

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ŠUMARSKI FAKULTET
DRVNOTEHNOLOŠKI ODSJEK**

**PREDIPLOMSKI STUDIJ
DRVNA TEHNOLOGIJA**

NIKOLINA BARLOVIĆ

**UČEŠĆA SLOBODNIH I VEZANIH KISELINA U INDUSTRIJSKI
PRIPREMLJENOM DRVNOM IVERJU ZA VANJSKI SLOJ
TROSLOJNIH PLOČA IVERICA**

ZAVRŠNI RAD

ZAGREB, rujana, 2018.

PODACI O ZAVRŠNOM RADU

AUTOR:	Nikolina Barlović 06.10.1994., Zagreb 0068223355
NASLOV:	Učešća slobodnih i vezanih kiselina u industrijski pripremljenom drvnom iverju za vanjski sloj troslojnih ploča iverica
TITLE:	Contents of free and bound acids in industrially prepared wood particles for outer core of three layer particleboards
PREDMET:	Ploče od usitnjenog drva
MENTOR:	prof. dr. sc. Vladimir Jambreko
IZRADU RADA JE POMOGAO:	doc. dr.sc. Nikola Španić
RAD JE IZRAĐEN:	Sveučilište u Zagrebu- Šumarski fakultet Zavod za tehnologije materijala
AKAD. GOD.:	2017./2018.
DATUM OBRANE:	21.09.2018.
RAD SADRŽI:	Stranica: 21 Slika: 9 Tablica: 9 Navoda literature: 4
SAŽETAK:	<p>Svojim prisustvom u drvu, slobodne i vezane kiseline direktno utječu na dinamiku otvrdnjavanja smola koje se koriste pri proizvodnji ploča iverica. Stoga je vrlo bitno pri pripremi smjese iverja pravilno dozirati vrste drva i udjele pojedinih frakcija kako bi se osigurao minimalan, a opet zadovoljavajući efekt kojeg drvo ima na proces polimerizacije smole. Kako je u literaturi vrlo malo podataka o učešću kiselina u drvu i njihovom utjecaju na proces proizvodnje ploča iverica, u ovom završnom radu utvrdit će se učešća slobodnih i vezanih kiselina u pojedinim frakcijama industrijski pripremljenog iverja za vanjske slojeve troslojnih ploča iverica.</p>

PREDGOVOR

Učešća slobodnih i vezanih kiselina u industrijski pripremljenom drvnom iverju imaju vrlo važnu ulogu. Naime, o pH vrijednost i puferskom potencijali tih kiselina ovisi i brzini polimerizacije smola korištenih za proizvodnju ploča iverica. S obzirom na to da su istraživanja na ovu temu, a s time i dostupna literatura vrlo rijetki, cilj je ovog završnog rada bio prikupiti neke nove ili dodatne podatke i mjerenja.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. CILJ RADA	2
3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	3
3.1. Procjena učešća hlapivih kiselina u drvu i kori.....	3
3.2. Koleracija kiselosti drva u korelaciji s njegovoj topljivosti u vrućoj vodi i alkalijama ..	3
3.3. Procjena kiselosti drva tretiranog vodenom otopinom Na_2HPO_4)	4
4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA	5
4.1. Materijali	6
4.1.1. Drvno iverje.....	6
4.1.2. Kemijske komponente.....	6
4.2. Metode istraživanja.....	7
4.2.1. Frakcijska analiza	7
4.2.2. Sušenje drvnog iverja.....	8
4.2.3. Priprema ekstrakta	8
4.2.4. Mjerenje udjela suhe tvari i titracija ekstrakata	8
4.2.5. Određivanje brzine otvrdnjavanja KF smole	9
4.3. Mjerna oprema	9
5. REZULTATI	12
5.1. Frakcijska analiza	12
5.2. Suha tvar ekstrakta.....	12
5.3. Titracija digitalnim titratorom	13
5.4. Ručna titracija.....	14
5.5. Brzina otvrdnjavanja KF smole	16
6. DISKUSIJA	19
7. ZAKLJUČAK	20
8. LITERATURA	21

