

Popović J., Điporović-Momčilović M. 2012. *Influence of chemical treatment on dimensional stability of narrow-leaved ash - part one: tangential swelling*. Bulletin of the Faculty of Forestry 106: 151-168.

Јасмина Поповић
Миланка Ђипоровић-Момчиловић

UDK: 630*842.2
Оригинални научни рад
DOI: 10.2298/GSF1206151P

УТИЦАЈ ХЕМИЈСКИХ ТРЕТМАНА НА ДИМЕН- ЗИОНАЛНУ СТАБИЛНОСТ ДРВЕТА ПОЉСКОГ ЈАСЕНА - ПРВИ ДЕО: ТАНГЕНЦИЈАЛНО БУБРЕЊЕ

Извод: Промена димензија дрвета догађа се при промени садржаја хигроскопне влажности, а последица је присуства хидроксилних група у грађи дрвета које су приступачне за остваривање водоничних веза са молекулима воде. Предtretмани дрвета, који се све чешће примењују у процесима прераде дрвета, као један од ефеката имају хидролизу хемицелулозне компоненте дрвета, која је носилац највећег дела слободних хидроксилних група у дрвету. У овом раду испитан је утицај третмана водом и сирћетном киселином концентрације 3% и 6% у трајању од 1h, 2h, 3h и 4h на димензионалну стабилност дрвета пољског јасена. Димензионална стабилност контролних и третираних група узорака испитивана је после сушења до апсолутно сувог стања, потапањем узорака у дестиловану воду у трајању од 32 дана. Код све три врсте третмана постигнуто је повећање димензионалне стабилности дрвета пољског јасена у односу на контролне групе узорака. Истовремено, установљено је да дужина трајања третмана није имала значајан утицај на износ упијања воде и тангенцијалног бубрења.

Кључне речи: дрво, третман водом, третман сирћетном киселином, тангенцијално бубрење, упијање воде

INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT ON DIMENSIONAL STABIL- ITY OF NARROW-LEAVED ASH - part one: TANGENTIAL SWELLING

Abstract: Dimensional change in wood occurs with the change in hygroscopic moisture content, as a consequence of available hydroxyl groups in wood constituents, allowing for the hydrogen bonding with water molecules. Various pretreatments of wood material are being frequently applied in the wood processing industry. One of the main effects of such processes is the hydrolysis of hemicelluloses,

Јасмина Поповић, асистент, Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд (jasmina.popovic@sfb.bg.ac.rs)

Миланка Ђипоровић-Момчиловић, ванредни професор, Универзитет у Београду - Шумарски факултет, Београд

which is the main carrier of the free hydroxyl groups in wood material. Hence, the influence of water treatment and the acetic acid treatment on dimensional stability of narrow-leaved ash (*Fraxinus angustifolia Vahl. ssp. Pannonica Soó & Simon*) were examined in this paper. Duration of treatments was 1h, 2h, 3h and 4h for both solvents. In addition the acetic acid was separately used in concentrations of 3% and 6%. Dimensional stability of the control (referent) and treated sample groups were tested on oven dried samples which were consequently submerged in the distilled water during 32 days. The increase of dimensional stability of narrow-leaved ash was achieved with all of the three treatments (one treatment with water and the two with acetic acid solutions). Simultaneously, it was noticed that the results of water uptake and tangential swelling were not significantly affected by the duration (length) of the treatments.

Keywords: wood, water treatment, acetic acid treatment, tangential swelling, water uptake

1. УВОД

Дрво, као хигроскопан материјал порозне структуре реагује на промене влажности околине, односно размењује влагу са средином у којој се налази до постизања равнотежног стања влажности.

Вода у дрвету налази се у два облика: као хигроскопна или везана и као слободна вода. Хигроскопна вода лоцирана је у ћелијским зидовима дрвета и њен максималан садржај одређен је тачком засићења влакана. Тачка засићења влакана представља влажност дрвета при којој су ћелијски зидови засићени водом и не могу даље да повећавају садржај влаге (Hill *et al.*, 2006). Процењена вредност тачке засићења влакана налази се између 21% и 32% влажности дрвета, док Siau (1984) усваја садржај влаге од 30% као просечну вредност. Изнад тачке засићености влакана вода се налази као слободна у луменима ћелија и у макрокапиларима.

При порасту садржаја влаге у области хигроскопне влажности долази до размицања градивних молекула ћелијског зида (микрофибрила) услед уметања молекула воде између њих, односно промене димензија ћелијског зида, што се на макронивоу манифестује као бубрење дрвета. Уколико се садржај влаге у ћелијском зиду смањује дешава се супротан процес – утезање дрвета.

У области изнад тачке засићености влакана промена садржаја влаге не изазива промену димензија дрвета (Šošković, Popović, 2002).

Величина димензионалних промена пропорционална је броју адсорбованих молекула воде у ћелијски зид дрвета, што је у вези са бројем приступачних -ОН група у целулози, хемицелулозама и лигнину. Ове хидрофилне функционалне групе потенцијална су места за остваривање водоничних веза са адсорбованим молекулима воде (Walker *et al.*, 2006; Hill *et al.*, 2006).

Већина -ОН група целулозне компоненте дрвета ангажована је у изградњи интра- и интер-молекулских водоничних веза, те се сматрају недоступним за

интеракције са молекулима воде. Хидроксилне групе у аморфним областима и на површини микрофибрила целулозе слободне су за водонично везивање са водом (Stevanović-Janežić, 1993; Hill *et al.*, 2006). У грађи лигнина релативно је мали удео –ОН група, те се сматра да се највећи број хидроксилних група доступних за остваривање водоничних интеракција са молекулима воде налази у хемицелулозној компоненти грађе ћелијског зида (Walker *et al.*, 2006; Hill *et al.*, 2006).

Највећи утицај на величину утезања и бубрења дрвета има густина дрвета, као показатељ удела дрвне супстанце по јединици запремине дрвета (Šoškić, Popović, 2002).

Промена димензија дрвета при промени садржаја влаге дешава се по свим анатомским правцима дрвета. Међутим, услед специфичне анатомске и хемијске грађе дрвета, као и у случају осталих својстава дрвета и димензионалне промене показују анизотропност. Најмања, скоро незнатна промена димензија дешава се у лонгитудиналном (аксијалном) правцу. Промена димензија у радијалном правцу знатно је већа, док је у тангенцијалном највећа (Šoškić, Popović, 2002). Управо из тог разлога у овом раду испитивана је промена димензија дрвета приликом бубрења у тангенцијалном правцу.

Својство димензионалне нестабилности представља велики проблем приликом употребе дрвета и производа од дрвета. Стога, већ дуги низ деценија димензионална нестабилност дрвета представља сталан предмет интересовања истраживача. Резултат су бројни поступци модификације дрвета који се могу сврстати у две основне групе: пасивне, који доводе до промена својстава дрвета, не мењајући при том његову хемијску природу, и активне, који редукују хидрофилни карактер дрвета променом хемијског састава ткива дрвета (Hill *et al.*, 2006).

