143.

Pod'akovanie

Práca vznikla vďaka finančnej podpore Slovenskej grantovej agentúry VEGA (granty 1/0490/09, 1/0436/09).