

Eidgenössische Technische Hochschule

Institut für Baustoffe

Holzphysik

ETH Hönggerberg

CH-8093 Zürich

Int. Bericht ETHZ/IfB-HP Nr.24

**Einfluss der hydrothermischen Behandlung von *Picea abies* und
Eucalyptus nitens auf die chemische Zusammensetzung**

P. Niemz, S. Mariani, M. Torres, H. Poblete

Zürich, 21.07.04

Einfluss der hydrothermischen Behandlung von *Picea abies* und *Eucalyptus nitens* auf die chemische Zusammensetzung

von Peter Niemz, ETH Zürich, Institut für Baustoffe, *Holzphysik*, Schweiz; Silvana Mariani, Marco Torres, Hernan Poblete, Universidad Austral de Chile, Chile

Keywords:

Picea abies, *eucalyptus nitens*, hydrothermische Behandlung, chemische Zusammensetzung, Quellung, pH-Wert

Zusammenfassung

Picea abies und *Eucalyptus nitens* wurden 60 Minuten in einem Autoklav mit überhitztem Wasserdampf bei einer Temperatur von 140°C bis 170°C behandelt. Mit zunehmender Temperatur stieg dabei der Druck im Autoklav. Gemessen wurde die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Behandlung (prozentuale chemische Zusammensetzung des Materials, der Anteil extrahierbarer Stoffe und der pH-Wert). Mit Erhöhung der Temperatur sank der pH-Wert, es stieg der Anteil der im Heisswasser extrahierbaren Bestandteile. Der Ligninanteil blieb praktisch konstant, der Anteil an Holocellulose reduzierte sich um etwa 7%. Der Verlust an Pentosanen war bei Temperaturerhöhung bei *Picea abies* höher als bei *Eucalyptus nitens*. Während dessen war bei *Eucalyptus nitens* der Anstieg löslicher Bestandteile in Toluol, Warmwasser und 1%iger Natronlauge höher als bei *Picea abies*. Der Anteil extrahierbarer Bestandteile steigt oberhalb von 140°C stark an. Die Gleichgewichtsfeuchte und die Quellung bei Wasserdampfadsorption veränderten sich bei beiden Holzarten kaum.

Abstract

Influence of hydrothermal treatment on the chemical constitution of *Picea abies* and *Eucalyptus nitens*

Abstract

Wood of *Picea abies* and *Eucalyptus nitens* was heated for 60 minutes in an autoclave with overheated water vapour at temperatures of 140°C to 170°C. The pressure rose within the autoclave with increasing temperature. The chemical constitution in subject to the treatment (relative chemical constitution, portion of extractable substances and pH-value) was ascertained. With increasing temperature the pH-value fell while the portion of substance extractable in hot water rose. The lignin fraction remained practically constant, the Holocellulose fraction was reduced by 7%. The loss of pentosan due to temperature raise was higher for *Picea abies* than for *Eucalyptus nitens*. Meanwhile the increment of soluble constituents in toluene, in warm water and in 1 wt % NaOH solution was higher for *Eucalyptus nitens* than for *Picea abies*. The portion of extractable substances increases rapidly for temperatures above 140°C. The equilibrium moisture content and the swelling due to vapour adsorption varied scarcely for both wood species.

1. Einleitung

Bei erhöhten Temperaturen, wie sie beispielweise bei der thermischen Vergütung von Holz aber auch beim Dämpfen eingesetzt werden, kommt es zu chemischen Veränderungen der Hauptkomponenten des Holzes, zur Farbänderung und auch zum Masseverlust. Dabei ist ein wesentlicher Einfluss von Holzfeuchte, Temperatur und Dauer der Temperatureinwirkung vorhanden (Fengel 1989, Mitsui *et al.* 2001, Navi und Girardet 2000, Kotilainen *et al.* 2001).