1. UVOD

Ploče iverice jedan su od najsloženijih, ali i najvažnijih proizvoda drvne industrije. Počele su se proizvoditi davne 1958. godine i danas u svijetu imaju vrlo veliku primjenu, posebice u proizvodnji namještaja. Sve veća primjena prethodi velikoj iskoristivosti drva i drvnih ostataka pri proizvodnji. Ploče su izrađene od mekih i tvrdih vrsta drva ili od lignoceluloznih materijala. U ovom eksperimentu korišteno je iverje komercijalno pripremljeno za vanjske slojeve troslojnih ploča iverica. Izrada iverja obuhvaća niz operacija; kao što su primarno i sekundarno usitnjavanje drva, sortiranje, sušenje, transportiranje. Iverje se izrađuje mljevenjem ili rezanjem, a za vanjski sloj troslojnih ploča najčešće se izrađuje dodatnim usitnjavanjem prethodno pripremljene sječke strojevima raznih izvedbi (s ili bez noževa). Iverje je debljine od 0,2- 0,4 mm, dužine 10- 60 mm i širine 3- 30 mm. Kao vezivo za drvo iverje pri izradi ploča najčešće se koristi karbamid-formaldehidna smola (KF smola).

Malo je poznata činjenica da drvo i njegov pH mogu i imaju utjecaj na proces polimerizacije KF smole u procesu izrade ploča iverica. Kako je literature na navednu temu vrlo malo, ovim radom eksperimentalno se odredilo učešće vezanih i slobodnih kiselina u drvnom iverju vanjskog sloja troslojne ploče iverice, a određen je i njihov utjecaj na vrijeme potrebno za otvrdnjavanje KF smola.

2. CILJ RADA

Cilj ovog rada bio je odrediti učešće slobodnih i vezanih kiselina u industrijski pripremljenom drvnom iverju za vanjski sloj troslojne ploče iverice. Učešće kiselina u drvnom iverju uvelike utječe na otvrdnjavanje smola koje se koriste pri izradi ploča iverica. Eksperiment se zasnivao na titraciji prethodno pripremljenih otopina za 3 frakcije drvnog iverja, te je na temelju dobivenih pH vrijednosti određeno učešće kiselina. Metodom vruće vode utvrđeno je vrijeme potrebno za otvrdnjavanje KF smola.

3. PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1. Procjena učešća hlapivih kiselina u drvu i kori

Cilj istraživanja autora Balaban i Uçar (2003) bio je procijeniti učešće kiselina u drvu i kori i odrediti jednostavnu industriji prihvatljivu metodu za njihovo određivanje. Autori su odredili učešće mravlje i octene kiseline kao dvije glavne hlapive kiseline u drvu. Hlapive kiseline imaju vrlo važnu ulogu u različitim poljima iskorištavanja drva i proizvodnji ploča iverica. U eksperimentu su više tipova uzoraka: 6 mekih vrsta drva, 9 tvrdih vrsta, 6 uzoraka kore od mekih i tvrdih vrsta i češeri od crnog bora. Kao metoda određivanja odabrana je alkalna saponifikacija, kao najjednostavniji način za odvajanje acetilnih i metanskih skupina iz drva. Dobiveni destilat je titriran da se odredi pH vrijednost, a kako bi se kontrolirali podaci titracije sadržaj mravlje i octene kiseline određen je pomoću tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (HPLC).

Rezultati ukazuju da je iznos učešća kiselina dobiven volumetrijskom metodom nešto veći, no razlike između rezultata nisu bile velike i u prosjeku su iznosile 2- 3 %. Najviše acetatnog udjela pronađeno je u grabu, a najmanje u kestenu i hrastu. Ekstrakt (vruća voda) kestena, hrasta kitnjaka i bukve pokazuju pH vrijednost, 3,5 i 3,6 za srževinu drva kestena i hrasta, te 4,3, 4,6 i 5,3 za bjeljiku kestena, hrasta i bukve. Na osnovi svojih rezultata autori su zaključila da iznosi hlapivih kiselina ne koreliraju sa aciditetom drva što je izraženo kroz određene pH vrijednosti i puferski kapacitetom.