Последњих година интензивно се разматра примена предтретмана у процесима прераде дрвне сировине, било да им је циљ побољшање својстава дрвета за даљу прераду, или оптимизација искоришћења дрвета. У зависности од жељеног циља примењују се различити типови предтретмана, који могу бити: физички, хемијски, физичко-хемијски и биолошки. Постигнути ефекти могу бити: делимично уклањање лигнина и хемицелулоза, смањење кристаличности и степена полимеризације целулозе, уклањање ацетил група, и сл. (Mosier *et al.*, 2005).

Хемијски предтретмани спроводе се употребом различитих хемикалија у великом опсегу концентрација. Температуре извођења предтретмана варирају од собне до преко 200 °C, а трајање третмана је од неколико секунди код киселих до неколико недеља код алкалних третмана (Al-Dajani *et al.*, 2008; Mosier *et al.*, 2005).

Наравно, постоји селективност употребљених реагенаса према одређеним типовима хемијских реакција. Методе предтретмана са ниским вредностима рН као што су: третман врућом водом (Allen *et al.*, 2001; Amidon *et al.*, 2006; Garrote *et al.*, 2001; Yoon *et al.*, 2008), као и третман разблаженим киселинама (Jacobsen *et al.*, 1999; Kumar *et al.*, 2009; Mosier *et al.*, 2005) као један од ефеката имају уклањање значајне количине хемицелулоза из ткива дрвета које су најреактивнији од три градивна биополимера ћелијског зида дрвета. Истовремено, хемицелулозе

су, као носиоци највећег броја слободних –ОН група, и најхидрофилнији хемијски конституент дрвета.

Новија истраживања иду у смеру испитивања утицаја екстракције хемицелулоза на упијање воде и димензионалну стабилност производа од дрвета. Резултати ових истраживања указују на велики утицај присуства хемицелулоза на упијање воде, и смањење хигроскопног карактера дрвета после екстракције хемицелулоза (Zhang *et al.*, 2011, Paredes *et al.*, 2008).

Имајући у виду чињеницу да сваки поступак који као резултат има смањење броја слободних –ОН група у дрвету води повећању димензионалне стабилности дрвета, у овом раду разматран је утицај третмана врућом водом и благо-киселих хемијских третмана на димензионалну стабилност дрвета.

2. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ

Као материјал у овом раду коришћен је пољски јасен (*Fraxinus angustifolia* Vahl. ssp. *Pannonica* Soó & Simon) са подручја Моровића у Србији.

Са различитих положаја по висини и попречном пресеку стабла исечене су дашчице димензија 5 (тангенцијални) x 20 (радијални) x 150 (аксијални) mm. Изрезане дашчице сортиране су у три групе. У свакој групи било је по 12 дашчица. Приликом сортирања водило се рачуна да у свакој групи буде равномерна заступљеност дашчица са сваког положаја на стаблу, како би се утицај варијабилности хемијског састава и густине дрвета на упијање воде и бубрење свео на минимум.

Из сваке дашчице изрезано је по шест епрувета димензија 5x20x20 mm, као на слици 1. У циљу добијања што хомогенијих група узорака, овако изрезане епрувете сврстане су у шест подгрупа, и то на следећи начин: прва по реду епрувета из сваке дашчице, унутар једне групе узорака, сврстана је у прву подгрупу, друга у другу подгрупу, итд., као што показује слика 1.

На тај начин, унутар сваке од три групе узорака формирано је по шест међусобно хомогених подгрупа узорака од по 12 епрувета.

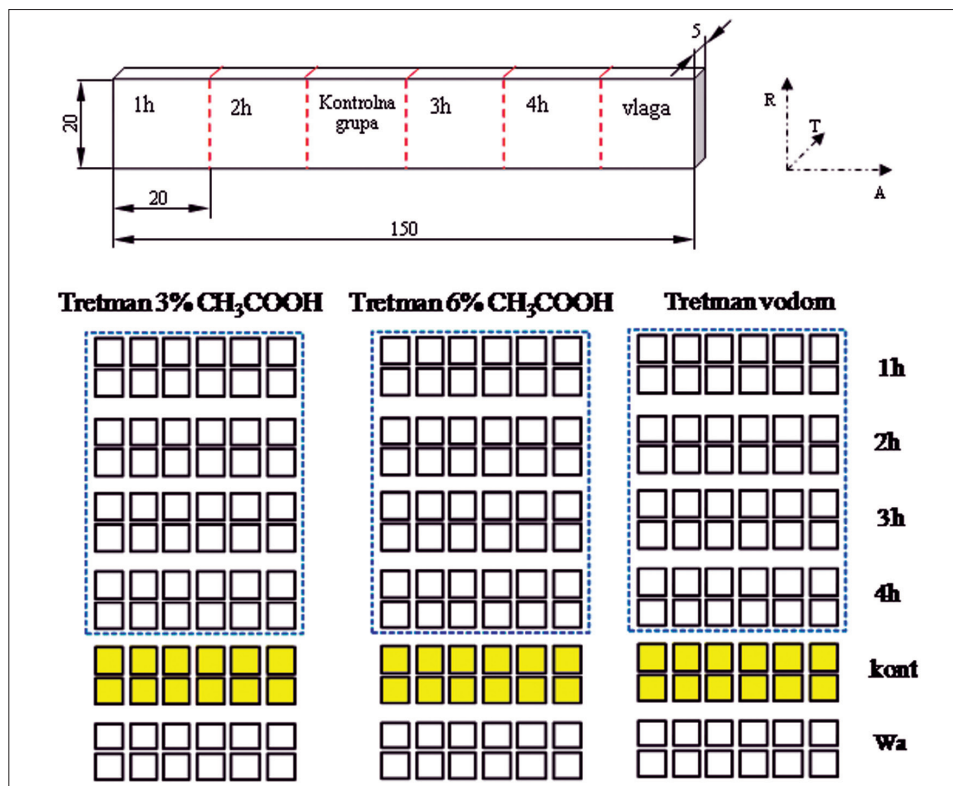
Након што је свим епруветама измерена маса са тачношћу од 0,1 mg, прва група узорака третирана је дестилованом водом, друга група узорака третирана је при додатку од 3%, а трећа при додатку од 6% сирћетне киселине, рачунато у односу на суву супстанцу дрвета.

Унутар сваке групе узорака прва подгрупа узорака третирана је 1h, друга подгрупа 2h, трећа подгрупа (из средине) била је контролна (није имала третман), четврта је третирана 3h а пета - 4h. На овај начин, свака од три групе узорака имала је своју контролну групу. Шеста подгрупа узорака употребљена је за одређивање садржаја воде гравиметријском методом, сушењем у сушници са вентилацијом на 103 ± 2°C до константне масе.