Bei der hydrothermischen Behandlung werden zunächst die Monoterperne (bei Nadelholz) ausgetrieben, wodurch Essigsäure und Furfural entsteht. Lignin kondensiert bei Temperaturen von 140 bis 170°C, Cellulose ist in diesem Bereich noch relativ stabil. In verschiedenen Arbeiten wurde festgestellt, dass es durch die thermische oder hydrothermische Behandlung zum Masseverlust

kommt, der auf einen Abbau der Hemicellulose, insbesondere Cellulose und Lignin zurückzuführen ist. Der Masseverlust steigt bei Erhöhung der Temperatur und der Einwirkungsdauer (Fengel und Wegener 1989, Zaman *et al.* 2000, Kotilainen *et al.* 2001, Emilia Rosa und Pereira 1994). Zaman *et al.* (2000) behandelte *Pinus sylvestris* und *Betula pendula* mit Dampf bei einer Temperatur von 200 und 230°C. Es wurde beim Laubholz ein unterschiedlicher Abbau im Vergleich zum Nadelholz festgestellt. Niemz *et al.* (2003) untersuchten chemische Änderungen verschiedener Holzarten durch eine thermische Behandlung im belüfteten Trockenschrank. Auch hier wurden Unterschiede zwischen Laub- und Nadelhölzern festgestellt. Nuopponen (2003) untersuchte den Einfluss der thermischen Behandlung von *Pinus sylvestris*. Dabei benutzte er Dampf zum Erwärmen. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss einer hydrothermischen Behandlung auf die chemische Zusammensetzung von *Picea abies* und *Eucalyptus nitens* geprüft. Zielstellung war dabei primär eine Farbveränderung des Holzes.

2. Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung

Chemische Eigenschaften

Als Versuchsmaterial dienten *Picea abies* und *Eucalyptus nitens*. Es wurden Prüfkörper der Abmessungen 20mm (radial) x 20mm (tangential)x 300 mm (längs) zunächst im Normklima bei 20°C/65% rel. Luftfeuchte bis zum Erreichen der Massekonstanz klimatisiert, um eine konstante Holzfeuchte vor der Behandlung zu gewährleisten. Danach wurden die Proben im Autoklav in Wasserdampfatmosfera (die Proben befanden sich oberhalb des Wasserbades, es erfolgte also kein Kochen) jeweils eine Stunde bei 140, 150, 160, 170°C behandelt und anschliessend im Normklima bei 20°C/65% rel. Luftfeuchte bis zum Erreichen der Massekonstanz klimatisiert. Daraus wurden Proben entnommen, und in einer Wiley-Mühle gemahlen wurden (gemäss Tappi 264, Ausgabe 1997). Die Prüfung erfolgte nach den in Tabelle 1 zusammengestellten TAPPI-Normen. Der pH-Wert wurde nach der TAPPI Norm T252 von 1998 bestimmt. Dabei wurden in 100ml destilliertes Wasser 2g zerkleinertes Holz gegeben. Nach 4 h erfolgte die Messung des pH-Wertes der Lösung.

Tabelle 1: Verwendete Normen zur chemischen Analyse

Analyse	Norm nach TAPPI
Extrahierbare Bestandteile:	
Äthanol-Toluol	T 204, 1988
Warmwasser	T 207, 1999
1%ig NaOH	T 212, 1998
Extrahierbare Bestandteile gesamt	T 264, 1997
Hauptkomponenten	
Lignin	T222, 1998
Holocellulose	Poljak
Pentosane	T223, 1984

Gleichgewichtsfeuchte und Quellung

Es wurden Proben im Format von 50mm(radial)x50mm(tangential)x10mm(längs) verwendet. Die Proben zur Bestimmung des Quellmaßes und der Gleichgewichtsfeuchte wurden in einem Klimaschrank bei 20°C und 40; 52,5; 65; 77,5 und 90% rel. Luftfeuchte bis zur Massekonstanz gelagert. Bei Erreichen der Gleichgewichtsfeuchte wurden jeweils die Abmessungen bestimmt. Am Versuchsende wurden die Proben darrgetrocknet und Darrmasse und Abmessungen im Darrzustand ermittelt.