3.2. Koleracija kiselosti drva s njegovom topljivosti u vrućoj vodi i alkalijama

Kiselost drva proilazi iz H^+ iona koji se uglavnom oslobađaju iz slobodnih i vezanih kiselina prisutnim u ekstraktivnim i ne-celuloznim polisaharidima, kao i jednostavnim fenolima i složenim polifenolima. Primarni cilj istraživanja autora Balaban i Uçar (2001) bio je odrediti da li i koliko točno topljivost drva može biti povezana s njegovom kiselosti. Određivanje topljivosti, posebice s vrućom vodom i alkalijama lako se može izvesti, bez potrebe za skupim i kompliciranim uređajima. Ti podaci omogućuju klasifikaciju drva prema njegovoj kiselosti. Svoj eksperiment autori su proveli na 10 tvrdih i 8 mekih vrsta drva. Za svaku vrstu oboreno je jedno ili dva stabla s promjerom 20 do 30 cm, a tri diska su izrezana iz svakog debla na približno jednakim udaljenostima. Nakon toga drvo je usitnjeno i prirodno sušeno

nekoliko tjedana, a zatim ekstrahirano vrućom vodom i otopinom natrijeve lužine (NaOH).

Rezultati ovog istraživanja ukazuju da su topljivosti i kiselosti drva veće kod tvrdih vrsta. Kod tvrdih vrsta, posebice kod hrasta i kestena tanin iz srži pridonosi kiselosti, gdje je uočena i najveća korelacija kiselosti drva i njegove topljivosti. Na osnovi toga autori su zaključili da nekoliko drugih čimbenika, kao što su različiti okoliš rasta, tlo, dob stabla i vrijeme sječe također mogu utjecati na rezultate. Stoga se podaci o topljivosti drva u vrućoj vodi i 1 % NaOH za mnoge vrste drva mogu koristiti za pouzdano određivanje kiselosti.

3.3. Procjena kiselosti drva tretiranog vodenom otopinom Na_2HPO_4

U svom radu autori Uçar i Balaban Uçar (2012) kiselost koju drvo pokazuje pod umjerenim uvjetima ispitali su stimuliranom disocijacijom slabe kiseline u osnovnim otopinama sekundarnih fosfata. Kako bi se osigurala adekvatna disocijacija slabo topljivih slabih kiselina u otopini, količina drva suspendiranih u otopinama Na_2HPO_4 trebala bi biti mala, ali se razlikuju ovisno o stupnju kiselosti drvnih vrsta. Metoda koju su odabrali za procjenu kiselosti ukoliko je drvo izloženo umjerenim uvjetima je topljivost i disocijacija teško topive i slabe kiseline s HPO_4 soli na sobnoj temperaturi. Kao materijal autori su odabrali drvo crnog bora, jasena, bukve, smreke i kestena, uz 8-9 ponavljanja titracije automatskim titratorom na svakoj vrsti.

Rezultati ispitivanja pokazuju da kiselost u srževini kestena potječe od tanina, dok su smolne kiseline u crnom boru očito odgovorne za nešto više vrijednosti. Zbog vrlo niskog udjela smolne kiseline, smreka pokazuje smanjenje kiselosti drva u usporedbi s drugim mekim vrstama kao što su crni bor. Upravo ta kiselost utječe na preradu drva u mnogim područjima, kao što su proizvodnja ploča iverica i vlaknatica. Tijekom tretiranja sekundarnim fosfatom mnoge slabe kiseline u drvu sudjeluju u reakcijama, i na kraju se prevedu u jednu slabu kiselinu. U prisustvu Na_2HPO_4 kiselina iz drva se konjugiraju, pa se u bruto otopini kiselina pojavljuje puferski sustav. S druge strane konjugirane baze također su prisutne u mediju, dok višak fosfatnog pufera uglavnom određuje i stabilizira pH vrijednost otopine dobivenih kiselina.

4. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

U ovom radu određena su učešća slobodnih i vezanih kiselina u pojedinim frakcijama industrijski pripremljenog iverja za vanjske slojeve troslojnih ploča iverica. Mjerenja su provedena na Šumarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, u Laboratoriju za kemiju, Zavoda za tehnologiju materijala. Pri provedbi rada koristila se heterogena smjesa drvnog iverja dobivena iz različitih vrsta drva. Iverje je uzorkovano u pogonu proizvođača ploča u Hrvatskoj. Istraživanja su provedena kroz 10 faza:

1. Frakcijska analiza drvnog iverja pripremljenog za vanjski sloj troslojne ploče iverice,
2. Sušenje drvnog iverja,
3. Vaganje uzoraka i priprema otopina,
4. Tretman iverja $d(H_2O)$ za ispitivanje učešća slobodnih kiselina,
5. Tretman iverja $NaC_2H_3O_2$ za ispitivanje uzoraka učešća vezanih kiselina,
6. Filtriracija smjese iverja i otapala,
7. Određivanje udjela suhe tvari otopina,
8. Titracija i očitavanje pH vrijednosti,
9. Određivanje vremena otvrdnjavanja KF smole metodom vruće vode,
10. Analiza rezultata i zaključak.

