

Μεταβολές κατά τη θερμική αποικοδόμηση του ξύλου

Γ. Ι. Μαντάνης¹ και Ι. Λ. Φιλίππου²

1. Ινστιτούτο Δασικών Ερευνών Θεσσαλονίκης, ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.
2. Τμήμα Δασολογίας και Φυσικού Περιβάλλοντος, Α.Π.Θ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη συνθετική αυτή εργασία παρουσιάζονται και συζητούνται οι σπουδαιότερες μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο ξύλο κατά τη θερμική αποικοδόμησή του. Οι μεταβολές αυτές είναι ποικίλες και είναι δυνατόν να σχετίζονται με:

- τις επιδράσεις της θερμοκρασίας,
- τις θερμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ξύλο,
- τις μεταβολές στη δομή του ξύλου,
- τις μεταβολές των πολυμερών δομικών συστατικών του ξύλου.

Λέξεις κλειδιά : θερμική αποικοδόμηση του ξύλου, πλαστικοποίηση του ξύλου, θερμοκρασία μαλάκωσης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ξύλου. Το φαινόμενο της χημικής αποσύνθεσης του ξύλου κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας είναι ένα πολυσύνθετο φαινόμενο το οποίο ονομάζεται *θερμική αποικοδόμηση του ξύλου* (thermal degradation of wood). Η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου είναι αποτέλεσμα της αποικοδόμησης των πολυμερών συστατικών του ξύλου (δηλ. της κυτταρίνης, των ημικυτταρινών και της λιγνίνης) σε άνθρακα και σε απλές αέριες και υγρές χημικές ενώσεις. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι γνωστό ότι προκαλεί σταδιακά τις παρακάτω μεταβολές (Τσουμής 1984, Bilbao *et al.* 1993) :

1. Εξάτμιση της περιεχομένης υγρασίας και προσωρινή μείωση της μηχανικής αντοχής του ξύλου (θερμοκρασία < 100°C).
2. Εξαέρωση των εύφλεκτων πτητικών ενώσεων, απώλεια βάρους (Εικ. 1), σταδιακή αποικοδόμηση των πολυσακχαριτών (Εικ. 2), σημαντική μείωση της μηχανικής αντοχής, καθώς και πλαστικοποίηση του ξύλου (θερμοκρασία > 100-200°C <).
3. Πυρόλυση του ξύλου (απουσία αέρα) ή καύση του ξύλου (παρουσία αέρα ή οξυγόνου), σχηματισμό ανθράκων και ταχεία έξοδο των εύφλεκτων αερίων ενώσεων (θερμοκρασία > 200°C).

4. Αεριοποίηση του ξύλου (θερμοκρασία > 1000°C) και μετατροπή όλης της ξυλώδους ύλης σε αέρια προϊόντα.

Η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου απουσία αέρα, η οποία είναι γνωστή και ως πυρόλυση του ξύλου, διακρίνεται σε ανθρακοποίηση, καταστρεπτική απόσπαση και υγροποίηση ανάλογα με το τελικό προϊόν, τις συνθήκες πυρόλυσης και τη θερμοκρασία (Φιλίππου 1984, Bonnefoy *et al.* 1993). Η καύση του ξύλου γίνεται παρουσία οξυγόνου ή αέρα και τα παραγόμενα προϊόντα καίγονται. Επίσης, η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου παρουσία περιορισμένης και ελεγχόμενης ποσότητας αέρα ή οξυγόνου, η οποία συνήθως λαμβάνει χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (> 1000°C), είναι γνωστή και ως αεριοποίηση του ξύλου και προκαλεί την πλήρη μετατροπή του ξύλου σε αέρια προϊόντα. Ωστόσο, αεριοποίηση του ξύλου είναι δυνατό να γίνει και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (500-700°C) με την παρουσία όμως ειδικών καταλυτών (Chen *et al.* 1992).

Όταν η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 100°C δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στο ξύλο. Το ξύλο αρχίζει μόνο να ξηραίνεται με αποτέλεσμα τη μείωση της υγροσκοπικότητάς του, ενώ οι μηχανικές του αντοχές μειώνονται προσωρινά. Αυτές οι μεταβολές δεν είναι μόνιμες. Στην περίπτωση κατά την οποία η θερμοκρασία υπερβεί τους 100°C (μέχρι 200°C), παρατηρείται βαθμι-

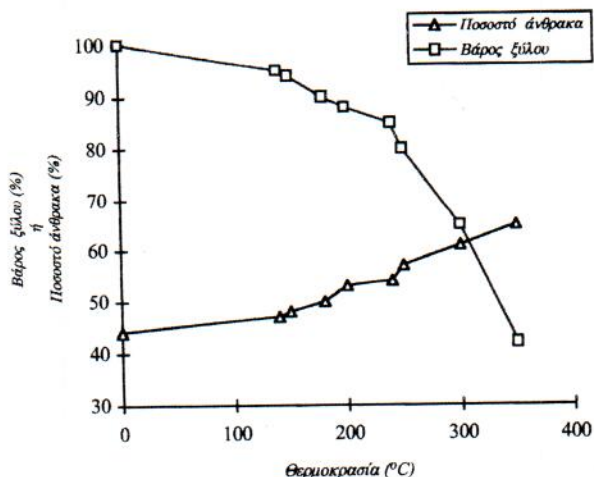
αία μερική αποικοδόμηση των πολυσακχαριτών του ξύλου (δηλ. της κυτταρίνης και των ημικυτταρινών) (Εικ.2), απώλεια εκχυλισμάτων και παραγωγή πτητικών προϊόντων (CO , CO_2 , H_2O , κ.ά.). Γύρω στους $170\text{-}190^\circ\text{C}$ το ξύλο αρχίζει να πλαστικοποιείται και η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία πλαστικοποίησης ή μαλάκωσης. Η σχετική ανθεκτικότητα των πολυμερών του ξύλου κατά τη θερμική αποικοδόμησή του παρουσιάζεται χαρακτηριστικά στην Εικόνα 3 (Fengel και Wegener 1984).