3. Versuchsergebnisse

3.1 Chemische Zusammensetzung

Für beide Holzarten steigt der Anteil an löslichen Bestandteilen mit zunehmender Temperatur der Wärmebehandlung an. Dabei erhöht sich der Anteil an im Heisswasser extrahierbaren Bestandteilen (Tabelle 2) deutlich.

Tabelle 2: Ergebnisse der chemischen Analyse

Holzart	Behandlung	extrahierbare Bestandteile %						Hauptkomponenten %			
		Temperatur (°C)	Ethanol	Warmwasser	extrahierbare Anteile gesamt	NaOH 1%	pH	NaOH 1% Verbrauch	Lignin	Holocellulose	Pentosane
<i>Picea abies</i>	unbehandelt		1.2	1.1	3.7	13.3	4.9	1.8	25.7	63.2	5.0
	140		1.4	3.5	4.7	13.7	4.1	3.2	26.0	60.5	4.1
	160		2.3	11.9	8.5	22.7	3.8	8.6	26.1	60.6	3.8
	170		3.4	8.5	9.5	19.5	3.9	7.1	27.9	61.3	2.8
<i>Eucalyptus nitens</i>	unbehandelt		2.1	1.6	3.4	13.3	3.8	7.9	22.4	61.1	17.0
	140		2.9	3.4	6.4	23.3	3.6	9.3	21.9	57.1	14.8
	150		10.7	11.1	15.4	33.9	3.3	8.6	20.5	56.7	11.6
	160		18.5	15.9	23.7	42.2	3.2	12.9	18.3	56.6	10.7

% Angaben jeweils auf darrtrockenes Holz bezogen

Bei hohen Temperaturen sinkt bei beiden Holzarten der pH Wert (Bild 1). Dies korreliert mit dem Verbrauch an NaOH für die Neutralisation (Pufferkapazität). Die Verschiebung in den sauren Bereich ist auf die saure Hydrolyse, verbunden mit der Abspaltung von Essigsäure aus den Acetylgruppen der Hemicellulosen zurückzuführen. Hinzu kommt eine grössere Degradation der kurzkettigeren Moleküle der Hemicellulose.

Ausserdem wird durch die Hydrolyse der Hemicellulose diese in Monosaccharide wie Manose, Xylose und Arabinose umgewandelt (Fengel und Wegener 1989, Sjöström 1993). Diese sind wasserlöslich und werden extrahiert. Bild 2 zeigt diese Abhängigkeit. Sowohl bei *Picea abies* als auch in *Eucalyptus nitens* ergibt sich ein relativ konstanter Ligninanteil (Bild 3).

Der Anteil an Holocellulose geht bei *Picea abies* leicht um 4% bei *Eucalyptus nitens* um 7% zurück. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Oberhalb von 140°C kommt es zu einer wesentlichen Veränderung im Anteil an extrahierbaren Bestandteilen. Sowohl der Anteil an Heisswasserextrakten als auch der Anteil an in 1%iger NaOH extrahierbaren Bestandteilen steigt. Bei *Picea abies* kommt es zu einer stärkeren Reduzierung des Anteils an Pentosanen als bei *Eucalyptus nitens*. Der Holocelluloseanteil sinkt bei beiden Holzarten mit steigender Temperatur leicht ab. Der Ligninanteil steigt bei *Picea abies* leicht und sinkt bei *Eucalyptus nitens* leicht.