Analiza ispitanih rezultata i zaključak obuhvatili su slijedeće poslove:

- Očitavanje rezultata,
- Statistička i grafička obrada rezultata,
- Iznošenje zaključka.

4.1. Materijali

4.1.1. Drvno iverje

Za provedbu eksperimentalnog dijela rada korišteno je iverje proizvedeno u pogonu proizvođača ploča iverica. Korišteno iverje pripremljeno je za izradu vanjskih slojeva troslojne ploče iverice. Smjesa iverja je heterogena i dobivena od različitih vrsta drva. Na iverju je provedena frakcijska analiza kako bi se podijelilo na određen broj frakcija, a cilj analize bio je odrediti udio pojedinih frakcija unutar ukupne mase iverja.

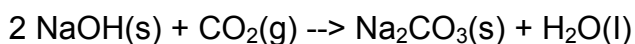
4.1.2. Kemijske komponente

Natrijev acetat (NaC₂H₃O₂)

U ovom eksperimentu, otopina natrijeva acetata korištena je za pripremu otopina za određivanje učešća vezanih kiselina u iverju. Natrijev acetat je sol octene kiseline koja u vodi potpuno disocira i jedan je od poznatijih organskih spojeva natrija. To su kristali bez boje i mirisa, lako topljivi u vodi. Talište mu je na 324,0 °C, a topljivost 46,4 g u 100 mL H₂O (20 °C). U kemijskoj industriji je međuproizvod pri proizvodnji mnogih kemikalija. Upotrebljava se u bojadisarstvu, u kožarstvu kod čišćenja i bojanja kože, industriji kaučuka, tekstilnoj industriji, pri galvanizaciji, za konzerviranje mesa, itd. Otopinu natrijeva acetata pripremili smo mješanjem 27,216 g NaC₂H₃O₂ i 1980 mL H₂O.

Natrijev hidroksid (NaOH)

Natrijev hidroksid korišten je kao reagens pri titraciji otopina i određivanju pH vrijednosti. Natrijev hidroksid je bijela neprozirna higroskopna kristalna kruta tvar, koji u prisutnosti malih količina primjesa poprima sivu boju. Higroskopan je (navlači/lako upija vlagu i ugljikov dioksid CO₂ iz zraka), pri čemu nastaje natrijev karbonat i natrijev hidrogenkarbonat:



Zbog toga se čuva u dobro zatvorenim posudama.

Natrijev hidroksid je jedan od najčešće upotrebljavanih hidroksida u kemijskoj industriji. Jedan je od najvažnijih produkata velike anorganske kemijske industrije, i jedna je od najjačih baza i ima mnogostruku upotrebu.

Karbamid- formaldehidna (KF) smola

U radu je korištena KF smola KRONORES CB 1705 CF uzorkovana u tvornici ploča Kronospan CRO d.o.o. iz Bjelovara. Fizikalno- kemijska svojstva korištene smole bila su:

- sadržaj suhe tvari: 65,95 %
- gustoća: 1,251 g/cm³
- viskozitet (FORD): 153 mPas
- pH vrijednost: 7,85

Katalizator

Katalizator je pripremljen kao 20 % otopina amonijeva sulfata (NH₄)₂SO₄ pri čemu je kao tekući dio korištena destilirana voda (referentni katalizator), odnosno ekstrakt iverja dobiven tretmanom s destiliranom vodom d(H₂O), odnosno natrijevim acetatom (NaC₂H₃O₂).

4.2. Metode istraživanja

4.2.1. Frakcijska analiza

Frakcijska analiza izvršena je na elektromagnetskoj tresilici za prosijavanje CISA RP.08. Pogodna za prosijavanje materijala gustoće > 0,8 g/cm³; promjer sita 203 mm; set od 19 sita (otvor oka od 90 µm do 16 mm); masa uzorka od 50 do 250 g; za suho i mokro prosijavanje; inducirani elektromagnetski vertikalni pomaci kombinirani s rotacijom; maksimalna amplituda 2 mm. Odvagnuto je otprilike 350 g iverja i i frakcionirano kroz sita čije su dimenzije otvora oka određene normom ISO 565. Dimenzije otvora oka sita koja su se koristila dana su u tablici 1. Za potrebe eksperimenta, bilo je potrebno dobiti oko 50 g iverja od svake frakcije.

