

Changes in Ash Wood Lignin during Thermal Loading Monitored by ATR-FTIR Spectroscopy

Zmeny lignínu jaseňového dreva pri termickom zaťažení ana- lyzované metódou ATR-FTIR spektroskopie

Eva Výbohová^{1*}

¹ Department of Chemistry and Chemical Technology, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 01 Zvolen, Slovak Republic, e-mail: eva.vybohova@tuzvo.sk

* Corresponding author: eva.vybohova@tuzvo.sk

Original scientific paper

Received: October 18, 2019; Accepted: December 02, 2019; Published: December 31, 2019

Abstract

Changes in chemical components of wood cause not only the changes in wood surface, but also degradation of some of its mechanical properties. The paper is focusing the changes in ash wood lignin during thermal loading monitored by ATR-FTIR spectroscopy. In this research, the samples of Common ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood were heat treated in a laboratory oven under atmospheric pressure in the presence of air. The treatment was performed for 3 h at three different temperatures of 160, 180, and 200 °C. The changes in lignin structure due to thermal loading using ATR-FTIR spectroscopy were studied. Based on the results of the experiment, it can be concluded that even at temperatures of 160 to 200 °C there are changes in the structure of the lignin macromolecule, while the intensity of the changes increases with increasing temperature of loading. Since lignin binds to hemicelluloses (especially xylan), it can be assumed that degradation of the lignin macromolecule also results in disruption of the lignin-saccharide complex and facilitates the release of hemicelluloses.

Keywords: ATR-FTIR spectroscopy; Hardwood; Lignin; Thermal loading

1 Introduction

Wood is a natural material that can be used for many applications because of its many excellent material properties, such as a good strength to weight ratio, easy workability or aesthetic appearance. However, compared to other building materials, it also has a number of disadvantages, i.e. low resistance to heating and flammability. The thermal stability of wood depends on the proportion of chemical components in the wood species.

Wood is composed mainly of polysaccharides and lignin. These are not insulated in the wood mass, but linked together, thus forming a lignin - saccharide complex.

1 Úvod

Drevo je všestranne využiteľný prírodný materiál, a to vďaka svojim vynikajúcim materiálovým vlastnostiam, ako je napríklad dobrý pomer pevnosti k hmotnosti, ľahká opracovateľnosť alebo estetický vzhľad. V porovnaní s inými stavebnými materiálmi má však aj niekoľko nevýhod, napríklad nízku odolnosť voči ohrevu a horľavosť. Termická stabilita dreva závisí od podielu jeho chemických zložiek.

Drevo sa skladá hlavne z polysacharidov a lignínu. Tieto zložky nie sú v drevnej hmote izolované, ale sú navzájom poprepájané, čím sa vytvára tzv. lignín-sacharidový komplex. Lignín je aromatický systém s

Lignin is an aromatic system with high molecular weight and amorphous character. It is composed of phenyl propane units which are held together by ether and carbon-carbon bonds. There are three types of lignin monomers - guaiacyl (G), syringyl (S) and p-hydroxyphenylpropane (H) units [1]. These differ in the number of methoxyl groups on the aromatic ring. The content of each unit is varied with plant types. Softwood lignin is composed mainly of guaiacyl units, while hardwood lignin is composed of both guaiacyl and syringyl units. The content of lignin in wood ranging from 10% to 30%, whereby in softwoods is higher than in hardwood species [2,3].

Changes in chemical components of wood cause not only the changes in wood surface, but also degradation of some of its mechanical properties. Under high-temperature conditions, a series of complex chemical reactions take place in the wood cell wall, such as oxidation, degradation and condensation reactions [4,5]. These reactions are in progress not only in a developed fire, but also in its early stages. Even in case that wooden constructions or products are not directly affected by fire but they are only exposed to the heat from a nearby fire, the chemical components of wood may be irreversibly changed. The extent of these changes depends on conditions of thermal loading (duration and temperature) as well as on wood species.

