

Halványítási eljárások eredményességének vizsgálata a faiparban

Study of Results of Bleaching Procedures in Woodworking Industry

STIPTA József¹, NÉMETH Viktória²

¹INNO-NATURA Környezetvédelmi és Innovációs Közhasznú Társaság,
9471. Nemeskér, Fő u. 18. Magyarország
sjozsi@freemail.hu

²Nyugat-Magyarországi Egyetem, 9400. Sopron, Bajcsy-Zsilinszky u. 4. Magyarország

ABSTRACT

Visual control is the most frequently used method of assessment of the efficiency of bleaching procedures applied in woodworking industry. Determination of the colour with instruments is an objective method. Chemical processes taking place can be deduced from the change of absorbance measured in case of wavelength (wave number) assignable to the chemical structure with the use of infrared spectroscopy (IR) if scientific results are required.

1. A FAANYAG HALVÁNYÍTÁSA

A fa kémiai szempontból egy olyan rendszer, amely makromolekulák bonyolult kapcsolódásai révén jön létre. A faanyag komplex, makromolekulás, kolloid tulajdonságokkal is rendelkező, speciális anatómiai felépítésű rendszer, melynek jellemzői az időben is jelentősen változnak. A faanyag színét nem a főkomponensek, hanem a járulékos anyagok határozzák meg. Mivel ezek minősége és mennyisége fafaj-specifikus, a faanyag színe is nagymértékben a fafajtól függ.[1]

A halványítás fogalma általánosságban egy anyag valamely színjellemzőjének megváltoztatását jelenti fizikai vagy kémiai eszközökkel.[2] Faanyagok felületének halványítása során az alábbi célkitűzések szerepelhetnek (egyenként vagy akár egymással kombinált formában):

- az anyag felületének kifehéritése, vagy világosabbá tétele;
- meglévő szín mélységének (telítettségének) csökkentése a színárnyalat megőrzésével;
- más színárnyalat kialakítása a telítettség lényeges megváltoztatása nélkül (pl. a pirosas színárnyalatból narancssárga, sárga színű felület létrehozása);
- a felületi színhomogenitás növelése (pl. faanyagok esetén a sötétebb színű csomók, pászta, álgesztes részek színének a fatest többi részéhez történő alakítása);

A természetes fa színmeghatározására objektív módon, bizonyos feltételek mellett műszeres színméréssel megvalósítható. Az objektív színmegadás azon az elven alapszik, hogy a reflektált fényben a három alapszín fényerősségét meghatározva az adott szín valamilyen színrendszerben megadható. A színt három színin-ger-jellemzővel lehet egyértelműen megadni: ezek a világosság (L^*), a színezet (H^*) és a telítettség (C^*). A színezet a színkoordinátákkal (a^* , b^*), a színezetdússággal (c^*), illetve a színezeti szöggel (h^0_{ab}) is megadható. Az adott felületen egymás mellett mért pontok objektív módon megadott színbeli különbözősége a színin-ger-különbség (ΔE^*).[3] Halványított felületek összehasonlító vizsgálata során a „fehérségi érték” (W^*), illetve annak változása (dW^*), mint objektív mérőszám, jól hasznosítható [4]:

$$W^* = 100 - ((100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2})^{0,5}.$$

Minden kémiai vegyületnek jellemző infravörös spektruma van. Egy ismeretlen anyag azonosítható, ha kimutatható, hogy infravörös színe egy ismert vegyületével azonos. Adott atompárok közötti kötések energiája eléggé állandó, ezért számos atomcsoportnak jellegzetes elnyelési frekvenciája van. Így például a karbonil csoport $C=O$ vegyértékrezgése $\approx 1700-1760 \text{ cm}^{-1}$ -nél okoz elnyelést, a C-H kötések vegyértékrezgése pedig 2800 és 3300 cm^{-1} között észlelhető. Ezeket az elnyelési frekvenciákat táblázatosan adják meg az egyes csoportokra és így az egyes molekulákban azonosítani lehet azokat. [5]