Третмани су изведени у ерленмајеру уроњеним у кључало водено купатило, при ваздушном притиску, уз рефлукс.

Количина раствора за третмане одређивана је поштујући однос дрво:течност = 1:8. За прорачун потребне количине воде узета је у обзир и вода која се налази у дрвету, израчуната помоћу познатог садржаја влаге. За третмане је употребљена дестилована вода и глацијална сирћетна киселина (CH_3COOH) чистоте *pa* произвођача Zorka Pharma, Шабац. Након третмана епрувете су испирани дестилованом водом до неутралне реакције индикатора киселости (лакмус папир), и ваздушно просушене.

После сушења до константне масе у сушници са вентилацијом на $103 \pm 2^\circ\text{C}$, и хлађења у ексикатору до собне температуре, третираним епруветама измерене су маса и димензије. Маса је мерена са тачношћу од 0,1 mg. Дебљина епрувета мерена је микрометром са дигиталним дисплејом са тачношћу од 0,01 mm, а ширина и дужина дигиталним помичним мерилом са истом тачношћу.



Слика 1. Шема изрезивања и сортирања епрувета за испитивање
Figure 1. Cutting and sorting of test pieces

Епрувете су затим потапане у дестиловану воду током 32 дана, водећи рачуна да се међусобно не додирују. Температура воденог купатила одржавана на $20 \pm 2^\circ\text{C}$. У одређеним временским интервалима, првих пет сати на сваких 60 min, јер је промена димензија највећа управо у овом периоду, затим на 24 h, а касније у интервалима од пет дана, епрувете су вађене из воде, благо брисане филтер папиром, а затим су им мерене маса и димензије. По завршетку сваког циклуса мерења епрувете су враћане у воду.

На основу вредности измерених маса епрувета после сушења до константне масе ($W_{\text{aps}} = 0\%$) маса и епрувета у датим временским интервалима током стајања у води, израчунат је проценат упијања воде за сваки интервал времена потапања према обрасцу:

$$\Delta m = \frac{M - m}{m} \cdot 100 [\%], \dots \dots \dots (1)$$

где су: m – маса дрвета после сушења до константне масе ($W_a = 0\%$) [g], M – маса дрвета у тренутку мерења (маса дрвета са упијеном водом) [g].

Утицај третмана на димензионалну стабилност може се сагледати мерењем тангенцијалног бубрења. Наиме, познато је да је бубрење дрвета у тангенцијалном правцу највеће, те је интересантно посматрати управо понашање тангенцијалног бубрења при различитим условима третмана.

На основу мерења димензија епрувета после сушења до константне масе ($W_{\text{aps}}=0\%$) и димензија епрувета у одређеним временским интервалима током потапања, израчунато је бубрење у тангенцијалном правцу за сваки интервал времена потапања, у складу са прописима стандарда SRPS ISO 4859:1997 према обрасцу:

$$Bt = \frac{T - t}{t} \cdot 100 [\%], \dots \dots \dots (2)$$

где су: t – димензија епрувете у тангенцијалном правцу пре потапања у воду ($W_a = 0\%$) [mm], T – димензија епрувете у тангенцијалном правцу након потапања у воду [mm].

Утицај примењених третмана на тангенцијално бубрење карактерисан је израчунавањем процентуалног смањења тангенцијалног бубрења дрвета пољског јасена. С обзиром да је сваки од примењених типова третмана имао своју контролну групу, да би ови резултати били међусобно упоредиви, израчунато је побољшање димензионалне стабилности за све примењене врсте и услове третмана према обрасцу:

$$PDSt = \frac{\overline{Bt} - \overline{Bt}_{\text{kontr}}}{\overline{Bt}_{\text{kontr}}} \cdot 100 [\%], \dots \dots \dots (3)$$

где су: \overline{Bt} – средња вредност тангенцијалног бубрења третираних узорака [%], $\overline{Bt}_{\text{kontr}}$ – средња вредност тангенцијалног бубрења контролних узорака [%], $PDSt$ – смањење тангенцијалног бубрења (побољшање димензионалне стабилности) [%].

3. РЕЗУЛТАТИ

Средња вредност садржаја влаге епрувета пре третмана износила је 7,79%, са минималном вредношћу од 7,39% и максималном од 8,05%.

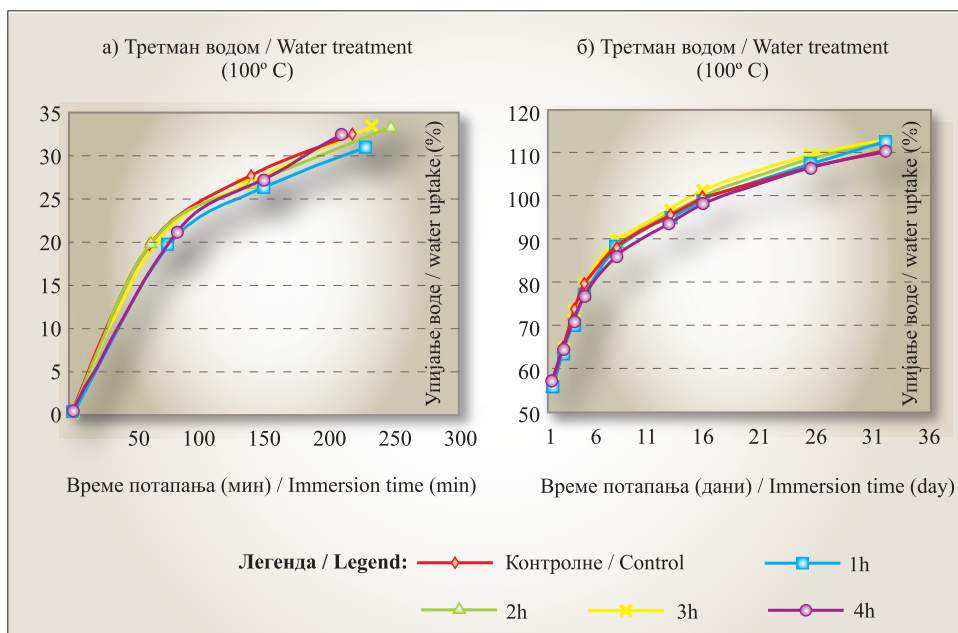
Вредности густине испитиваних узорака пољског јасена у сувом стању ($W_a = 0\%$) налазе се у опсегу од $646,01 \text{ kg/m}^3$ до $734,72 \text{ kg/m}^3$, са средњом вредношћу од $678,12 \text{ kg/m}^3$

Добијени резултати мерења приказани су на графиконима 1-6 у виду дијаграма зависности средњих вредности упијене воде и тангенцијалног бубрежа од времена потапања за све три врсте третмана и сва четири времена трајања третмана, у поређењу са резултатима контролних узорака.