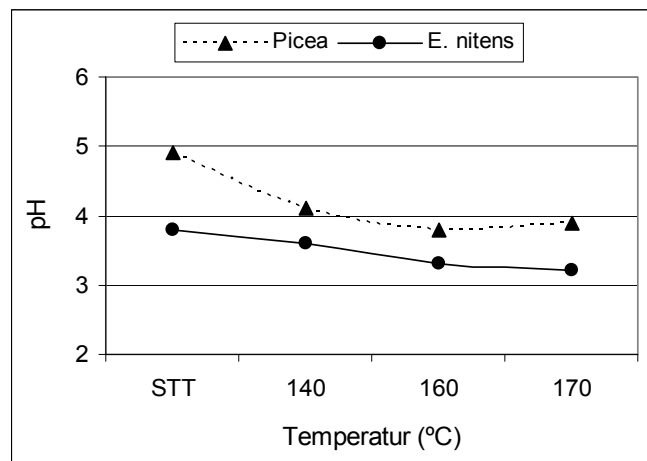


Bild 1: pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur

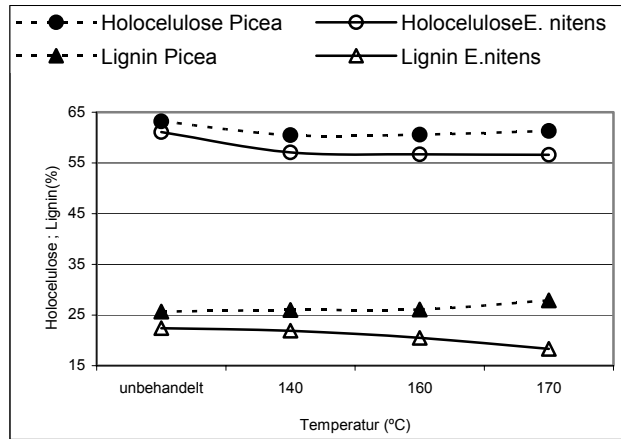


Bild 2: Anteil Holocellulose und Lignin in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung

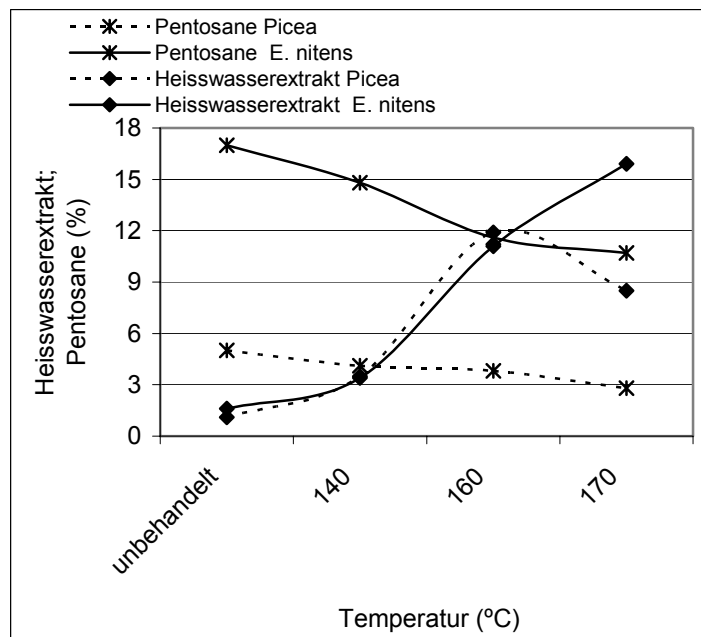


Bild 3: Heisswasserextrakt und Anteil an Pentosanen in Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung

3.2 Gleichgewichtsfeuchte und Quellung

Die Gleichgewichtsfeuchte verändert sich bei *Picea abies* nur im geringen Umfang, ebenso das Quellverhalten (Bild 4-6). Eine gewisse Veränderung der Gleichgewichtsfeuchte ist nur im Bereich der Chemo- und Physisorption vorhanden. Dort ist sie leicht reduziert. Im Bereich der Kapillarkondensation gibt es keine Unterschiede im Sorptionsverhalten mehr. Die Quellung wird

wenig beeinflusst. Bei hoher relativer Luftfeuchte steigt sie in tangentialer und auch radialer Richtung tendenziell sogar leicht an.