Hullámszám [cm ⁻¹]	Csoport vagy építőelem	A csoporthoz tartozó fő fakomponens		
		cellulóz	hemicellulóz	lignin
3423	OH vegyértékrezgés	+	+	+
3405	OH vegyértékrezgés	+	+	+
3350	OH vegyértékrezgés	+	+	+
2933	CH ₂ vegyértékrezgés	+	+	+
2900	CH asszim. vegyértékrezgés	-	+	-
1750	C=O vegyértékrezgés	-	-	+
1730	C=O vegyértékrezgés	-	+	-
1650	C=O vegyértékrezgés és H-O-H deformációs rezgés	-	-	+
1605	aromás C-C gyűrűrezgés	-	-	+
1510	aromás C-C gyűrűrezgés	-	-	+
1470	CH deformációs rezgés a metilcsoportban	+	+	+
1460	CH ₂ deformációs rezgés	-	-	+
1425	CH ₂ deformációs rezgés	+	-	-
1425	CH ₃ deformációs rezgés	-	-	+
1370	CH deformációs rezgés	+	+	-
1265	C-O vegyértékrezgés	-	-	+
1235	acetyl- és karboxil csoport rezgés	-	+	-
1235	C-O vegyértékrezgés	-	-	+
1210	C-OH vegyértékrezgés	-	-	+
1205	OH vegyértékrezgés	+	+	-
1160	C-O-C vegyértékrezgés	+	+	-
1110	OH vegyértékrezgés	+	+	-
1050	C-O vegyértékrezgés	+	+	-
1030	C-O vegyértékrezgés	+	+	+
990	C-O vegyértékrezgés	+	+	-
895	C- csoportrezgések	+	+	+

Az infravörös spektroszkópia segítségével lehetővé vált a fában lejátszódó finomkémiai átalakulások, az összetett makromolekuláris szerkezetben végbemenő átalakulások meghatározása is. Mivel a fa kémiailag sokkomponensűnek számít, az elnyelési sávok nagy része több fakomponenshez is kapcsolható. Néhány sáv azonban egy-egy fakomponensre jellemző, és ezek teszik lehetővé a fa infravörös spektrumának értékelését. Ilyenek például az elsősorban hemicellulózra jellemző C=O vegyértékrezgés 1730 cm⁻¹-nél. Az aromás szerkezetre, így a ligninre utaló vegyértékrezgés 1605 cm⁻¹ és 1510 cm⁻¹ környezetében. A szénhidrát frakciót főleg az 1370 cm⁻¹-nél és 1160 cm⁻¹-nél jelentkező elnyelési sáv jellemzi. [6]

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

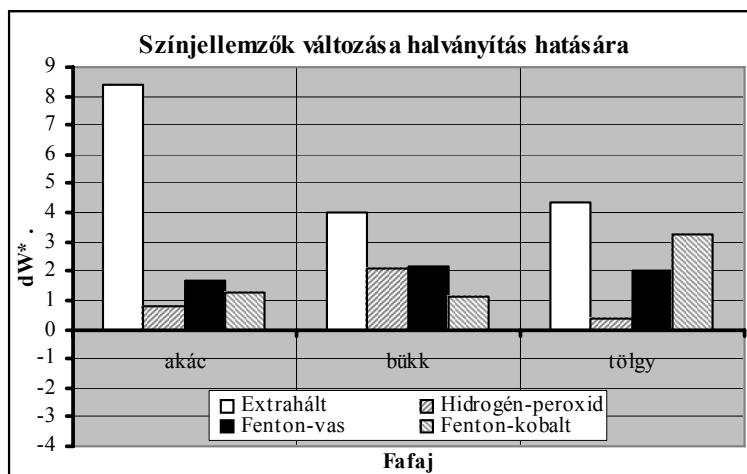
A kísérleti munka során az alábbi, Magyarországon ipari jelentőséggel bíró fafajok kerültek felhasználásra: bükk (*Fagus silvatica* L.); fehér akác (*Robinia pseudoacacia* L.); kocsányos tölgy (*Quercus robur* L.).

A halványítás 20 %-os hidrogén-peroxid oldat felhasználásával történt. A halványító oldat kémhatása savas (pH=4), az alkalmazott vas(II)- és kobalt(II)-ion koncentráció 10⁻² M. Az extrahálás művelete 6 órán keresztül toluol-etanol=1:1 arányú keverékével történt.

Az objektív színmeghatározás Minolta CE 2002 színmérő spektrofotométerrel, az infravörös elemzés az ún. „pasztillás” módszerrel, Zeiss SPECORD M-80 típusú IR-készülékkel valósult meg.