Η θερμική αποικοδόμηση του ξύλου επηρεάζεται από το είδος και τις διαστάσεις του ξύλου, την περιεχομένη υγρασία του, το ύψος και το χρόνο επίδρασης της θερμοκρασίας, την ταχύτητα θέρμανσης, καθώς επίσης και από την παρουσία χημικών αντιδραστηρίων ή καταλυτών (Jakab *et al.* 1997).

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι να παρουσιασθούν και να αναλυθούν οι μεταβολές ή αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική αποικοδόμηση του ξύλου και οι οποίες είναι ποικίλες (επιδράσεις της θερμοκρασίας, θερμικές αντιδράσεις, μεταβολές στη δομή, μεταβολές των πολυμερών συστατικών).

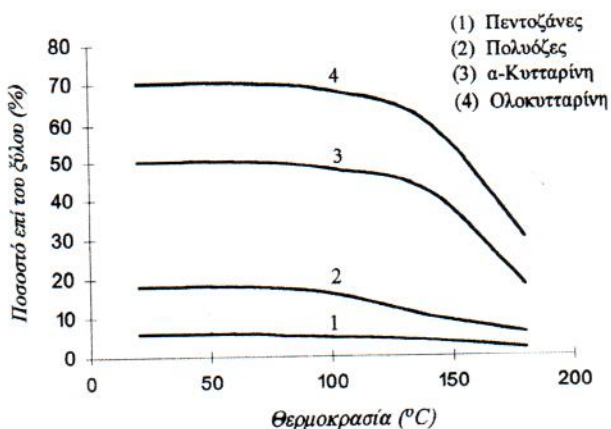
Επιδράσεις της θερμοκρασίας

Είναι γνωστό ότι οι περισσότερες κατεργασίες του ξύλου (ξηρανση, εκχύλιση, χημική τροποποίηση, μηχανική και χημική πολυποίηση, πυρόλυση) απαιτούν τη



Εικ. 1. Απώλεια βάρους (-□-) και ποσοστό άνθρακα (-Δ-) ξύλου μετά από προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας (Kosik *et al.* 1969).

Fig. 1. Loss of weight (-□-) and carbon content (-Δ-) of beech wood after gradual increase in temperature (Kosik *et al.* 1969).



Εικ. 2. Μερική αποικοδόμηση των πολυσακχαριτών ξύλου πεύκης μετά από επίδραση θερμοκρασίας (<200°C) για 48 ώρες (Kollman and Fengek 1965).

Fig. 2. Partial decomposition of pine wood polysaccharides after an influence of temperature (<200°C) for 48 hours (Kollman and Fengek 1965).

χρήση θερμοκρασιών. Η επίδραση της θερμοκρασίας και οι αντίστοιχες φυσικές και χημικές μεταβολές που προκαλούνται στο ξύλο έχουν αποτελέσει και αποτελούν αντικείμενα έρευνας για τους επιστήμονες του ξύλου. Οι πλείστες κατεργασίες του ξύλου είναι διαδικασίες που συνήθως δεν απαιτούν θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C . Τυπικά δεν παρατηρούνται μόνιμες αλλαγές στο ξύλο για θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C . Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες < 200°C είναι κυρίως μικρές μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων του ξύλου (λ.χ. μείωση υγρασκοπικότητας, μείωση ξηρού βάρους, ελάττωση ξηρών διαστάσεων). Θέρμανση σε ξύλο ερυθρελάτης για 24 ώρες προκάλεσε απώλεια ξηρού βάρους 0,8% στους 120°C και 15,5% στους 200°C (Fengel 1966). Βαθμιαία επίδραση της θερμοκρασίας σε ξύλο οξυάς προκάλεσε απώλεια ξηρού βάρους 8,1% στους 150°C και 9,8% στους 200°C . Ακόμα, στην ίδια περίπτωση παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού άνθρακα (Εικ.1), η οποία αποτελεί ένδειξη της χημικής μετατροπής των πολυσακχαριτών λόγω μερικής αποικοδόμησής τους ($150\text{-}200^\circ\text{C}$) (Kosik *et al.* 1969). Η μερική αποικοδόμηση κυρίως των ημικυτταρινών - που είναι λιγότερο ανθεκτικές από την κυτταρίνη (Stamm 1964) - συνοδεύεται από τη βραδεία έξοδο διαφόρων πτητικών προϊόντων (CO , CO_2 , H_2O , κ.ά.) και την απομάκρυνση των εκχυλισμάτων (Kosik *et al.* 1968). Επίσης, το ξύλο αρχίζει να παρουσιάζει ιδιότητες πλαστικοποίη-