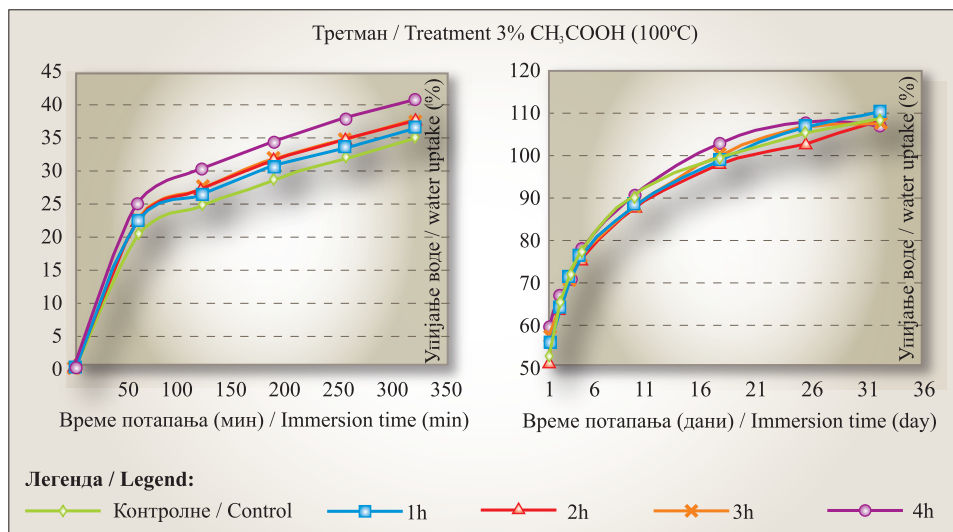
На графикону 7 приказано је побољшање димензионалне стабилности дрвета јасена у тангенцијалном правцу (%) за све примењене врсте и услове третмана.

3.1. Упијање воде

Графикони 1, 2 и 3 илуструју утицај различитих времена третмана врућом водом, 3% и 6% сирћетном киселином на упијање воде (%) епрувета јасена током потапања у дестиловану воду на собној температури (20°C).

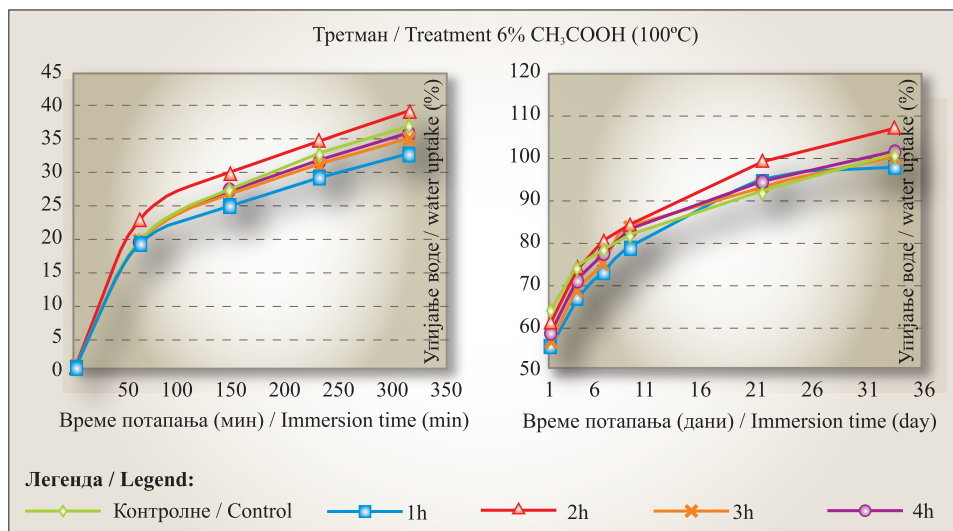


Графикон 1. Упијање воде узорака пољског јасена третираних водом на 100°C
 Diagram 1. Water uptake of narrow-leaved ash samples treated with water at 100°C



Графикон 2. Упијање воде узорка пољског јасена третираних 3% сирћетном киселином (CH₃COOH) на 100 °C

Diagram 2. Water uptake of narrow-leaved ash samples treated with 3% acetic acid (CH₃COOH) at 100 °C

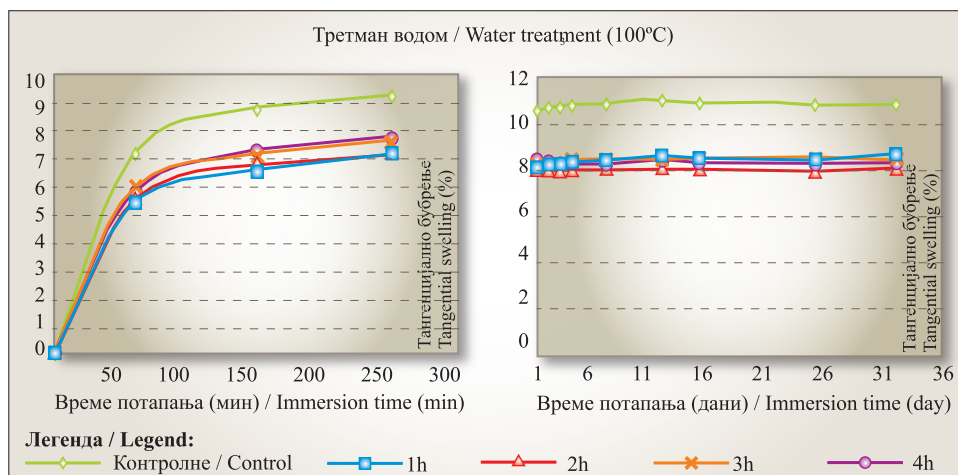


Графикон 3. Упијање воде узорка пољског јасена третираних 6% сирћетном киселином (CH₃COOH) на 100 °C

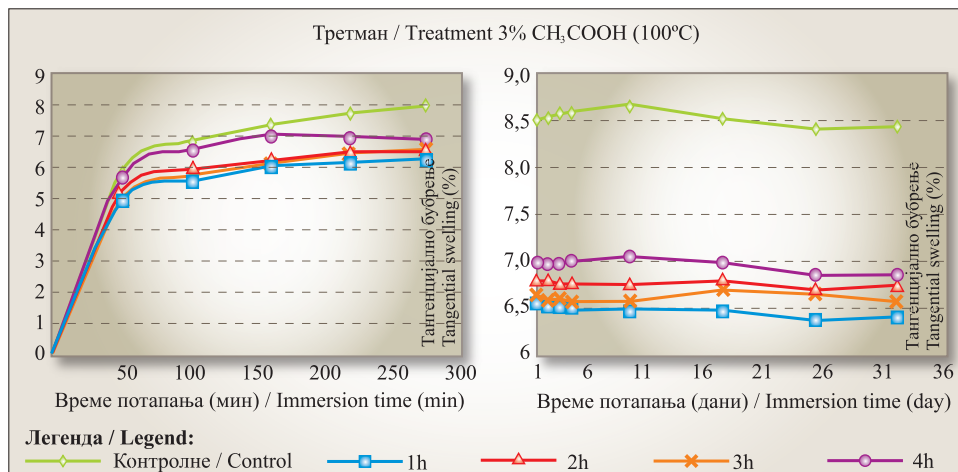
Diagram 3. Water uptake of narrow-leaved ash samples treated with 6% acetic acid (CH₃COOH) at 100 °C