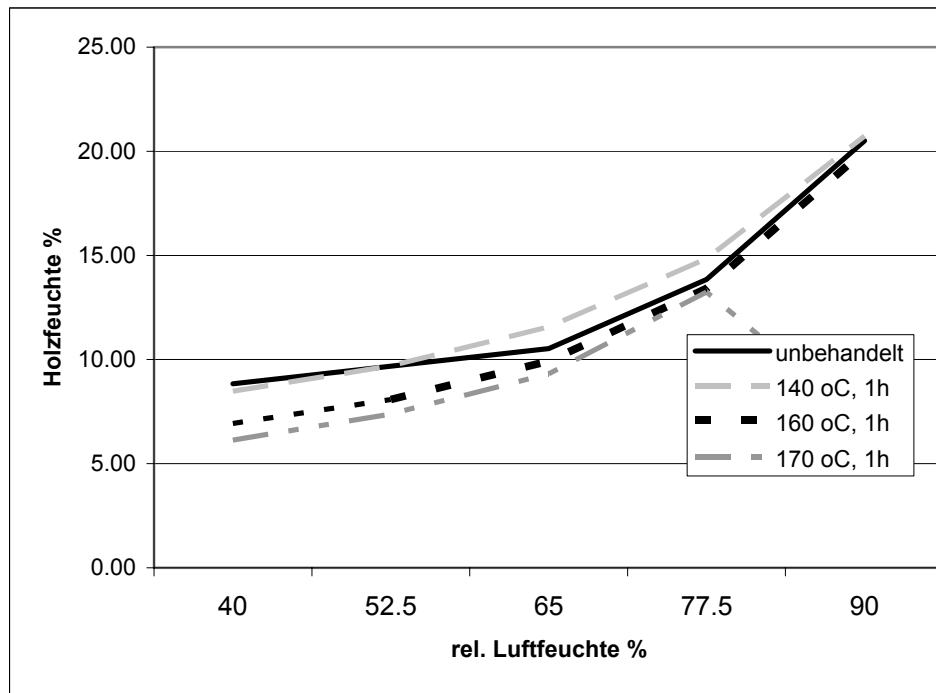


Bild 4: Sorptionsverhalten von *Picea abies* in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und -Dauer