3. A HALVÁNYÍTÁS EREDMÉNYESSÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSA SZÍNMRÉSSSEL

A faanyag halványításának eredményességét eldönteni legegyszerűbben szubjektív érzékeléssel, a látással lehet: halványabbnak látható a felület vagy sem. Tudományos vizsgálatokhoz az objektivitást biztosító CIELab-színingertér alkalmazása lehetővé teszi az ún. fehérségi érték alkalmazásával a halványítás mértékének számokkal történő megadását. Az 1. ábrán látható, hogy mindhárom vizsgált faj felülete az extrahálás hatására „fehéredett” leginkább.

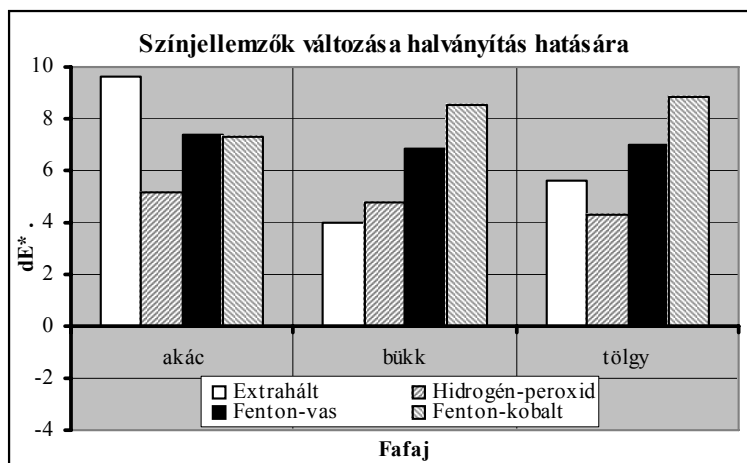


1. ábra

A halványítás eredményessége a fehérségi érték változása (dW^) alapján*

A fehérségi értéket leíró összefüggés egyik „hibája”, hogy a CIELab-színrendszer által megfogalmazott elveknek megfelelően azonos színjellemző-változás a színingertér bármely pontjában azonos mérőszám-különbséggel határozható meg. A vizsgált faanyagok esetén a világossági tényező (L^*) értéke 60 és 75, az a^* szinkoordináta 4 és 9, míg a b^* értéke 19 és 36 között változott. Bármely szinkoordináta egységnyi változása az L^* esetén alig 1-1,5, az a^* esetén 10-25, míg b^* esetén 3-5 százalékos színeltérést eredményezett.

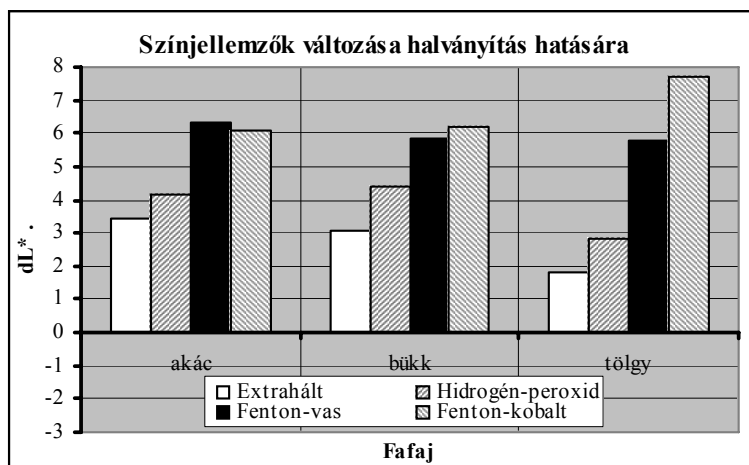
A színjellemzők változásainak összesített hatását szemlélteti a színinger-különbség változását bemutató 2. ábra. Mivel itt a színjellemzők különbségei szerepelnek, kevésbé torzító hatású a matematikai képletben szereplő értékek közötti nagyságrendi különbség.