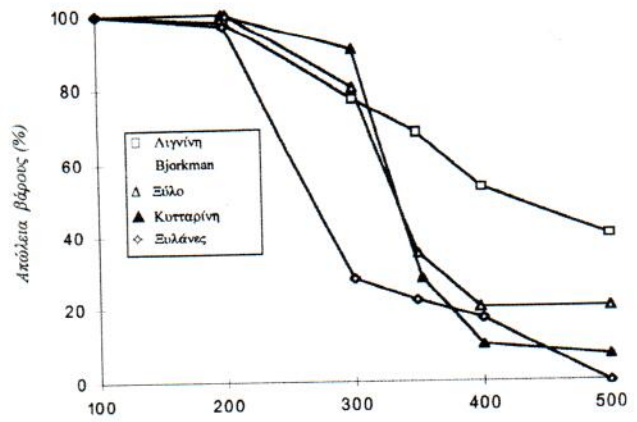
σης, όταν η θερμοκρασία προσεγγίζει τους 180°C, ενώ φτάνει τελικά σε ένα μέγιστο σημείο γύρω στους 380°C (θερμοκρασία απόλυτης πλαστικοποίησης) (Chow and Pickles 1971). Η θερμοκρασία πλαστικοποίησης μειώνεται με αύξηση της περιεχομένης υγρασίας του ξύλου. Αντίθετα, εκτιμάται ότι η θερμοκρασία απόλυτης πλαστικοποίησης του ξύλου αυξάνεται με αύξηση της περιεχομένης υγρασίας (Fengel and Wegener 1984).

Οι κυριότερες μεταβολές στο ξύλο εξαιτίας της επίδρασης της θερμοκρασίας παρατηρούνται πάνω από τους 200°C. Οι μεταβολές αυτές περιλαμβάνουν την αλλοίωση και καταστροφή της δομής του ξύλου, τη χημική μετατροπή των πολυμερών συστατικών του και την ταχεία έξοδο εύφλεκτων αερίων προϊόντων από το ξύλο. Η κύρια αποικοδόμηση των δομικών συστατικών του ξύλου αρχίζει, όταν η θερμοκρασία υπερβεί τους 270-280°C (Shafizadeh and DeGroot 1976) (Εικ.3). Η διεργασία της θερμικής διάσπασης του ξύλου γίνεται συνήθως απουσία αέρα και προκαλεί τελικά την ολική αποικοδόμηση του ξύλου και την παραγωγή άνθρακα, υγρών και αερίων ενώσεων. Από την Εικόνα 3 γίνεται φανερό ότι κάθε πολυμερές συστατικό του ξύλου ακολουθεί διαφορετική πορεία θερμικής αποικοδόμησης, όπως αυτή εκφράζεται από την απώλεια βάρους (%) σε σχέση με τη αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, η πορεία αποικοδόμησης του ξύλου, όπως διαγράφεται συνολικά, αποτελεί τη συνισταμένη των πορειών αποικοδόμησης των δομικών συστατικών του.

Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 500°C προκαλεί τη δραματική αύξηση της παραγωγής αερίων ενώσεων (μονοξειδίο του άνθρακα, υδρογόνο, υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, κ.ά.) και οδηγεί στην ταχύτατη θερμική διάσπαση του ξύλου.

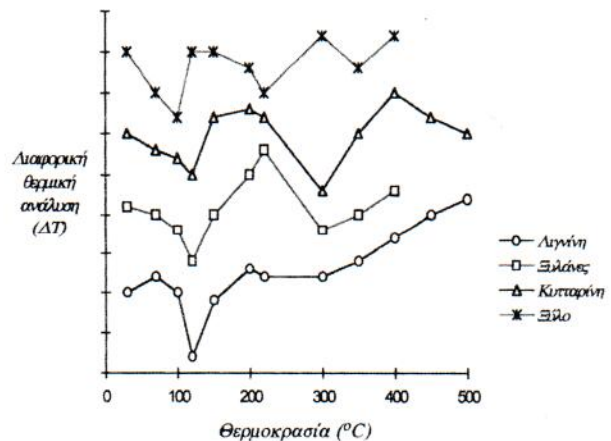
Θερμικές αντιδράσεις

Οι θερμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ξύλο κατά τη διάρκεια της θερμικής του αποικοδόμησης είναι ποικίλες. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανάλυσης αυτών των θερμικών αντιδράσεων ονομάζεται διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis) και πραγματοποιείται με μετρήσεις πάνω σε δείγματα ξύλου τα οποία θερμαίνονται βαθμιαία και σταθερά (Fengel and Wegener 1984). Η παραπάνω μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε διάφορα είδη ξύλου (ερυθρελάτη, ελάτη, ψευδοτσούγκα, οξυά, λεύκη). Γενικά, τα θερμοδιαγράμματα έδειξαν ότι οι θερμικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ξύλο στους 120-150°C είναι ενδόθερμες αντιδράσεις και



Εικ. 3. Θερμοβαρομετρικό διάγραμμα ξύλου λεύκης και κύριων δομικών συστατικών του (Shafizadeh and De Groot 1976, Fengel and Wegener 1984).
Fig. 3. Thermogravimetric diagram of poplar wood and its structural polymer components (Shafizadeh and De Groot 1976, Fengel and Wegener 1984).