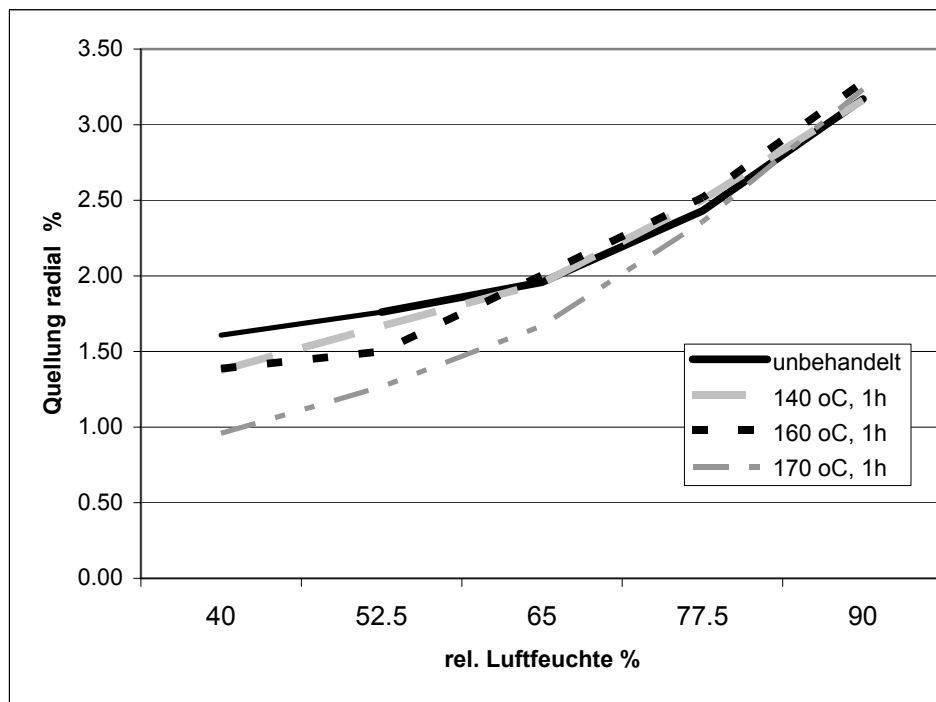


Bild 5: Quellung radial von *Picea abies* in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und -dauer

Gleichgewichtsfeuchte und Quellung von *Eucalyptus nitens* sinken von der Tendenz her betrachtet durch die hydrothermische Behandlung zumindest im Bereich der Physi- und Chemisorption leicht ab (Bild 7-9). Im Bereich der Kapillarkondensation steigt sie bei 160°C dagegen leicht an, bei 170°C fällt sie leicht ab. Dabei schwanken die Werte allerdings erheblich.

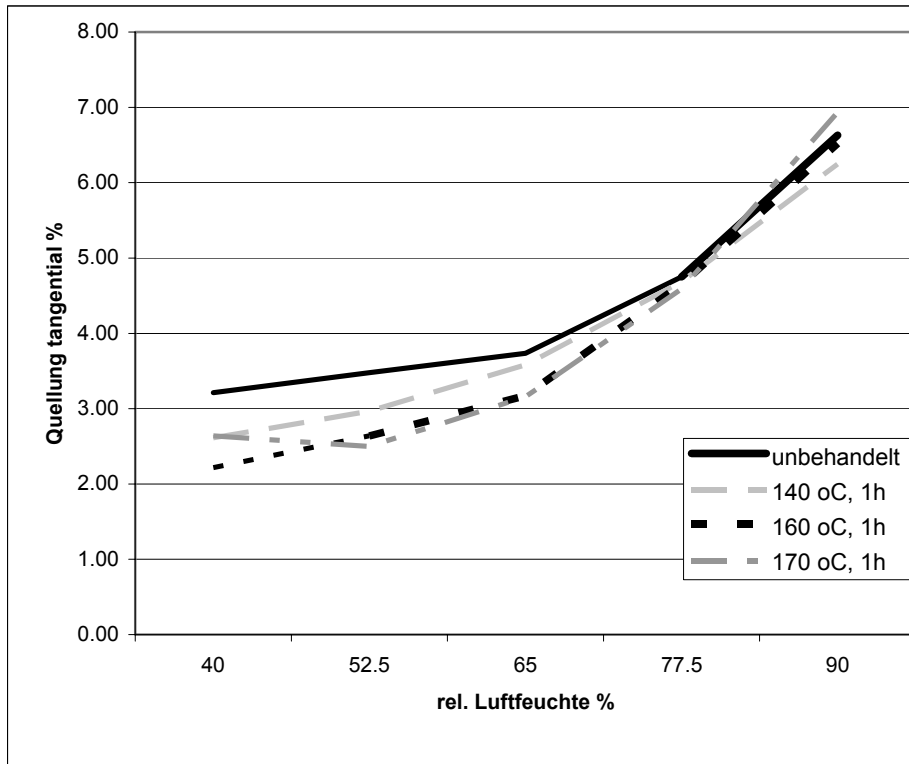


Bild 6: Quellung tangential von *Picea abies* in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur und -dauer