2 Material and Methods

In this research, the samples of Common ash (*Fraxinus excelsior* L.) wood with dimensions of 32 mm × 32 mm × 120 mm (width × thickness × length) were heat treated in a laboratory oven under atmospheric pressure in the presence of air. The treatment was performed for 3 h at three different temperatures of 160, 180, and 200 °C. One group of samples was left without treatment (control sample). The dioxane lignin was isolated from 10 g of each sample in 200 ml of a dioxane-water mixture (9:1) for 5 h at the temperature of 80 °C [6]. The changes in lignin structure due to thermal loading using ATR-FTIR spectroscopy were studied. The FTIR spectra were recorded on a Nicolet iS10 FTIR spectrometer equipped with the Smart iTR attenuated total reflectance (ATR) sampling accessory with diamond crystal (Thermo

Existujú tri typy monomérov lignínu - guaiacyl (G), syringyl (S) a p-hydroxyfenylpropán (H) [1]. Tieto sa líšia počtom metoxylových skupín na aromatickom jadre. Obsah spomínaných monomérov je variabilný u jednotlivých rastlinných druhov. Lignín ihličnatých drevín sa skladá hlavne z guajacylových jednotiek, zatiaľ čo lignín listnatých drevín sa skladá približne z rovnakého podielu guajacylových a syringylových jednotiek. Obsah lignínu v dreve sa pohybuje od 10 % do 30 %, pričom v ihličnatých drevinách je vyšší ako v dreve listnatých drevín [2,3].

Zmeny chemických zložiek dreva pri termickom zaťažení spôsobujú nielen zmeny povrchu dreva, ale aj zhoršenie niektorých jeho mechanických vlastností. Pri zvýšených teplotách prebieha v bunkových stenách rad chemických reakcií, ako sú oxidačné, degradačné a kondenzačné reakcie [4,5]. Tieto reakcie prebiehajú nielen pri rozvinutom požiari, ale aj v jeho počiatočných fázach. Chemické zložky dreva sa môžu nezvratne meniť aj v prípade, že drevené konštrukcie alebo výrobky nie sú priamo zasiahnuté požiarom, ale sú vystavené iba teplu z blízkeho ohňa. Rozsah týchto zmien závisí od podmienok termického zaťaženia (čas a teplota), ako aj od druhu dreva.

2 Materiál a metódy

V tejto práci boli vzorky dreva jaseňa štíhleho (*Fraxinus excelsior* L.) s rozmermi 32 mm × 32 mm × 120 mm (šírka × hrúbka × dĺžka) termicky zaťažené v laboratórnej peci pri atmosférickom tlaku v prítomnosti vzduchu. Úprava prebiehala 3 hodiny pri troch rôznych teplotách, a to 160, 180 a 200 °C. Jedna skupina vzoriek bola ponechaná bez zaťaženia (kontrolná vzorka). Dioxánový lignín bol izolovaný z 10 g každej vzorky v 200 ml zmesi dioxán-voda (9:1) počas 5 hodín pri teplote 80 °C [6]. Zmeny v štruktúre lignínu spôsobené termickým zaťažením boli pozorované pomocou ATR-FTIR spektroskopie. FTIR spektrá boli zaznamenané na spektrometri Nicolet iS10 vybavenom Smart iTR nástavcom s diamantovým kryštálom pre meranie spektier metódou zoslabenia úplného odrazu (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA). Spektrá boli merané v rozsahu

Fisher Scientific, Madison, WI, USA). Spectra were measured in the wavenumber range from 4,000 to 650 cm^{-1} . A resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans per sample were used. Six measurements were performed per sample and the average spectra were determined and evaluated. The OMNIC 8.0 software (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA) was used for evaluation.