οφείλονται κυρίως στην έντονη εξάτμιση της περιεχομένης υγρασίας του ξύλου (Εικ.4). Αντίθετα, εξώθερμες αντιδράσεις φαίνεται ότι λαμβάνουν χώρα στις θερμοκρασιακές περιοχές των 200-250°C, 280-320°C και > 400°C και οι οποίες αποδίδονται στην αποικοδόμηση των κύριων πολυμερών συστατικών του ξύλου. Είναι εμφανές από την Εικόνα 4 ότι τα επιμέρους θερμοδια-



Εικ. 4. Διαφορική θερμική ανάλυση κατά τη θερμική αποικοδόμηση ξύλου οξυάς (Kosik et al. 1968).
Fig. 4. Differential thermal analysis (DTA) during the thermal decomposition of beech wood (Kosik et al. 1968).

γράμματα της κυτταρίνης, της λιγνίνης, των ημικυτταρινών (ξυλανών) και του ξύλου συνολικά, διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (Kosik *et al.* 1968).

Αποτελέσματα άλλων πειραμάτων πάνω σε ξύλο οξυάς απέδειξαν ότι η θερμική αποσύνθεση του ξύλου είναι γενικά μία θερμική αντίδραση 1ου βαθμού (Roberts and Clough 1963). Επίσης, σύγκριση της θερμικής αποικοδόμησης απομονωμένων κλασμάτων λιγνίνης και ημικυτταρινών έδειξε ότι : (α) η θερμική αποικοδόμησή τους διαφέρει παρά πολύ και (β) παρουσιάζουν διαφορετικές θερμοκρασίες θερμικής αποσύνθεσης (Πίν. 1) (Beall 1969).

Η αποικοδόμηση των πολυμερών του ξύλου παρουσιάζει γενικά αντιδράσεις μηδενικού βαθμού σε θερμοκρασίες

μικρότερες των 200°C, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (> 300°C), οι αντιδράσεις θερμικής αποικοδόμησης είναι ουσιαστικά αντιδράσεις 1^{ου} βαθμού (Beall 1969, Beall and Fickner 1970).

Μεταβολές στη δομή

Οι μεταβολές που πραγματοποιούνται στη δομή του ξύλου κατά τη θερμική αποικοδόμησή του είναι πολλές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι 100°C) το ξύλο ξηραίνεται. Αυτό συνεπάγεται σημαντική απώλεια της υγρασίας του, δηλ. ρίκνωση των κυτταρικών τοιχωμάτων του. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι διαστάσεις των κυτταρικών τοιχωμάτων του ξύλου μειώνονται δραματικά (Stamm 1964).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1- TABLE 1

Απώλεια βάρους και θερμοκρασία αποσύνθεσης των πολυμερών του ξύλου μετά από πυρόλυση με άζωτο και καύση με οξυγόνο (Beall 1969).
Loss of weight and decomposition temperature of wood polymers after pyrolysis with N₂ and combustion with O₂ (Beall 1969).

Πολυμερές	Αντίδραση ¹	Μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους (mg/min)	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους (°C)	Θερμοκρασία αποσύνθεσης (°C)	
				10%	50%
Polymer	Type of reaction ¹	Maximum rate of weight loss (mg/min)	Temperature of maximum rate of weight loss (°C)	Decomposition temperature (°C)	
				10%	50%
Λιγνίνη Björkman (Björkman lignin)	A	0,8	363	228	358
	O	1,2	429	273	407
Θειϊκή λιγνίνη (Sulfate lignin)	A	0,8	381	331	428
	O	1,9	432	293	392
Ενζυματική λιγνίνη (Enzymatic lignin)	A	0,7	297	266	367
	O	1,4	414	261	372
Μεθυλογλυκορονοξυλάνη (Methylglucoxytan)	A	3,4	283	248	292
	O	9,2	236	242	254
Γαλακτογλυκομαννάνη (Galactoglucoxytan)	A	1,6	279	238	293
	O	2,5	239	231	271
Αραβινογαλακτάνη (Arabinogalactan)	A	3,6	305	260	305
	O	5,1	277	255	284

¹ A: Πυρόλυση με άζωτο (Pyrolysis with nitrogen)

O: Καύση με οξυγόνο (Combustion with oxygen)

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται επιπρόσθετες τάσεις ρίκνωσης στο ξύλο εξαιτίας της απώλειας ξυλώδους ύλης λόγω μερικής αποικοδόμησης των δομικών συστατικών του (λ. χ. ημικυτταρινών). Επίσης, παρατηρείται σημαντική συμπίεση των τοιχωμάτων, καθώς και ένας μεγάλος αριθμός ρωγμών στα κυτταρικά τοιχώματα και ειδικότερα στις στρώσεις του δευτερογενούς τοιχώματος.

Όπως έδειξαν πειράματα σε ξύλο οξυάς και σημύδας, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί χαλάρωση της δομής του κυτταρικού τοιχώματος, κυρίως μεταξύ των στρώσεων S_1 και S_2 του δευτερογενούς τοιχώματος (θερμοκρασίες 120°-160°C) (Rowell 1984, 1990). Ξύλο που έχει θερμανθεί στους 70°C ανακτά πλήρως τις αρχικές του ιδιότητες με μείωση της θερμοκρασίας σε συνθήκες δωματίου. Κυτταρίνη και ημικυτταρίνες (σε απομονωμένη μορφή) διέφεραν πολύ από κανονικό και από θερμικά τροποποιημένο ξύλο, όσο αφορά τη δομή τους (Fengel and Wegener 1984). Η αρχική δομή της κυτταρίνης του ξύλου αλλοιώνεται σημαντικά, όταν το ξύλο θερμαίνεται στους 200°C και η μερικώς αποικοδομημένη κυτταρίνη λαμβάνει νέα μορφή.