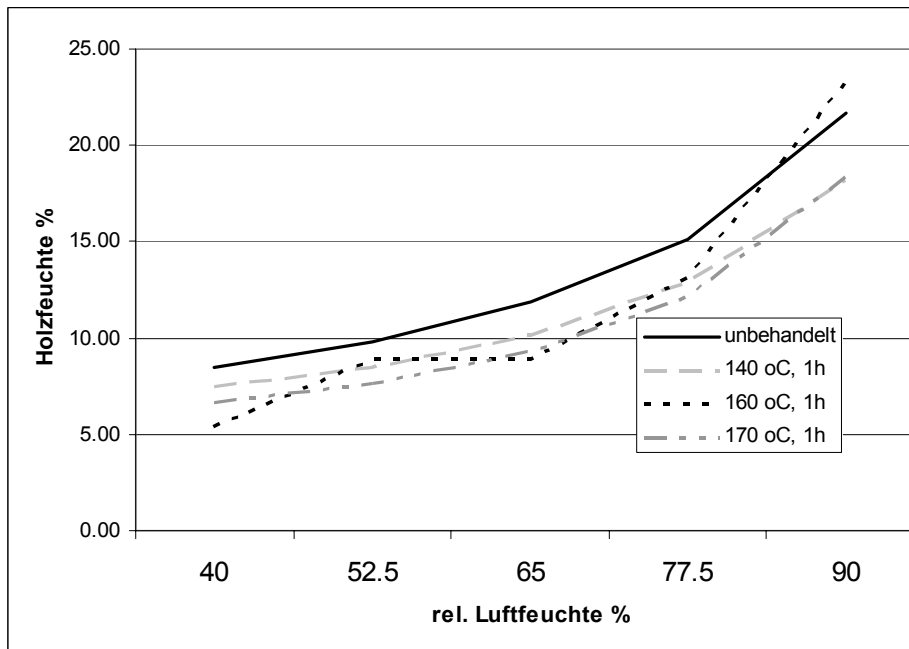


Bild 7: Sorptionsverhalten von *Eucalyptus nitens* nach hydrothermischer Behandlung