2. ábra

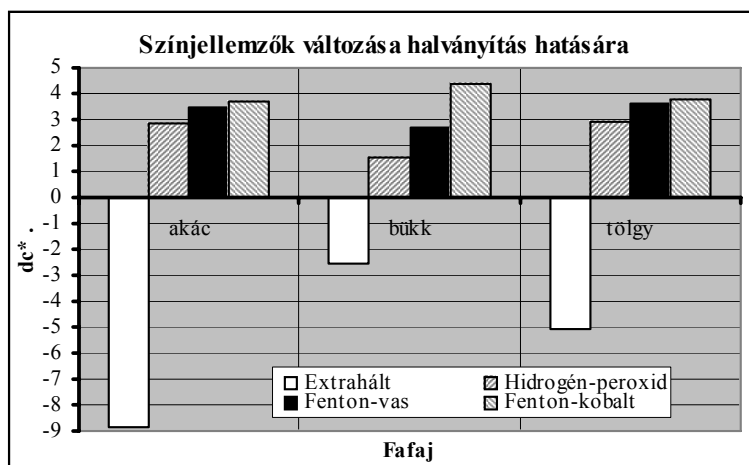
A halványítás eredményessége a színinger-különbség értékének változása (dE^) alapján*

A halványítás céljaként megfogalmazott világosság növelése (3. ábra) az oxidatív halványítási módszerekkel lényegesen kedvezőbb eredményeket mutat, mint az extrahálás. Mindegyik fafaj esetén szemmel láthatóan a Fenton-reagensek hatékonyabbak a hagyományos hidrogén-peroxidos eljárásnál.



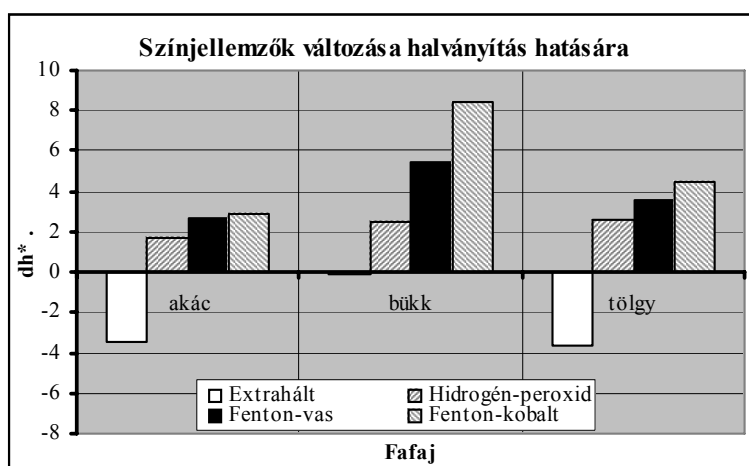
3. ábra

A halványítás eredményessége a világossági tényező változása (dL^*) alapján



4. ábra

A halványítás eredményessége a színezetdúság változása (dc^*) alapján



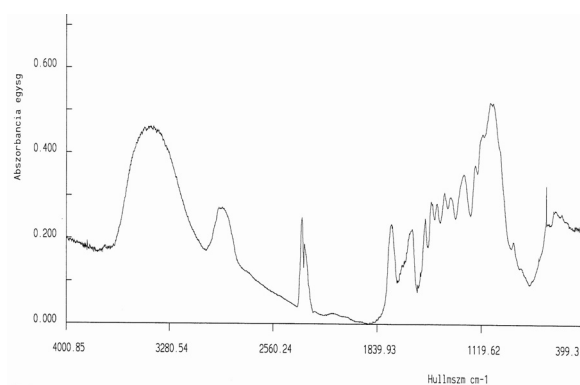
5. ábra

A halványítás eredményessége a színezeti szög változása (dh^*) alapján

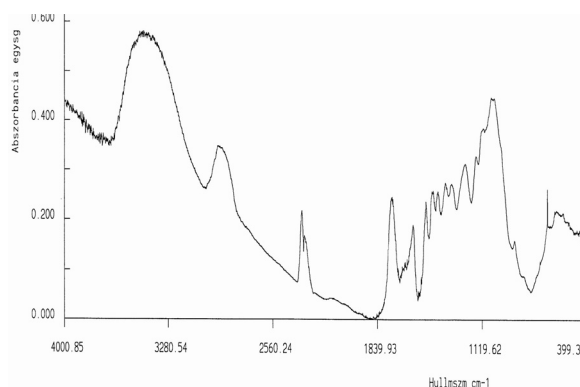
A színezetdúság (4. ábra) csökkenése és a színezeti szög növekedése (5. ábra) szintén a halványítás eredményességének feltétele. Hiába csökkent azonban jelentősen az extrahált felületek színezetének telítettsége ($dc^* < 0$), mivel a kevésbé élénk színű, a sárga színezetet biztosító kromofórok mennyisége csökkent, a fafelület színezete a kedvezőbb sárgás árnyalat ($dh^* > 0$) helyett a vöröses irányba ($dh^* < 0$) változott. Mindezek megerősítik a szemmel is tapasztaltakat, miszerint az oxidatív halványítás bármely formája kedvezőbb színhatást biztosít, mint az extrakció.