Μεταβολές των πολυμερών συστατικών

Αποτελέσματα πειραμάτων σε ξύλο μετά από επίδραση θερμοκρασίας έδειξαν ότι οι πολυμερείς ενώσεις του ξύλου (κυτταρίνη, ημικυτταρίνες, λιγνίνη) έχουν καλή θερμική ανθεκτικότητα μέχρι τους 100°C (Fengel and Wegener 1984). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο, οι ημικυτταρίνες αρχίζουν να αποικοδομούνται σταδιακά, αφού είναι περισσότερο ευαίσθητες από την κυτταρίνη. Ο ρυθμός θερμικής αποικοδόμησης των συστατικών του ξύλου διαφέρει σημαντικά. Πειράματα θερμικής αποικοδόμησης των πολυμερών του ξύλου (σε απομονωμένη μορφή) απέδειξαν ότι ο ρυθμός θερμικής αποικοδόμησης των ημικυτταρινών είναι ο πλέον ταχύτερος. Στη συνέχεια έπεται αυτός της α-κυτταρίνης, μετά του ξύλου συνολικά και τέλος της λιγνίνης, η οποία φαίνεται να έχει τη μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη θερμική αποικοδόμηση (Πίν. 2) (Mitchell *et al.* 1953).

Μεταβολές ημικυτταρινών

Οι ημικυτταρίνες, θερμικά, αποτελούν τα πιο ασταθή πολυμερή συστατικά του ξύλου. Αποικοδομούνται γρήγορα και δίνουν ως τελικά προϊόντα φουρφουράλη, μεθανόλη, οξικό οξύ και αλδεύδες. Πειράματα έδειξαν ότι η βαθμιαία και σταθερή θέρμανση ξύλου οξυάς προκάλεσε

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 - TABLE 2

Θερμική αποικοδόμηση ελάτης και απομονωμένων πολυμερών συστατικών του στους 220° C (Mitchell *et al.* 1953).
Thermal decomposition of fir wood and its isolated polymer components in 220° C (Mitchell *et al.* 1953).

Πολυμερές	Χρόνος θέρμανσης (ώρες)	Απώλεια βάρους (%)	Προϊόντα αποικοδόμησης			
			CO ₂	CO	Πίσσα (pitch)	Αέρια (gases)
Polymer	Heating time (hr)	Weight loss (%)	Decomposition products			
Ξύλο (τεμαχίδια) Wood chips	16	9,9	0,9	8,3	0,4	0,3
α-Κυτταρίνη α-Cellulose	16	13,9	1,4	11,8	0,0	0,7
Ημικυτταρίνες Hemicelluloses	2	23,7	7,4	14,1	0,4	1,8
Λιγνίνη Lignin	16	4,2	0,5	3,6	0,0	0,1

8% απώλεια βάρους σε πεντοζάνες στους 170°C και 100% στους 350°C, αντίστοιχα. Στην ίδια περίπτωση, το ποσοστό των ακετυλομάδων μειώθηκε από 4,6% στους 20°C στο 0% στους 350°C (Kosik *et al.* 1969).

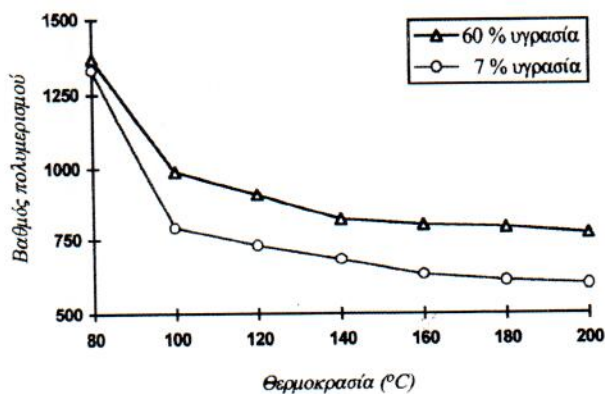
Η μερική αποικοδόμηση ξυλάνης από ξύλο σημύδας βρέθηκε να αρχίζει στους 117°C, ενώ αυτή της γλυκομαννάνης από ξύλο πεύκης άρχισε στους 127°C (Ramiah and Goring 1967). Σύμφωνα με άλλη έρευνα, η θερμική αποσύνθεση της ξυλάνης ξύλου πλατυφύλλων αρχίζει γύρω στους 200°C κάτω από κανονικές συνθήκες. Κατά την αποικοδόμηση, οι γλυκοζιπικοί δεσμοί, όπως και οι δεσμοί άνθρακα (C-C), διασπώνται στην αλυσίδα της πυρανόνης (Domburg *et al.* 1966). Άλλα προϊόντα της θερμικής αποικοδόμησης των ημικυτταρινών (εκτός της φουρφουράλης, της μεθανόλης και του οξικού οξέος) είναι η ακεταλδεύδη, ο οξικός μεθυλεστερας και η προπυλική αλδεύδη.