3 Results and Discussion

From the comparison of FTIR spectra of dioxane lignin isolated from untreated and thermally treated wood (Figure 1) we can see the most significant changes in the wavenumber range 1,800–1,630 cm^{-1} , which is characteristic region for carbonyl and carboxyl groups. The maximum of peak, which in the case of untreated wood leaves at 1,719 cm^{-1} , shifts with increasing treatment temperature to smaller wavenumbers. In the spectra of lignin isolated from wood treated at temperature of 200 °C it leaves at wavenumber 1,709 cm^{-1} . This suggests that during thermal loading new C=O groups are formed [7]. Furthermore, the intensity of this peak noticeably increases with simultaneously decreasing in intensity of peak at 1664 cm^{-1} when treatment severity increases. The observed changes in this region of the FTIR spectra can be explained by thermal cleavage of β -arylether groups and subsequent side-chain – C=O rearrangement from α - to β -. That means increasing in non-conjugated carbonyl groups in relation to conjugated groups [8,9,10]. The ratio of intensity of its characteristic absorption bands H1719/1664 are in Table 1.

vlnočtov 4 000 - 650 cm^{-1} , pri rozlíšení 4 cm^{-1} . Pri každom meraní bolo uskutočnených 64 skenov. Každá vzorka bola analyzovaná šesťkrát, z týchto analýz boli zhotovené a vyhodnotené priemerné spektrá. Na hodnotenie sa použil softvér OMNIC 8.0 (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA).

3 Výsledky a diskusia

Porovnaním FTIR spektier dioxánového lignínu izolovaného z termicky zaťažených ako aj nezaťaženej vzorky dreva (obrázok 1) možno pozorovať najvýznamnejšie zmeny v oblasti vlnočtov 1 800–1 630 cm^{-1} , čo je charakteristická oblasť pre karbonylové a karboxylové funkčné skupiny. Maximum absorpčného pásu, ktoré sa v prípade nezaťaženého dreva objavuje pri 1719 cm^{-1} , sa so zvyšujúcou sa teplotou zaťaženia posúva smerom k nižším vlnočtom. V spektrách lignínu izolovaného z dreva zaťaženého pri teplote 200 °C sa nachádza pri vlnočte 1 709 cm^{-1} . To naznačuje, že počas termického zaťaženia sa tvoria nové C=O skupiny [7]. Okrem toho, intenzita tohto absorpčného pásu sa zreteľne zvyšuje za súčasného znižovania intenzity absorpčného pásu pri 1 664 cm^{-1} , keď sa zvyšuje intenzita termického zaťaženia. Pozorované zmeny v tejto oblasti FTIR spektier sa dajú vysvetliť štiepením β -aryléterových skupín a následným prešmykom C=O v postrannom reťazci z α - do β - polohy. To znamená zvýšenie nekonjugovaných karbonylových skupín v porovnaní s konjugovanými skupinami [8,9,10]. Pomery intenzít uvedených charakteristických absorpčných pásov H1719/1664 sú v tabuľke 1.

Table 1. Ratio of intensity of non-conjugated to conjugated carbonyl peak H_{1719/1664}

Tabuľka 1. Pomer intenzít absorpčného pásu nekonjugovanej ku konjugovanej karbonylovej skupine H_{1719/1664}

| | Control | 160 °C | 180 °C | 200 °C |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|
| H _{1719/1664} | 0.800 | 0.871 | 1.111 | 1.438 |