Tablica 1. Dimenzije otvora oka sita

Frakcija	Otvor oka sita (mm)
1.	> 1
2.	0,5-1
3.	0,355-0,5
4.	< 0,355

4.2.2. Sušenje drvnog iverja

Sušenje drvnog iverja provedeno je u sušioniku Memmeret UF 110 plus, kroz 8 dana na temperaturi od 45 °C, bez ventilacije.

4.2.3. Priprema ekstrakta

Kako bi dobili uzorak pogodan za daljnju analizu na 25 g odvađenog drvnog iverja u Erlenmeyerovoj tikvici, ulito je 400 mL d(H₂O) za određivanje slobodnih kiselina, odnosno 400 mL otopine NaC₂H₃O₂ za određivanje učešća vezanih kiselina. Isti postupak ponovio se za sve tri frakcije i zatim se otopina u tikvicama miješala 24 sata na elektromagnetskoj mješalici IKA RO10. Nakon 24 sata miješanja, svi ekstrakti vakuumski su filtrirani primjenom Büchnerova lijevka s adekvatnim filter papirom. Dobiveni filtrat ulit je u odmjerne tikvice sa ravnim dnom zapremine 1000 mL, a tikvice su do oznake nadopunjene s d(H₂O).

4.2.4. Mjerenje udjela suhe tvari i titracija ekstrakata

Suha tvar ekstrakta izmjerena je korištenjem refraktometra Atago Pal-α uz automatsku kompenzaciju razlika temperature pojedinih ekstrakata.

Titracija je volumetrijski postupak kojim se posredno određuje količina neke otopljene tvari mjerenjem obujma dodanoga reagensa. Kraj titracije, tzv. točku završetka titracije, čini nagla promjena nekoga svojstva titrirane otopine. Određuje se promjenom boje dodanoga indikatora, ili mjerenjem pH-vrijednosti, viskoznosti, refrakcije, temperature i dr. Reagens ili titrant se priprema kao standardna otopina. U ovom eksperimentu mjerila se pH vrijednost prethodno pripremljenih ekstrakata. Korištenjem digitalnog titratora (Mettler Toledo Easy Plus) odredila se konstantna pH vrijednost uzoraka, pri čemu je kao titrant korištena otopina NaOH koncentracije 0,1 N. Za pripremu titranta odvađeno je 3,997 g NaOH u krutom stanju koji se otopio u 1 L d(H₂O). Titrator prikazuje pH i volumen reagensa koji se utrošio do kraja titracije.

S ciljem određivanja titracijske krivulje postupak titracije ponovio se i ručno. U 50 mL ekstrakta u Erlenmeyerovoj tikvici svakih 1 min dodalo se 100 μm NaOH, uz neprestano miješanje na elektromagnetskoj mješalici. Napravljeno je 20 mjerenja (podataka titranta) i isčitano je 20 pH vrijednosti na digitalnom pH metru (Mettler Toledo Seven Go). Na osnovi tako dobivenih podataka izrađena je titracijska krivulja.

4.2.5. Određivanje brzine otvrdnjavanja KF smole

Brzina otvrdnjavanja KF smole određena je metodom vruće vode. U staklenu čašu volumena 1000 ml ulito je 600 do 650 ml vode i zagrijano do vrelišta. Istovremeno se u epruvetama pomiješalo 5 mL smole i 1 mL katalizatora. Potom se epruveta učvrstila u čeljust hvataljke i uronila u vrelu vodu tako da je razina vode u čaši 15 do 20 mm iznad razine ljepila. U trenutku uranjanja epruvete u vodu uključio se kronometar i istovremeno se štapićem miješalo ljepilo brzinom od približno 1 okretaj u sekundi. Zbog sniženog viskoziteta, uzrokovanog zagrijavanjem, ljepilo se u početku lagano miješalo, no ubrzo je otvrdnulo i daljnje miješanje nije bilo moguće. U tom trenutku zaustavio se kronometar. Epruveta se brzo izvukla iz vruće vode i držala u hladnoj vodi 1 do 2 min kako bi se kontrakcijom očvrstnulo ljepilo lakše izvuklo iz epruvete. Vrijeme otvrdnjavanja ljepila (KF smole) u vreloj vodi izrazilo se u sekundama i predstavlja vrijeme od uranjanja epruvete s ljepilom u vrelu vodu do otvrdnjavanja ljepila.