3. 2. Тангенцијално бубрење

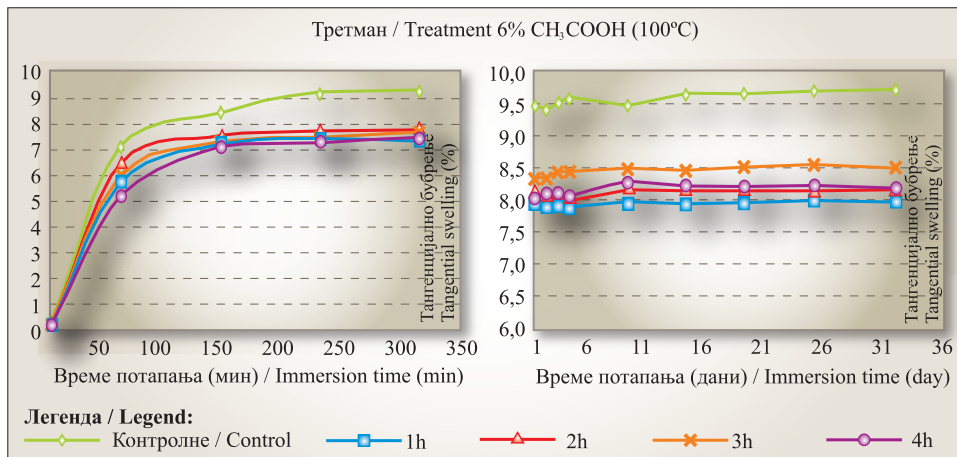
На графиконима 4, 5 и 6 приказан је утицај различитих времена третмана водом, 3% и 6% сирћетном киселином на температури од 100°C, на тангенцијално бубрење (%) епрувета јасена током потапања у дестиловану воду на собној температури (20°C).



Графикон 4. Тангенцијално бубрење узорака пољског јасена третираних водом на 100 °C
Diagram 4. Tangential swelling of narrow-leaved ash samples treated with water at 100 °C



Графикон 5. Тангенцијално бубрење узорака пољског јасена третираних 3% сирћетном киселином (CH₃COOH) на 100 °C
Diagram 5. Tangential swelling of narrow-leaved ash samples treated with 3% acetic acid (CH₃COOH) at 100 °C

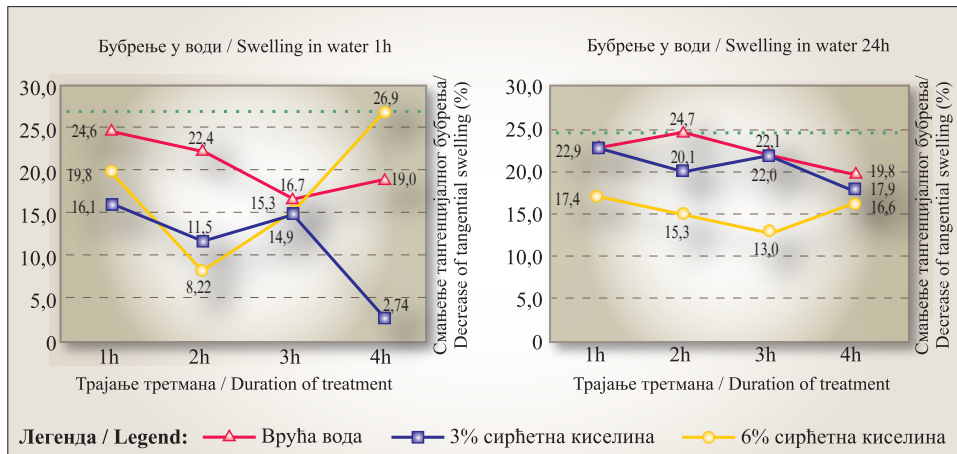


Графикон 6. Тангенцијално бубрење узорака третираних 6% сирћетном киселином (CH₃COOH) на 100 °C

Diagram 6. Tangential swelling of narrow-leaved ash samples treated with 6% acetic acid (CH₃COOH) at 100 °C

3.3. Побољшање димензионалне стабилности

На графикону 7 приказано је побољшање димензионалне стабилности (смањење тангенцијалног бубрења) дрвета јасена у тангенцијалном правцу за све примењене врсте и услове третмана после 1h и 24h стајања узорака у води.



Графикон 7. Смањење тангенцијалног бубрења узорака пољског јасена третираних водом и сирћетном киселином (CH₃COOH) на 100 °C

Diagram 7. Tangential swelling reduction of narrow-leaved ash samples treated with water and acetic acid (CH₃COOH) at 100 °C

4. ДИСКУСИЈА

4.1. Упијање воде

На графикону 1 а) може се уочити да су разлике у количини упијене воде између узорака третираних врућом водом током 1h, 2h, 3h и 4h незнатне током првих сати стајања у води, и да су третирани узорци углавном апсорбовали мање воде од контролних у истом периоду потапања. Међутим, резултати t - теста на нивоу поверења од 95% указују да ове разлике нису значајне. Утицај различитих дужина трајања третмана врућом водом на упијање воде код посматраних узорака није био изражен ни при периодима потапања дужим од једног дана. Такође, може се уочити да и после 32 дана стајања у води сви узорци и даље упијају воду (графикон 1, б).

На графикону 2 а) може се приметити да постоје разлике у количини упијене воде (%) између група узорака који су подвргнути третману 3% сирћетном киселином на 100°C и контролне групе узорака током првих пет сати трајања потапања. Јасно се уочава да је количина упијене воде током потапања најмања код контролне групе узорака. Групе узорака третиране 3% сирћетном киселином у трајању од 1h, 2h 3h и 4h упијају нешто већу количину воде од контролне групе узорака. Највећи износ упијене воде у овом периоду потапања показала група узорака која је имала третман у трајању од 4h. Могуће је, да је упијање веће количине воде ових узорака у односу на остале групе узорака третиране 3% сирћетном киселином, последица лакшег продора воде у структуру дрвета која је, услед дуготрајног дејства киселине, нарушена током третмана.

Статистичком обрадом резултата путем t - теста на нивоу поверења од 95% установљено је да је разлика у проценту упијене воде статистички значајна само у случају поређења епрувета третираних 4h и контролних епрувета, и то само током првих пет сати потапања. Већ после 24 h стајања у води, контролна и све групе узорака које су биле подвргнуте третману не показују значајне разлике у износу упијене воде (графикон 2, б), што потврђују вредности t - теста.