4. A HALVÁNYÍTÁS EREDMÉNYESSÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSA AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA MÓDSZERÉVEL

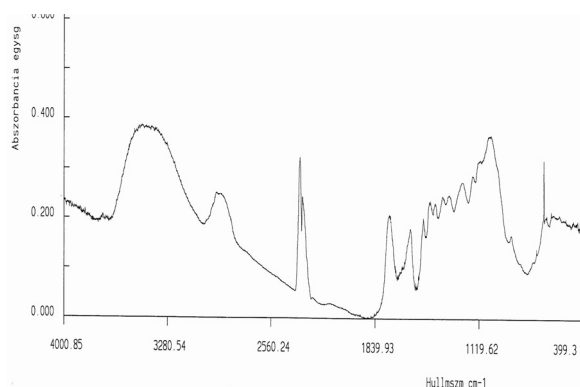
A faanyagok infravörös tartományban történő vizsgálata során a szakirodalmi hivatkozások karakterisztikus frekvenciaként a kémiai hatásokra legkevésbé változó cellulóz esetén az 1160 cm^{-1} , a ligninre az 1506 cm^{-1} , míg a járulékos anyagok esetén az 1747 cm^{-1} értéket jelölik meg. A 6. ábra a kezeletlen, illetve különböző halványítási eljárással kezelt akácról készített IR-spektrumokat szemlélteti.