4.3. Mjerna oprema

Frakcijska analiza drvnog iverja izvršena je na elektromagnetskoj tresilici CISA RP.08 korištenjem sita adekvatnih (ranije navedenih; tabl. 1) otvora oka (sl. 1).



Slika 1. Tresilica sita CISA RP.08

Za mjerenja masa korištena je laboratorijska vaga Sartorius TE 612- L, s točnošću od 0,01 g odnosno analitička vaga Sartorius, CPA 225D-0CE, s točnošću od 0,01 mg (sl. 2).



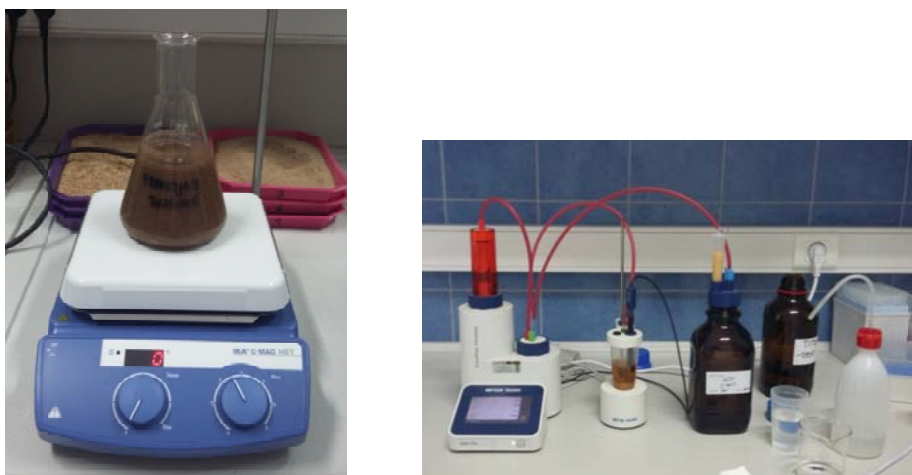
Slika 2. Korištene laboratorijske vage

Sušenje drvnog iverja odvijalo se u laboratorijskom sušioniku Memmert UF 110 plus. Volumen radne komore 108 l; raspon podešavanja temperature od 20 do 300 °C (korak 0,1 °C); kontrola temperature putem dviju Pt100 sondi (sl. 3).



Slika 3. Laboratorijski sušionik Memmert UF110 plus

Smjese iverja i prikladnih otapala miješane su na elektromagnetskoj mješalici IKA C- MAG HS 7 (sl. 4). Titracija dobivenih ekstrakata izvršena je primjenom titratora Mettler Toledo, Easy Pro (sl. 4).



Slika 4. Elektromagnetska mješalica i digitalni titrator

Pri ručnom titriranju dodavanje reagensa vršilo se sa digitalnim propipetomom Gilson Ultra od 100 μ m, u intervalima od 1 minute (sl. 5), a pH vrijednosti su isčitane na digitalnom pH metru Mettler Toledo Seven GO (sl. 5).



Slika 5. Manualni pipetori pH metar i refraktometar Pal-a

Udio suhe tvari u ekstraktu određen je pomoću digitalnog prijenosnog refraktometra proizvođača ATAGO (sl. 5). Uređaj se koristi za brzo određivanje sadržaja suhe tvari (polu)transparentnih otopina, smola, katalizatora i ostalih tipova neagresivnih kemikalija, izraženih u postocima u Brix skali.

5. REZULTATI

5.1. Frakcijska analiza

Rezultati frakcijske analize iverja dati su u tablici 2. iz koje je jasno vidljivo da je učešće iverja najkrupnije frakcije vrlo nisko i stoga je zaključeno da kiselost ove frakcija ima najmanji utjecaj na proces polimerizacije KF smole i stoga je izbačena iz daljnjeg promatranja.

Tablica 2. Mase i učešća pojedinih frakcija iverja

Frakcija	Mjerenje						Ukupno
	1		2		3		
	g	%	g	%	g	%	
1.	4,30	4,17	5,01	4,82	3,79	3,66	13,10
2.	46,79	45,35	47,14	45,34	59,34	57,32	153,27
3.	20,42	19,79	19,98	19,22	15,30	14,79	55,70
4.	30,72	29,77	31,35	30,18	24,59	23,75	86,66
Ukupno	102,23	100,00	103,48	100,00	103,02	100,00	308,73

5.2. Suha tvar ekstrakta

Udio suhe tvari u ekstraktu iverja dobivenim tretmanom s H_2O i $NaC_2H_2O_3$ izmjeren je pomoću refraktometra, a rezultati mjerenja su zabilježeni u tablici 3.