Посматрајући графикон који илуструје првих пет сати стајања у води епрувета третираних 6% сирћетном киселином (графикон 3, а) може се приметити да најмању количину воде упијају узорци који су имали третман у трајању од 1h, а највећу узорци третирани 2h.

Такође, јасно се види да се већ током првог сата стајања у води јављају разлике у количини упијене воде епрувета третираних 6% сирћетном киселином 2h и контролних епрувета, а после другог сата постају уочљиве и разлике у количини упијене воде између узорака третираних 1h и контролне групе узорака. Исто тако, резултати t - теста на нивоу поверења од 95% указују да постоје значајне разлике у количини упијене воде између ове две групе третираних узорака. Није очекивано да групе узорака које су имале третман 6% сирћетном киселином у трајању од 3h и 4h не показују статистички значајне разлике у количини упијене воде ни међусобно, ни у поређењу са контролном групом.

На графикону 3 б) може се уочити да се испитивани узорци понашају на сличан начин током свих 32 дана стајања у води.

Имајући у виду да је начин резања и сортирања узорака обезбедио хомогеност свих група узорака унутар исте врсте третмана, укључујући и контролну групу, разлике које су уочене у упијању воде могу се приписати дејству третмана на промену структуре дрвета јасена, која је више или мање нарушена током третмана, чиме је измењен хигроскопни карактер третираних узорака дрвета јасена.

4.2. Тангенцијално бубрење

Са приказаних дијаграма зависности тангенцијалног бубрења од времена потапања (графикони 4-6, а) може се уочити да је бубрење најинтензивније током прва два сата потапања, а након тога сасвим лагано расте.

Истовремено се може приметити да, током првих сати трајања потапања, са временом расте разлика у износу тангенцијалног бубрења између контролне и третираних група узорака.

Посматрајући зависност тангенцијалног бубрења узорака од времена током 32 дана (графикони 4 - 6, б), уочљиво је да после првог дана стајања у води нема великих промена у вредностима бубрења узорака третираних врућом водом, иако су епрувете, како је већ установљено (графикон 1, б) током овог времена и даље упијале воду.

Ово се може објаснити чињеницом да је бубрење дрвета карактеристично за област хигроскопне влажности, и да по постизању zasiћења ћелијских зидова водом нема даљих промена димензија дрвета.

Са графикона 4 може се уочити да је тангенцијално бубрење контролне групе узорака пољског јасена знатно веће од бубрења узорака који су били третирану врућом водом током 1h, 2h, 3h и 4h.

Важно је нагласити да, иако не постоје статистички значајне разлике у количини упијене воде између контролне групе и група узорака које су имале третман врућом водом, као што је већ уочено на графикону 1, промена димензија у тангенцијалном правцу контролне групе узорака значајно је већа у односу на све групе узорака које су имале третман, и то током целог периода испитивања бубрења.

У првим сатима потапања у воду узорака третираних врућом водом (графикон 4 а) најмање тангенцијално бубрење показала је група епрувета чији је третман трајао 1 h, а највеће група епрувета чији је третман најдуже трајао (4h). Међутим, статистичка анализа резултата t - тестом показује да на нивоу поверења од 95% не постоје статистички значајне разлике у вредностима тангенцијалног бубрења између група узорака третираних врућом водом 1h, 2h, 3h и 4h. Стога, може се закључити да дужина трајања третмана није битно утицала на смањење тангенцијалног бубрења код узорака који су имали третман врућом водом.

Посматрајући дијаграм зависности тангенцијалног бубрења од времена потапања узорака третираних 3% сирћетном киселином на 100°C (графикон 5), може се уочити да, иако упија најмање воде, контролна група узорака показује највећу вредност тангенцијалног бубрења, док је код свих група узорака третираних 3% сирћетном киселином то бубрење мање, и то током свих 32 дана потапања. На основу резултата t - теста на нивоу поверења од 95%, установљено је да током првих пет сати бубрења постоји значајна разлика у проценту бубрења између контролне и група узорака третираних 1, 2, и 3 h, док за групу узорака који су имали третман у трајању од 4h ова разлика није статистички значајна. Међутим, ова група узорака упија нешто веће количине воде од осталих група узорака третираних 3% сирћетном киселином, што може бити узрок већег тангенцијалног бубрења у овом периоду посматрања. После 24h стајања у води, разлика у промени димензија између контролних и свих третираних група узорака постаје статистички значајна и до краја потапања се понашају на исти начин.

Важно је истаћи да је, као и у случају узорака третираних врућом водом, промена димензија у тангенцијалном правцу узорака третираних 3% сирћетном киселином најмања код групе узорака чији је третман трајао 1h.

Такође, и у случају третмана 6% сирћетном киселином на 100°C (графикон б), може се уочити да група узорака која није имала третман (контролна група) показује највећу промену димензија у тангенцијалном правцу, и то током целокупног трајања потапања. Међусобним поређењем вредности тангенцијалног бубрења група узорака подвргнутих третману у трајању од 1h, 2h, 3h и 4h установљено је да, на нивоу поверења од 95% не постоје статистички значајне разлике. У поређењу са контролном групом узорака разлике у износу тангенцијалног бубрења свих група узорака третираних 6% сирћетном киселином статистички су значајне.

Несумњиво, овако значајне разлике у погледу димензионалне промена између контролне и третираних група узорака при упијању приближно истих количина воде, последица су дејства третмана. Позната је чињеница да дејство вруће воде на дрво, осим издвајања екстрактива доводи и до делимичне хидролизе хемицелулоза. Може се сматрати да је управо то разлог повећања димензионалне стабилности третираних узорака.

И други истраживачи дошли су до сличних резултата. ОСБ плоче направљене од стренд иверја црвеног јавора које је претходно екстраховано врућом водом у дигестору током 45 и 90 min показале су значајно мање дебљинско бубрење у односу на ОСБ плоче од нетретираних узорака (Paredes *et al.*, 2008). Међутим третирану узорци су упијали већу количину воде током првих 24h потапања од нетретираних. Ова појава објашњена је појавом микропора и повећањем запремине пора у ћелијском зиду, проузрокованих оштрим условима екстракције дрвета врућом водом (Paredes *et al.*, 2009).

Резултати испитивања стренд иверја бора екстрахованог врућом водом током 30 и 60 min на температурама од 140°C, 155°C и 160°C, указују на смањење хидрофилности третираног иверја услед екстракције хемицелулоза (Zhang *et al.*,

2011). Смањење упијања воде ових узорака у поређењу са нетретираним узорцима је значајно, али је запажено и повећано упијање воде узорака са великим губитком масе. Овај ефекат аутори су објаснили могућим присуством великих и мнобројних пора које послешују капиларно кретање воде у третираном дрвету, а последица су оштрих услова третмана (Zhang *et al.*, 2011).