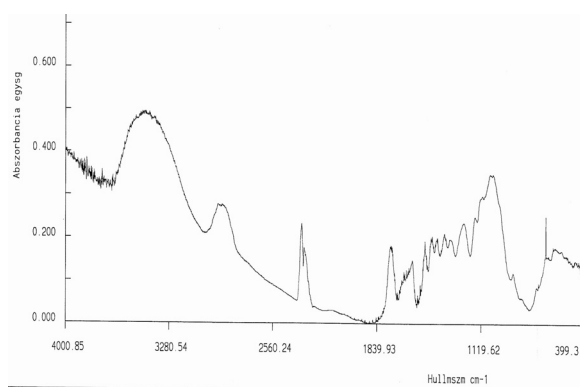
Kezeletlen akác IR-spektruma



Extrahált akác IR-spektruma

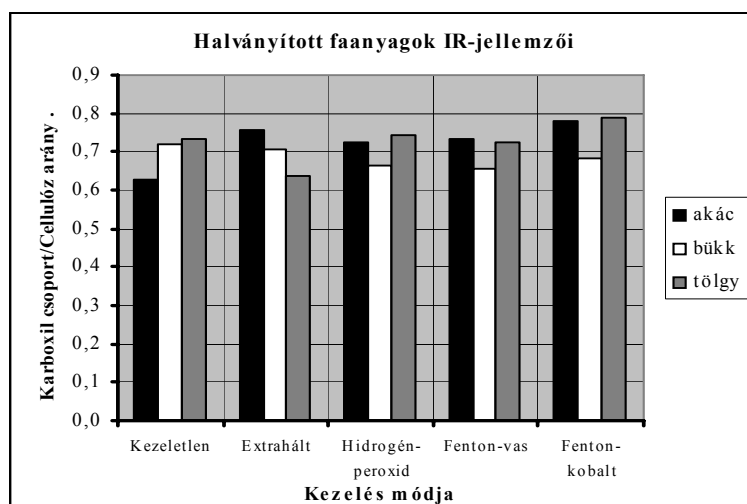


Hidrogén-peroxiddal kezelt akác IR-spektruma



Fenton-reagenssel kezelt akác IR-spektruma

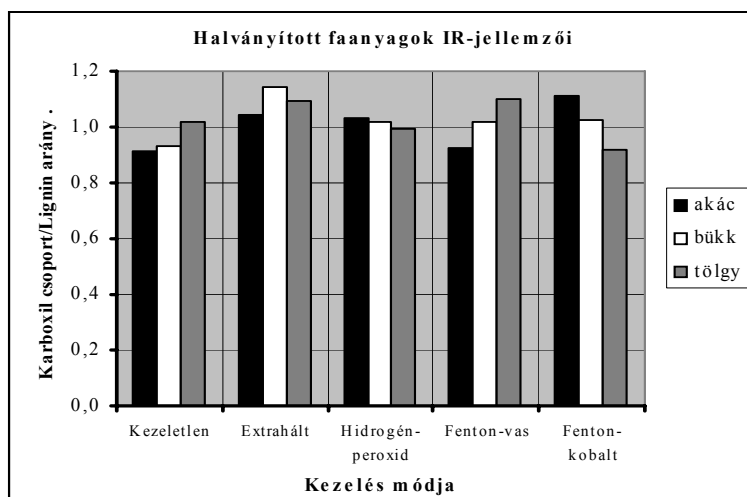
6. ábra
Kezeletlen és halványított akác IR-spektruma



7. ábra

A karbonil csoport/cellulóz arány kezeletlen és halványított faanyagok esetén

A spektrum alapján meghatározható a karakterisztikus frekvenciához tartozó abszorbancia-érték. A kezelések során a cellulóz mennyisége alapvetően nem változik, az 1160 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó abszorbancia értéke fajonként állandónak tekinthető. A kezelés jellegétől függően változhat a lignin mennyisége: az 1506 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó abszorbancia értéke a bekövetkező degradáció miatt csökkenhet. Lényeges változás történik a járulékos anyag tartalommal arányos karbonil csoportra jellemző 1747 cm^{-1} -es hullámszám esetén, amely az egyes vegyületek erőteljes oxidációjára utal. A bekövetkező változások jellege akkor hasonlítható össze egymással, ha azokat egy nem változó vegyület karakterisztikus frekvenciájához tartozó abszorbancia-értékhez hasonlítják. A karbonil csoport/cellulóz arány (7. ábra) esetén megfigyelhető, hogy bükk esetén viszonylag kis változások következtek be, míg az akác és tölgy esetén az oxidációs folyamat eredményeképpen a karbonil csoportok számának növekedése érzékelhető.



8. ábra

A karbonil csoport/lignin arány kezeletlen és halványított faanyagok esetén

A karbonil csoportok és a lignin abszorbancia értékeinek aránya (8. ábra) a legtöbb kezelés esetén meghaladja a kezelés nélküli minta esetén tapasztalt értéket. Mindez arra utal, hogy a karbonil csoportok mennyiségének növekedéséhez a lignin degradációja is hozzájárul. (Az extrakció esetén a kioldott anyagok mennyisége nem csak a színiaalakításban szerepet játszó kromofórokot tartalmazó vegyületeket, hanem jelentős mennyiségű poliózokat is jelentettek.)

5. ÖSSZEGZÉS

A kísérletsorozat célja annak felkutatása, melyik az az objektív módszer, amellyel a halványítási művelet eredményessége leginkább jellemezhető. A színmérési gyakorlatban alkalmazott fehérségi érték változása jól jelzi a halványodás tényét, azonban a számítási összefüggésben túlzott szerepet kap a világossági tényező növekedése.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal jól jellemezhető a cellulóz/lignin/járolékos anyagok aránya, illetve azok változásának módja. Az eljárás alkalmas a bekövetkezett változások kémiai értelmezésére, azonban önmagában a halványodás mértékére nem ad számszerű eredményt.

A két vizsgálati módszer együttes alkalmazása alkalmas a halványítási folyamat eredményességének számszerűsítésére és a lezajló folyamatok jellegének kémiai vizsgálatára.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Németh, K. (1997): Faanyagkémia. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest.
- [2] Molnár, S. (2002): Faipari kézikönyv II. Faipari Tudományos Alapítvány, Sopron.
- [3] Hon, D. N-S., Minemura, N. (1991): Color and decoloration. Marcel Dekker, New York.
- [4] Ashaari, Z., Hanim, R., Tahir, P.Md., Nizam, N. (2004): Effects of Peroxide and Oxalic Acid Bleaching on the Colour and Gluing Properties of Some Tropical Bamboos. *J. Biol. Sci.*, 4 (2). Pp. 90-94.
- [5] Kristóf, J. (2000): Kémiai analízis II. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.
- [6] Németh, K. (1989): A faanyag abiotikus degradációja. Doktori értekezés, Sopron.