Tablica 3. Udio suhe tvari

Frakcija	H_2O (%)	$NaC_2H_2O_3$ (%)
1.*	0,10	0,60
2.	0,10	0,60
3.	0,10	0,60

* frakcija iverja veličine 0,5-1 mm

Iz rezultata u tablici 3 vidljivo je da vodeni ekstrakti imaju daleko manji postotak suhe tvari od acetatnih ekstrakata. Ovakvi rezultati su vrlo interesantni budući da ukazuju da je ekstrakcija acetatom uz vezane kiseline iz drva evidentno izdvojila i dio ekstraktivnih tvari koje se inače ekstrahiraju složenijim polarnim/nepolarnim otapalima. Naravno, voda kao polarno otapalo također otapa dio ekstraktiva drva, no i daleko manjem postotku.

5.3. Titracija digitalnim titratorom

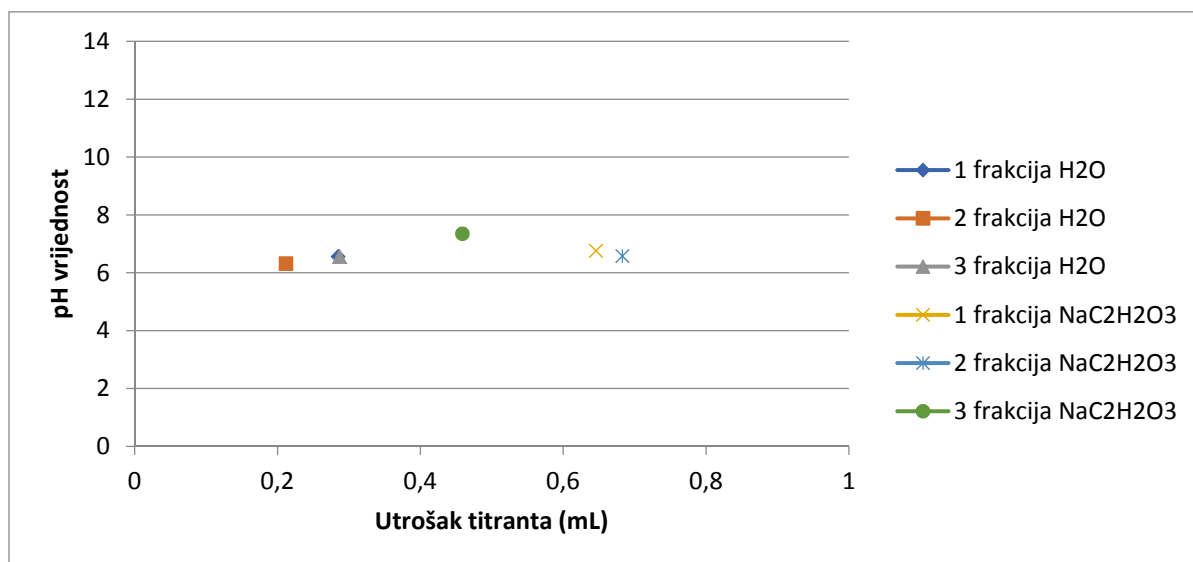
Titracijom pomoću automatskog titratora Mettler Toledo određen je konstantna pH vrijednost svih 6 otopina. Kao titrant korištena je se otopina NaOH koncentracije 0,1 mol/L (0,1 N) Rezultati titracije prikazani su u tablicama 4 i 5, odnosno grafički na slici 6.