Свакако, неопходно је извршити анализу утицаја примењених третмана и на бубрење у радијалном правцу, које није ништа мање значајно од тангенцијалног, као и на укупно, односно запреминско бубрење ових узорака. Такође, даља истраживања треба усмерити на испитивање утицаја других параметара третмана, као што су температура и притисак, на повећање димензионалне стабилности дрвета пољског јасена.

4.3. Побољшање димензионалне стабилности

Због великог броја података побољшање димензионалне стабилности (смањење тангенцијалног бубрења) дрвета јасена у тангенцијалном правцу у зависности од трајања и врсте третмана приказано је за само два случаја: после 1h и 24h од тренутка потапања узорака. Већ је установљено да је упијање воде током првог сата стајања узорака у води највеће, као и да је бубрење најинтензивније у том периоду, те је из тих разлога овај временски период интересантан за посматрање. Такође, од великог је значаја упоредити вредности побољшања димензионалне стабилности третираних узорака при достизању тачке zasiћења влакана, што је постигнуто 24h по потапању узорака у воду, када је бубрење достигло максималну вредност.

Добијени резултати показују да су примењени третмани значајно утицали на смањење тангенцијалног бубрења дрвета пољског јасена. Са графикана приказаних на слици 7 може се уочити да се побољшање димензионалне стабилности третираних узорака у односу на контролне групе узорака креће од 2,7% до 26,9% после првог сата бубрења, односно од 13,0% до 24,7% после 24 h сата стајања узорака у води.

Посматрајући дијаграме који приказују смањење тангенцијалног бубрења (графикон 7) са аспекта врсте третмана, може се установити да се третман врућом водом, са вредностима које се крећу од 16,7% до 24,6% после првог сата, односно од 19,8% до 24,7% после 24 h стајања узорака у води, показао као најефикаснији у смањењу тангенцијалног бубрења дрвета пољског јасена, и то за све дужине трајања третмана, и за оба анализирана времена бубрења. Само у случају третмана у трајању од 4h, после првог сата бубрења, као ефикаснији показао се третман 6% сирћетном киселином са смањењем бубрења од 26,7% у односу на контролну групу узорака. Међутим, 24h по потапању, када тангенцијално бубрење достиже максималну вредност услед zasiћења ћелијских зидове водом, ова група узорака показује мање побољшање димензионалне стабилности тангенцијалног бубрења (16,6%) у односу на узорке третиране врућом водом у трајању од 4h (19,8%).

Уколико се посматра дужина трајања третмана, највеће побољшање димензионалне стабилности запажа се код третмана у трајању од 1h, и то важи за све три примењене врсте третмана. Интересантно је да са повећањем трајања третмана углавном долази до смањења степена побољшања димензионалне стабилности дрвета пољског јасена. Одступање се јавља у већ поменутом случају третмана 6% сирћетном киселином, али и код третмана врућом водом, где је после првог сата стајања у води веће побољшање димензионалне стабилности тангенцијалног бубрења постигнуто код третмана у трајању 1h, али по достизању засићења (после 24h стајања узорака у води) као ефикаснији се показао третман у трајању од 2h са побољшањем димензионалне стабилности од 24,7% у односу на 22,9% код третмана трајања 1h. Међутим, и без детаљније анализе очигледно је да за постизање овако малих повећања димензионалне стабилности (око 2%), уз већи утрошак енергије, времена и хемикалија не постоји економска оправданост.

Уочено је да не постоји правилност у погледу понашања побољшања димензионалне стабилности ни у погледу врсте, ни у погледу дужине трајања третмана. Ово наводи на чињеницу да различити третмани, као и различите дужине трајања третмана имају различите ефекте на полимерне молекуле који су присутни у структури ћелијских зидова дрвета. Хемичелулозе, услед своје аморфне, разгранате структуре и ниског степена полимеризовања несумњиво су најподложније реакцијама хидролитичке разградње (Stevanović-Janežić, 1990), али су, у зависности од услова примењених третмана, могуће промене у структури и осталих биополимера ћелијског зида.

Наиме, у хидролизату насталом екстракцијом стренд иверја бора врућом водом, на 140°C, 155°C и 170°C у трајању од 30 и 60 min запажено је повећање концентрације шећера и осталих производа деградације са повећањем времена и температуре третмана. У саставу овог хидролизата утврђено је присуство манозе, галактозе, ксилозе, сирћетне киселине и глукозе, што указује да је деполимеризација хемичелулоза главна реакција која се одиграва у овом систему. Међутим, примећен је повећан удео глукозе и целобиозе у хидролизату приликом екстракције у трајању од 60 min при температури од 170°C, што указује на деградацију целулозе (Nosseinaei *et al.*, 2011).

Свакако, анализа хидролизата добијених приликом третмана указала би на узроке постојања неправилности у погледу побољшања димензионалне стабилности третираних узорака пољског јасена.

5. ЗАКЉУЧЦИ

Резултати добијени у овом раду испитивањем тангенцијалног бубрења дрвета пољског јасена третираног врућом водом и растворима сирћетне киселине концентрације 3% и 6%, рачунато у односу на суву супстанцу дрвета, при температури од 100°C, и у трајању од 1h, 2h, 3h и 4h, указују да:

- Применом третмана врућом водом и благо-киселих третмана растворима сирћетне киселине концентрације 3% и 6%, рачунато у односу на суву супстанцу дрвета на атмосферском притиску и температури од 100°C у трајању од 1h, 2h, 3h и 4h при односу дрво:вода = 1:8, може се побољшати димензионална стабилност дрвета пољског јасена, јер су сви примењени третмани утицали на смањење тангенцијалног бубрења испитваног дрвета. Овај ефекат упућује на могућност да су третмани утицали на уклањање хемицелулоза из ткива дрвета као најхидрофилнијег хемијског конституента ћелијског зида са највећим бројем слободних –ОН група које су способне да граде водоничне везе са апсорбованим молекулима воде, изазивајући при том бубрење дрвета;
- Може се сматрати да третирани узорци дрвета јасена, услед смањења броја слободних –ОН група, показују мању хигроскопност у односу на нетретиране узорке, што за последицу има побољшану димензионалну стабилност третираних узорака;
- Степен побољшања димензионалне стабилности зависи од врсте и услова третмана. Најбоље се показао третман врућом водом јер је у просеку за 20 – 25% умањио тангенцијално бубрење третираних узорака јасена у односу на нетретирано дрво, током потапања у воду од једног дана. При истом периоду потапања, третман при концентрацији од 3% сирћетне киселине смањио је тангенцијално бубрење просечно за 18 - 23%, док је концентрација од 6% сирћетне киселине показала далеко слабији ефекте јер је смањила бубрење дрвета за 13 - 17%;
- Најбоље ефекте на димензионалну стабилност дрвета јасена показали су третмани у трајању од 1h, јер су у највећем обиму редуковали тангенцијално бубрење након 24h стајања у води. Међутим, у случају третирања врућом водом, као најоптималнији се показао третман у трајању од 2h, јер се изузетно повећала отпорност јасеновог дрвета на дејство воде смањујући му бубрење за скоро 25%. Из тих разлога, у овом раду може се сматрати да је третман врућом водом у трајању два сата не само најбољи за побољшање димензионалне стабилности дрвета пољског јасена, већ је истовремено и најјефтинији и еколошки најприхватљивији;
- Веће упијање воде код третираног дрвета током првих пет сати потапања, посебно у случају третмана 3% сирћетном киселином, може бити последица олакшаног продора и кретања воде у структури третираног дрвета које обилује бројним микро шупљинама насталим као последица дејства киселине током третмана на повишеној температури;
- Имајући у виду резултате приказане у овом раду, може се закључити да се екстракција хемицелулоза може разматрати као потенцијални метод за смањење хигроскопности дрвета;