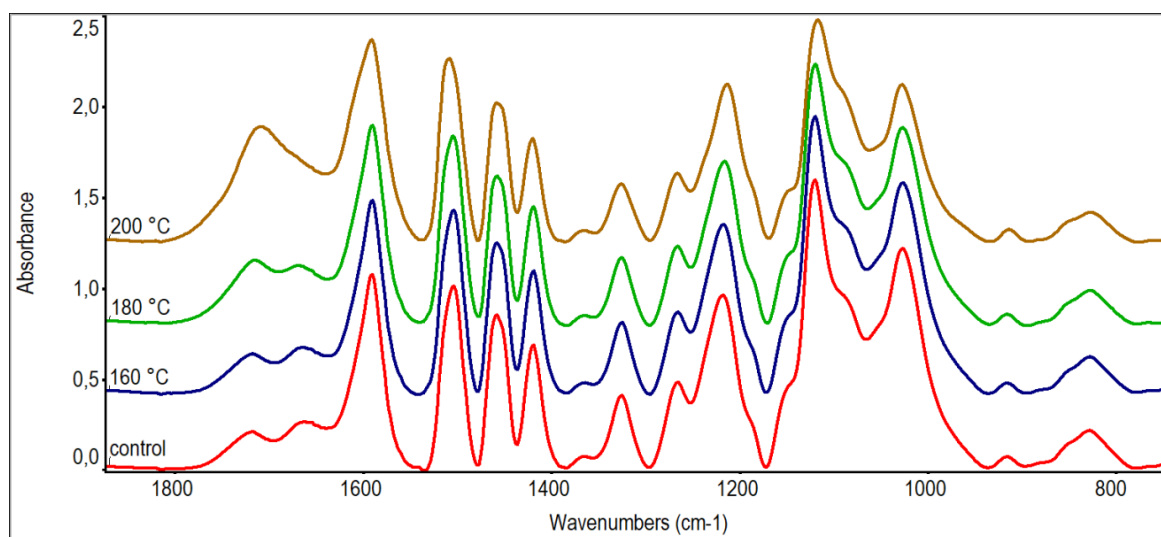


Figure 1. FTIR spectra of isolated dioxane lignin from untreated (control) and thermally treated (160 °C, 180 °C, 200 °C) ash wood

Obrázok 1. FTIR spektrá dioxánového lignínu izolovaného z nezaťaženého (control) a termicky zaťaženého (160 °C, 180 °C, 200 °C) jaseňového dreva

The characteristic absorption band for hardwoods lignin, that contains guaiacyl and syringyl units, leaves at wavenumber $1,505\text{ cm}^{-1}$. It is assigned to C=C stretching of the aromatic skeletal vibrations. The maximum of this band due to treatment shifts to about $1,509\text{ cm}^{-1}$, which is a characteristic wavenumber for softwood lignin contained mainly from guaiacyl units. This suggests the cleavage of methoxyl groups in lignin which results in a lignin more similar to softwood or the loss of syringyl units. Compared to guaiacyl units, syringyl units contains more methoxyl groups, are less condensed by C–C bonds and more easily released at high temperatures [9,11,12].

The loss of syringyl units due to thermal loading is evident also from decreasing in intensity of its other typical bands at $1,326$, and $1,121\text{ cm}^{-1}$. Table 2 shows the relative intensity of mentioned absorption bands. In other study [13] it was found that low content of methoxyl groups reduces the heat capacity (C_p) of lignin.

Charakteristický absorpčný pás lignínu listnatých drevín, ktorý obsahuje guajacylové aj syringylové jednotky, leží pri vlnočte $1\,505\text{ cm}^{-1}$. Priraduje sa vibráciám C=C väzieb v aromatickom jadre. Maximum tohto pásu sa vplyvom termického zaťaženia posúva k hodnote $1\,509\text{ m}^{-1}$, čo je charakteristický vlnočet pre lignín ihličnatých drevín, ktorý pozostáva hlavne z guajacylových jednotiek. Tento posun naznačuje štiepenie metoxylových skupín v ligníne alebo úbytok syringylových jednotiek, v dôsledku čoho je lignín viac podobný lignínu ihličnatých drevín. V porovnaní s guajacylovými jednotkami obsahujú syringylové jednotky viac metoxylových skupín, sú menej kondenzované väzbami C-C a ľahšie sa uvoľňujú pri vysokých teplotách [9,11,12].

Úbytok syringylových jednotiek v dôsledku termického zaťaženia je zrejmy tiež z poklesu intenzity ďalších charakteristických absorpčných pásov, a to pri $1\,326$ a $1\,121\text{ cm}^{-1}$. V tabuľke 2 sú uvedené relatívne intenzity spomínaných absorpčných pásov. V inej štúdií [13] bolo zistené, že nízky obsah metoxylových skupín znižuje tepelnú kapacitu (C_p) lignínu.