Μεταβολές κυτταρίνης

Η θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης γίνεται με ένα μηχανισμό διάνοιξης των μακρομορίων της και δίνει προϊόντα διαλυτά σε αλκάλια. Ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης μειώνεται σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση της

αποικοδόμησής της. Ο βαθμός πολυμερισμού απομονωμένης κυτταρίνης ξύλου ερυθρελάτης παρέμεινε σταθερός μέχρι τους 120°C, ενώ στη συνέχεια άρχισε να μειώνεται σημαντικά με παρατεταμένη αύξηση της θερμοκρασίας (Fengel and Wegener 1984). Γενικά, ο βαθμός πολυμερισμού της κυτταρίνης μειώνεται προοδευτικά με αύξηση της θερμοκρασίας (Εικ. 5) (Roffael and Schaller 1971). Ο βαθμός αποικοδόμησης της κυτταρίνης επηρεάζεται επίσης από την περιεχομένη υγρασία της. Η κρυσταλλική κυτταρίνη παραμένει άθικτη και αμετάβλητη μέχρι κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία (μέχρι 200°C) ανάλογα και με τις συνθήκες. Σε μερικές μάλιστα περιπτώσεις, η κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης βελτιώνεται με τη θερμοκρασία (μέχρι ενός ορίου) εξαιτίας της εύκολης αποικοδόμησης της άμορφης ή της λιγότερο κρυσταλλικής κυτταρίνης (Fengel 1967). Θέρμανση θειώδους ξυλοπολτού (sulfite pulp) στους 240°C προκάλεσε ολική αποικοδόμηση της κρυσταλλικής του κυτταρίνης, καθώς ο βαθμός πολυμερισμού της μειώθηκε κάτω από 200 μετά από 2 ώρες θέρμανση και κάτω από 100 μετά από 8 ώρες θέρμανση (Fengel 1967).

Πέρα από το μηχανισμό διάσχισης των μοριακών αλυσίδων, κατά τη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις οξειδωσής και αντιδράσεις αφυδάτωσης. Θέρμανση κυτταρίνης παρουσία αέρα προκαλεί οξείδωση των υδροξυλίων της που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των καρβονυλικών και καρβοξυλικών ομάδων. Οι προαναφερθείσες αντιδράσεις οξειδωσής και



Εικ. 5. Μεταβολές του βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης με διαφορετική υγρασία μετά από σταδιακή θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες (Roffael and Schaller 1971).

Fig. 5. Changes in the degree of polymerisation of cellulose (with different moisture content) after gradual heating in various temperatures (Roffael and Schaller 1971).

αφυδάτωσης εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία. Εκτιμάται ότι οι αντιδράσεις διάσχισης των μοριακών αλυσίδων και οι αντιδράσεις αφυδάτωσης είναι αντιδράσεις μηδενικού βαθμού, ενώ οι αντιδράσεις οξειδωσής είναι αντιδράσεις πρώτου βαθμού (Hemadi 1976).

Η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 200°C κατά τη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης προκαλεί το σχηματισμό πτητικών προϊόντων. Το κυριότερο προϊόν της θερμικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης είναι η λεβογλυκοζάνη. Άλλα προϊόντα είναι η 1,2-ανυδρογλυκόζη, η 1,4-ανυδρογλυκόζη, η 1,6-ανυδρογλυκοφουρανόζη, η φουράνη και η γλυκαλδεύδη. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C η κυτταρίνη διασπάται σε άνθρακα, υγρά και πτητικά προϊόντα (CO₂, CO, CH₄, C₂H₅, H₂, κ. ά.).

Μεταβολές λιγνίνης

Η λιγνίνη, θερμικά, είναι το πιο ανθεκτικό πολυμερές συστατικό του ξύλου. Θερμοκρασίες μικρότερες των 160°C δεν προκαλούν αλλαγές ή αλλοιώσεις στη λιγνίνη του ξύλου. Σε θερμοκρασίες 170-190°C, η λιγνίνη αρχίζει να αποκτά πλαστικές ιδιότητες και να εμφανίζει ένα σημείο μαλάκωσης. Σε αυτό το σημείο η θερμοκρασία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature). Αυτή η θερμοκρασία εξαρτάται κυρίως από το είδος του ξύλου, το είδος της λιγνίνης, το

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 - TABLE 3

Θερμοκρασία μαλάκωσης διαφόρων παρασκευασμάτων λιγνίνης (Fengel and Wegener 1984).

Softening temperature of various wood lignin samples (Fengel and Wegener 1984)

Είδος λιγνίνης Type of lignin	Θερμοκρασία μαλάκωσης (°C) Softening temperature (°C)
Λιγνίνη Björkman (Björkman lignin):	
- Ερυθρελάτης (spruce)	180 - 185
- Οξυάς (beech)	165 - 180
Αλκοολική λιγνίνη ερυθρελάτης Ethanol lignin spruce	183 - 187
Αλκοολική/νερού λιγνίνη ερυθρελάτης Ethanol/H ₂ O lignin spruce	185 - 195
Υπεριωδική λιγνίνη (Periodate lignin):	
- Ερυθρελάτης (spruce)	193
- Σημύδας (birch)	179

μοριακό μέγεθός της και την περιεχομένη υγρασία. Χαρακτηριστικό είναι ότι η περιεχομένη υγρασία επηρεάζει αντιστρόφως ανάλογα τη θερμοκρασία μαλάκωσης ή υαλώδους μετάπτωσης της λιγνίνης. Οι θερμοκρασίες μαλάκωσης διαφόρων παρασκευασμάτων λιγνίνης φαίνονται στον Πίνακα 3 (Fengel and Wegener 1984).