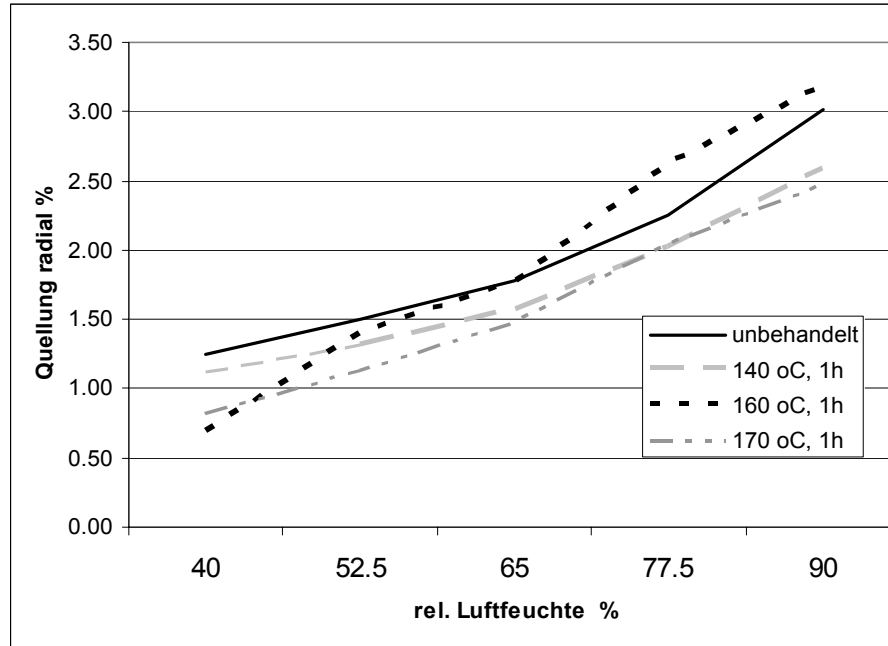


Bild 8: Quellung radial von *Eucalyptus nitens* nach hydrothermischer Behandlung

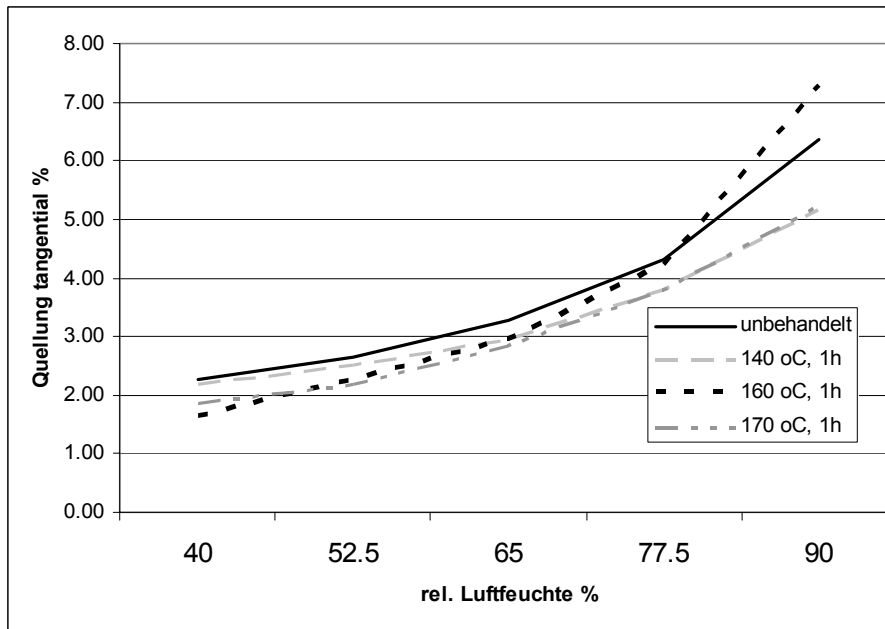


Bild 9: Quellung tangential von *Eucalyptus nitens* nach hydrothermischer Behandlung

Eine deutliche Reduzierung der Gleichgewichtsfeuchte und der Quellung, wie sie für eine Behandlung in Sauerstoffatmosphäre oder bei Abwesenheit von Sauerstoff bei Temperaturen im Bereich von 200°C typisch ist, ist nicht nachweisbar.

4. Literatur

FENGEL, D., WEGENER, G. (1989): WOOD: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter. New York.

EMÍLIA ROSA, M., PEREIRA, H. (1994): The effect of long term treatment at 100°C-150°C on structure, chemical composition and compression behavior of cork. *Holzforschung*. Berlin, 48(3):226-232.

KOTILAINEN, R.A., ALEN, R.J., TOIVANEN, T.J. (2001): Chemical changes in black alder (*Alnus glutinosa*) and european aspen (*Populus tremula*) during heating at 150-220 degrees in a nitrogen atmosphere. *Cellulose chemistry and Technology*. 35(3-4):275-284.

MITSUI, K., TAKADA, H., SUGIYAMA, M., HASEGAWA, R. (2001): Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 1: Effect of treatment conditions on the change in color. *Holzforschung*. Berlin 55(6).

NAVI, P., GIRARDET F. (2000): Effects of thermo-hydro-mechanical treatment on the structure and properties of wood. *Holzforschung*. Berlin 54(3):287-293.

NIEMZ, P., MARIANI, S., TORRES, M. (2003): Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Holz. *Holz-Zentralblatt*. 42(2):S. 319.

NUOPPONEN, M., VUORINEN, T., JAMSA, S., VIITANIEMI, P. (2003): The Effects of heat treatment on the behavoir of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Science and Technology*. 37(2):109-115.

SJÖSTRÖM E. (1993): Wood Chemistry: Fundamentals and Applications. Academic Press, Inc., Second edition. 293S..

ZAMAN, A., ALÉN, R., KOTILAINEN, R. (2000): Thermal behavior of scots pine (*Pinus sylvestris*) and silver birch (*Betula pendula*) at 200-230°C. *Wood and Fiber Science*. 32(2):138-143.