Table 2. Relative intensity of absorption bands characteristic for syringyl units**Tabuľka 2.** Relatívne intenzity absorpčných pásov charakteristických pre syringylové jednotky

| | Control | 160 °C | 180 °C | 200 °C |
|------------------------|---------|--------|--------|--------|
| H _{1326/1505} | 0.396 | 0.390 | 0.368 | 0.312 |
| H _{1121/1505} | 1.582 | 1.504 | 1.419 | 1.202 |

4 Conclusions

Based on the results of the experiment, it can be concluded that even at temperatures of 160 to 200 °C there are changes in the structure of the lignin macromolecule, while the intensity of the changes increases with increasing temperature of loading. Since lignin binds to hemicelluloses (especially xylan), it can be assumed that degradation of the lignin macromolecule also results in disruption of the lignin-saccharide complex and facilitates the release of hemicelluloses.

Acknowledgments

This paper was supported by the VEGA agency of the Ministry of Education, Science, Research, and Sport of the Slovak Republic No. 1/0806/17.

References / Literatúra

- [1] Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M.: 'Lignin Biosynthesis', *Annu. Rev. Plant Biol.*, 2003, 54, pp. 519–546
- [2] Vanholme R., Demedts B., Morreel K., Ralph J., Boerjan W.: 'Lignin Biosynthesis and Structure', *Plant physiology*, 2010, 153, pp. 895–905
- [3] Hon, D. N. S., Shiraishi, N.: 'Wood and Cellulosic Chemistry' (Marcel Dekker, 2001, 1st edn.)
- [4] Hill, C. A. S.: 'Wood Modification: Chemical, Thermal, and Other Processes', (John Wiley & Sons, 2006, 1st edn.)
- [5] Cheng, S., Huang, A., Wang, S., Zhang, Q.: 'Effect of different heat treatment temperatures on the chemical composition and structure of chinese fir wood', *BioResources*, 2016, 11, (2), pp. 4006-4016
- [6] Kačík, F., Luptáková, J., Šmíra, P., Nasswetrová, A., Kačíková, D., Vacek, V.: 'Chemical alterations of pine wood lignin during heat sterilization', *BioResources*, 2016, 11, (2), pp. 3442-3452
- [7] Chen, Y., Gao, J., Fan, Y., Tshabalala, M. A., Stark, N. M. 'Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood', *BioResources*, 2012, 7, (2), pp. 2236-2248
- [8] González-Pena M. M., Curling S. F., Hale, M. D. C.: 'On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood', *Polym. Degrad. Stabil.*, 2009, 94, (12), pp. 2184-2193
- [9] Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., Pereira, H.: 'Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR', *Maderas, Cienc. tecnol.*, 2013, 15, (2), pp. 245-258

4 Záver

Na základe výsledkov experimentu možno konštatovať, že aj pri teplotách 160 až 200 °C dochádza k zmenám v štruktúre lignínovej makromolekuly, pričom intenzita zmien sa zvyšuje so zvyšujúcou sa teplotou zaťaženia. Keďže existujú väzby medzi lignínom a hemicelulózami (najmä xylánmi), možno predpokladať, že degradáciou lignínovej makromolekuly dochádza k narušeniu lignín-sacharidového komplexu, čo napomáha uvoľňovaniu hemicelulóz.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou MŠVVaŠ VEGA č. 1/0806/17.

- [10] Kačíková, D., Kačík, F., Bubeníková, T., Košíková, B.: 'Influence of fire on spruce wood lignin changes', *Wood research*, 2008, 4, pp. 95-103
- [11] Faix, O.: 'Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy', *Holzforschung*, 1991, 45, (1), pp. 21-27
- [12] Tuong, V. M., Li, J.: 'Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood', *BioResources*, 2010, 5, (2), pp. 1257-1267
- [13] Tarasov, D., Leitch, M., Fatehi, P.: 'Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review', *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11, pp. 269.