Η διάσπαση του μακρομορίου της λιγνίνης αρχίζει να πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 270°C. Γύρω στους 270°C γίνεται η διάσπαση των αιθερικών δεσμών (alkyl-aryl ether linkages) της λιγνίνης, ενώ στους 270-300°C αρχίζει η σταδιακή διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα. Βέβαια, σε θερμοκρασίες > 300°C λαμβάνει χώρα η πλήρης αποικοδόμηση της λιγνίνης σε άνθρακα, υγρά προϊόντα (οξικό οξύ, μεθανόλη, ακετόνη), αέρια προϊόντα (CO, CO₂, μεθάνιο) και πίσσα (Fengel και Wegener 1984). Σύγκριση μεταξύ των προϊόντων θερμικής αποικοδόμησης της λιγνίνης και της κυτταρίνης γίνεται στον Πίνακα 4 (Φιλίππου 1984).

Είναι εμφανές από τον Πίν. 4, ότι η λιγνίνη αποδίδει γενικά μεγαλύτερη ποσότητα άνθρακα και πίσσας κατά τη θερμική διάσπασή της από ότι η κυτταρίνη. Η μεγαλύτερη παραγωγή αερίων προϊόντων κατά τη θερμική αποικοδόμηση της κυτταρίνης οφείλεται στο γεγονός ότι η λιγνίνη παρουσιάζει, θερμικά, μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από ότι η κυτταρίνη.

Πρακτική σημασία της θερμικής αποικοδόμησης του ξύλου

Όπως τονίστηκε και προηγουμένα, η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις χημικές, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ξύλου ή προκαλεί αποικοδόμηση των δομικών συστατικών του σε απλές μονομερείς ενώσεις. Από πρακτικής άποψης, η επίδραση της θερμοκρασίας θα μπορούσε να διαχωριστεί σε δύο θερμοκρασιακές περιοχές : (α) μέχρι 200°C, (β) μεγαλύτερη των 200°C.

Το ξύλο σε ορισμένες μορφές κατεργασίας και χρήσης του υποβάλλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας (π.χ. τεχνητή ξήρανση, άτμιση, εμποτισμός, θερμή συγκόλληση, παραγωγή αντικολλητών, μορισανιδών, ινοσανιδών, χαρτοπολτού, κ.ά.). Στις περιπτώσεις αυτές η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 200°C και η επίδραση αφορά κυρίως μείωση της υγροσκοπικότητας, της μηχανικής αντοχής και περιορισμένη αποικοδόμηση των συστατικών του ξύλου (μείωση βάρους). Χαρακτηριστικό είναι εδώ ότι διατηρείται η μακροσκοπική δομή του

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 - TABLE 4

Προϊόντα θερμικής αποικοδόμησης της λιγνίνης και κυτταρίνης ξύλου ερυθρελάτης στους 400°C (Φιλίππου 1984).
Thermal decomposition products of spruce wood lignin and cellulose in 400°C (Phillipou 1984).

Είδος προϊόντος Type of product	Θερμική αποικοδόμηση Thermal decomposition	
	Λιγνίνης (% αρχικού βάρους) of lignin (% of initial weight)	Κυτταρίνης (% αρχικού βάρους) of cellulose (% of initial weight)
Άνθρακας Carbon	50,6	34,9
Υγρά προϊόντα Liquid products		
- Οξικό οξύ (acetic acid)	1,1	2,8
- Μεθανόλη (methanol)	0,9	0,07
- Ακετόνη (acetone)	0,19	0,13
Αέρια προϊόντα Gaseous products	34,2	55,8
- CO	50,9 ¹	32,4 ²
- CO ₂	9,6 ¹	62,9 ²
- Μεθάνιο (methane)	37,5 ¹	3,1 ²
- Αιθάνιο (ethane)	2,0 ¹	1,6 ²
Πίσσα (pitch)	13,0	6,3

¹ Ποσοστό επί τοις εκατό (%) του συνόλου των αερίων προϊόντων της λιγνίνης
(Percent of the overall gaseous products of lignin)

² Ποσοστό επί τοις εκατό (%) του συνόλου των αερίων προϊόντων της κυτταρίνης
(Percent of the overall gaseous products of cellulose)

ξύλου. Ειδικότερα, η επίδραση της θερμοκρασίας σχετίζεται με το σημείο μαλάκωσης της λιγνίνης του ξύλου που έχει μεγάλη πρακτική σημασία στη βιομηχανία και ειδικά στην παραγωγή ξυλοφύλλων, στη μηχανική, θερμομηχανική και χημική αποϊνωση του ξύλου και στη θερμή συμπίεση ξυλομορίων και ινών ξύλου για παραγωγή συγκολλημένων προϊόντων.

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 200°C, τα δομικά συστατικά του ξύλου αποικοδομούνται και καταστρέφεται η ινώδης μορφή του. Η αποικοδόμηση αυτή συνοδεύεται από την παραγωγή ποικίλων προϊόντων. Από την ανθρακοποίηση παράγεται ξυλάνθρακας που χρησιμοποιείται σήμερα σε πολλές χώρες, κυρίως της Ασίας και της Αφρικής, ως καύσιμο υλικό για οικιακή θέρμανση και μαγειρική. Επίσης, ξυλάνθρακας χρησιμοποιείται στην