Напомена: Део овог рада је финансирано Министарство просвете, науке и технолошког развоја у оквиру пројекта Шумски засади у функцији повећања пошумљености Србије ТП - 031041

ЛИТЕРАТУРА

- Al-Dajani W. W., Tschirner U. W. (2008): *Pre-extraction of hemicelluloses and subsequent kraft pulping*. Part I: alkaline ekstraktion, Tappi Journal 7 (6) (3-8)
- Allen S. G., Kam L. C., Zemann A. J., Antal M. J. Jr. (1996): *Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water*. Industrial Engineering Chemistry Research 35, (2709-2715)
- Amidon T. E., Bolton T. S., Francis R. C., and Gratien, K. (2006): *Effect of Hot Water Pre-Extraction on Alkaline Pulping of Hardwoods*, Session 57, TAPPI Environ. Pulping and Engineering Conference, Atlanta
- Garotte G., Dominguez H., Parajo J. C. (2001): *Generation of xylose solutions from Eucalyptus globules wood by autohydrolysis-posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics*, Bioresource Technology 79 (155-164)
- Hill C.A.S. (2006): *Wood modification: chemical, thermal and other processes*, John Wiley & Sons, New York
- Hosseinaei O., Wang S., Rials T. G., Hing Y., Zhang Y. (2011): *Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands*, Cellulose 18 (841-850)
- Jacobsen S. E., Wyman C. E. (1999): *Hemicellulose and cellulose hydrolysis models for application to current and novel pretreatment processes*, Applied Biochemistry and Biotechnology (84-86)
- Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P. (2009): *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*, Ind. Eng. Chem. Res., 48 (3713–3729)
- Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapple M., Ladisch M. (2005): *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*, Bioresource Technology 96 (673–686)
- Paredes J.J., Jara R., Van Heiningen A., and Shaler S. (2008): *Influence of hemicellulose extraction on physical and mechanical behavior of OSB*. Forest Product Journal 58(12) (56-62)
- Paredes J.J., Mills R., Shaler S.M., Gardner D.J., and Van Heiningen A. (2009): *Surface characterization of Red Maple strands after hot water extraction*, Wood Fiber Science 41(1) (38-50)
- Siau, J.F. (1984). *Transport Processes in Wood*, Springer-Verlag, Berlin.
- Šoškić B., Popovic Z. (2002): *Svojstva drveta*, Šumarski fakultet, Beograd
- Stevanović-Janežić, T. (1993): *Hemija drveta*, Jugoslavijapublik, Beograd
- Stevanović-Janežić, T. (1990): *Hemijska prerada drveta*, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd; Zavod za izdavanje udžbenika, Novi Sad
- Walker, J. C. F. (2006): *Primary Wood Processing*, Principles and Practice, 2nd edition, Springer
- Yoon S.H., Macewan K., van Heiningen A. (2008): *Hot-water pre-extraction from loblolly pine (Pinus taeda) in an integrated forest products biorefinery*, Tappi Journal, June 2008, (27-31)
- Zhang Y., Hosseinaei O., Wang S. and Zhou Z. (2011): *Influence of hemicelluloses extraction on water uptake behavior of wood strands*, Wood and Fiber Science, 43(3) (244-250)

Jasmina Popović

Milanka Điporović-Momčilović

INFLUENCE OF CHEMICAL TREATMENT ON DIMENSIONAL STABILITY OF NARROW-LEAVED ASH - part one: TANGENTIAL SWELLING

Summary

In this research, the samples of narrow-leaved ash have been treated with water and with the acetic acid of 3% and 6% concentration, based on oven dried wood. Density of the samples approximated 678 kg/m^3 and its dimensions were $5 \times 20 \times 20 \text{ mm}$, in tangential, radial and axial direction, respectively. All treatments were performed at the atmospheric pressure with the wood/water ratio of 1/8 and under different cycles (1h, 2h, 3h and 4h). Water uptake and tangential swelling were determined on both treated and control groups of samples, that were oven dried and then submerged into the distilled water ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) during 32 days.

The results of thickness swelling on treated samples were lower then for the control samples, suggesting that all of the applied treatments had improved dimensional stability of narrow-leaved ash. This effect could be the possible consequence of the hydrolytic degradation of hemicelluloses, which present the most hydrophilic constituent of cell walls, having the most numerous number of available -OH groups. Those groups are capable of creating the hydrogen bonds with absorbed water molecules, causing the swell of the wood structure.

It was observed that the level of improvement in dimensional stability depends on the type and the conditions of treatment. The highest improvement was achieved with the hot water treatment, which resulted in 20 - 25% lower tangential swelling of treated samples in regard to untreated samples, after one day of submerging. During the same period, the samples treated with 3% of acetic acid had lowered the tangential swelling approximately for 18 - 23%, while the treatment with 6% of acetic acid showed the weakest effect by lowering the tangential swelling for 13 - 17%.

During the first 5h, the water uptake was higher in treated samples, and it was further rising, especially for the samples treated with 3% of acetic acid. This effect can be generally related to the easier water penetration into the wood structure. Namely, the increased number of microcavities could be formed as a consequence of acidic effects on wood components during the treatments at increased temperature; thus increasing the sorption surface and presenting the new pathways for the penetrating water molecules.

In regard to the treatment duration, the most positive effects on dimensional stability of narrow-leaved ash were obtained for the 1h cycle, for both acetic acid treatments, which resulted in the highest reduction of tangential swelling after submerging for 24h. On the other hand, the 2h cycle proved to be the most optimum one for the water treatment, significantly increasing dimensional stability of narrow-leaved ash, and actually decreasing its thickness swelling for 25%. The results of this research suggest that the hot water treatment for 2h is the best solution for the improvement of dimensional stability of the narrow-leaved ash. In addition, this treatment is the most economically and ecologically quite acceptable solution.