παραγωγή ασβέστου καιτσιμέντου, καθώς και στην κατασκευή ηλεκτροδίων, καταλυτών, απορροφητικών υλικών και ειδικών χρωμάτων. Από την καταστρεπτική απόσπαξη παράγονται χρήσιμα μη συμπυκνούμενα αέρια (CO₂, CO, H₂, υδρογονάνθρακες), καθώς και πίσσα, κρεόζωτο, οξικό οξύ, ακετόνη, κολοφώνιο, τερεβινθέλαιο, πινέλαιο, κ.ά. Η πυρόλυση του ξύλου, τέλος, εφαρμόζεται σήμερα σε βιομηχανική κλίμακα και οδηγεί στην παραγωγή: (α) πυρολυτικών ελαίων (από την υγροποίηση) που έχουν μεγάλη θερμαντική αξία και που πιστεύεται ότι θα μπορούσαν σύντομα να αντικαταστήσουν μερικώς το ορυκτό πετρέλαιο σε ορισμένες εφαρμογές, και (β) πολύτιμων αέριων προϊόντων (CO, H₂, CH_x, CO₂, N₂) (από την αεριοποίηση) που σε μίξη αποδίδουν το ξυλαέριο που χρησιμοποιείται βιομηχανικά για την παραγωγή μεθανόλης, μεθανίου, ακόρεστων υδρογονανθράκων και ειδικών τύπων βενζίνης (gasohol) για την κίνηση αυτοκινήτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BEALL, F. C., 1969. *Wood Fiber*, 1: 215-226.
- BEALL, F. C. and FICKNER, H. W., 1970. Thermal degradation of wood components. A review of literature. For. Prod. Lab. Res. Pap., 130. FPL. U.S.A.
- BILBAO, R. et al., 1993. Temperature profiles and weight loss in the thermal decomposition of large wood particles. *Industrial & Engineering Chemistry Res.*, 32 (9): 1811.
- BONNEFOY, F. et al. 1993. A three-dimensional model for determination of kinetic data from the pyrolysis of beech wood. *J. of Analytical & Applied Pyrolysis*, 25: 387.
- CHEN, G. et al., 1992. Pyrolysis/Gasification of wood in a pressurised fluidised bed reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Res.*, 31 (12): 2764.
- CHOW, S. Z. and PICKLES, K. J., 1971. *Wood Fiber*, 3: 166-178.
- DOMBURG, G. E. et al., 1966. *Latv. PSR Zinatt. Akad. Vestis*, 12: 52-57.
- FENGEL, D., 1966. *Holz Roh-Werst.*, 24: 9-14; 98-109; 529-536.
- FENGEL, D., 1967. *Holz Roh-Werst.*, 25: 102-111.
- FENGEL, D. and WEGENER, G., 1984. *Wood: Chemistry, Ultrastructure Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin.
- HAMMOND, V. L. et al., 1974. *Pulp and Paper*, 48(2): 4-57.
- HERNADI, S., 1976. *Svensk Papperstid.*, 79: 418-423.
- JAKAB, E. et al., 1997. Thermal decomposition of wood and cellulose in the presence of solvent vapors. *Industrial & Engineering Chem. Res.*, 36 (6): 2087.
- KOLLMAN, F. and FENGEL, D., 1965. *Holz Roh-Werst.*, 23: 461-468.
- KOSIK, M. et al., 1968. *Holzforshung Holzverw.*, 20: 15-19.
- KOSIK, M. et al., 1969. *Holzforshung Holzverw.*, 21: 40-43.
- MITCHELL, M. A. et al., 1953. *J. Forest Prod. Res. Soc.*, 3 (4): 38.
- ROBERTS, A. F. and CLOUGH, G., 1963. Thermal decomposition of wood in an inert atmosphere. pp: 158-166. *In Nineth Int. Symp. Combustion Proc.* Academic Press. New York, U.S.A.
- ROFFAEL, E. and SCHALLER, K., 1971. *Holz Roh-Werst.*, 29: 275-278.
- ROWELL, R. M., 1984. *The Chemistry of Solid Wood*. Adv. in Chem. Ser. A.C.S., 207. U.S.A.
- ROWELL, R. M., 1990. *Materials Science of Lignocellulosics*. *Proc. Res. Soc. Symp.*, 197: 3-9. San Fransisco, U.S.A.
- SHAFIZADEH, F., 1984. The chemistry of pyrolysis and combustion. *In R. M. Rowell (Editor) The Chemistry of Solid Wood. Advances in Chemistry*, 207. ACS. U.S.A.
- SHAFIZADEH, F. and DeGROOT, W., 1976. Combustion characteristics of Cellulosic Fuels, pp: 1-17. *In Shafizadeh F., Sarkanen K. V. and D. A. Tillman.(Editors) Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins*. Academic Press. New York, U.S.A.
- STAMM, A. J., 1964. *Wood and Cellulose Science*. Ronald Press. New York, U.S.A.
- ΤΣΟΥΜΗΣ, Γ., 1984. *Επιστήμη και Τεχνολογία του Ξύλου*. Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.
- ΦΙΛΙΠΠΟΥ, Ι., 1984. *Χημεία και Χημική Τεχνολογία Ξύλου*. Εκδ. Γιαχούδη-Γιαπούλη. Θεσσαλονίκη.

Changes during the thermal decomposition of wood

G. I. Mantanis¹ and J. L. Philippou²

1. Forest Research Institute of Thessaloniki, NAGREF

2. Department of Forestry and Natural Environment,
Aristotle University of Thessaloniki, Greece

SUMMARY

In this review article, the main changes taking place in wood during its thermal decomposition are presented and discussed. Such changes are various and typically are related to :

- the effects of temperature,
- the thermal reactions taking place in wood,
- the changes in wood structure,
- the changes of the wood polymers.

Key words: Thermal decomposition of wood, plasticisation of wood, softening temperature.