Tablica 4. Utrošak titranta (NaOH) i pH vrijednosti vodenih ekstrakata

Frakcija	V (mL)	pH
1.	0,285	6,56
2.	0,212	6,32
3.	0,287	6,56

Tablica 5. Utrošak titranta (NaOH) i pH vrijednosti acetatnih ekstrakata

Frakcija	V (mL)	pH
1.	0,646	6,76
2.	0,683	6,58
3.	0,459	7,35



Slika 6. Odnos utroška titranta i pH vrijednosti ekstrakata

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da je za acetatni ekstrakt bila potrebna veća količina dodanog reagensa kako bi se došlo do kraja titracije i očitala konstantna pH vrijednost. Navedeno sugerira na veći utjecaj, ali istovremeno i na manje učešće vezanih kiselina na pH vrijednost drva, u odnosu na slobodne kiseline. Vrlo

zanimljiv rezultat dobiven je za acetatni ekstrakt frakcije 3. Naime, relativno visok (gotovo neutralan) pH sugerira da ova frakcija u procesu otvrdnjavanja KF smole može djelovati puferski, time produžujući vrijeme otvrdnjavanja smole.

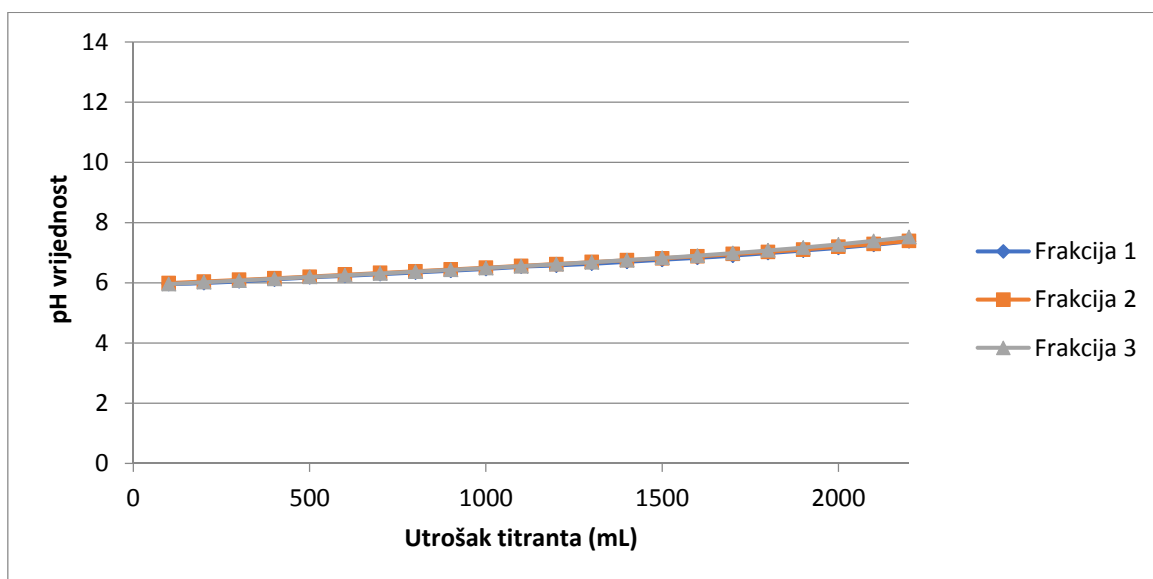
5.4. Ručna titracija

Nakon titracije i očitavanja konstantne pH vrijednosti uslijedila je ručna titracija, uz očitavanje 20 mjerenja za svih 6 uzoraka. Reagens se dodavao u 50 mL ekstrakta pomoću manualnog pipetora, u volumenu od 100 μ m u intervalima od 1 minute. Rezultati ručne titracije ovisno o tipu ekstrakta prikazani su u tablicama 6 i 7, odnosno na slikama 7 i 8.

Tablica 6. Rezultati manualnog određivanja pH vrijednosti vodenih ekstrakata

pH vrijednost	Frakcija		
	1.	2.	3.
0.*	5,99	6,04	6,02
1.	6,05	6,10	6,07
2.	6,11	6,15	6,13
3.	6,18	6,20	6,20
4.	6,23	6,27	6,25
5.	6,29	6,33	6,31
6.	6,34	6,38	6,37
7.	6,40	6,44	6,43
8.	6,46	6,50	6,49
9.	6,54	6,56	6,55
10.	6,57	6,62	6,62
11.	6,64	6,69	6,68
12.	6,70	6,75	6,75
13.	6,76	6,81	6,83
14.	6,83	6,88	6,90
15.	6,90	6,96	6,99
16.	6,99	7,02	7,08
17.	7,07	7,10	7,17
18.	7,16	7,20	7,27
19.	7,26	7,29	7,39
20.	7,38	7,39	7,52

* pH vrijednost ekstrakta prije prvog dodatka titranta

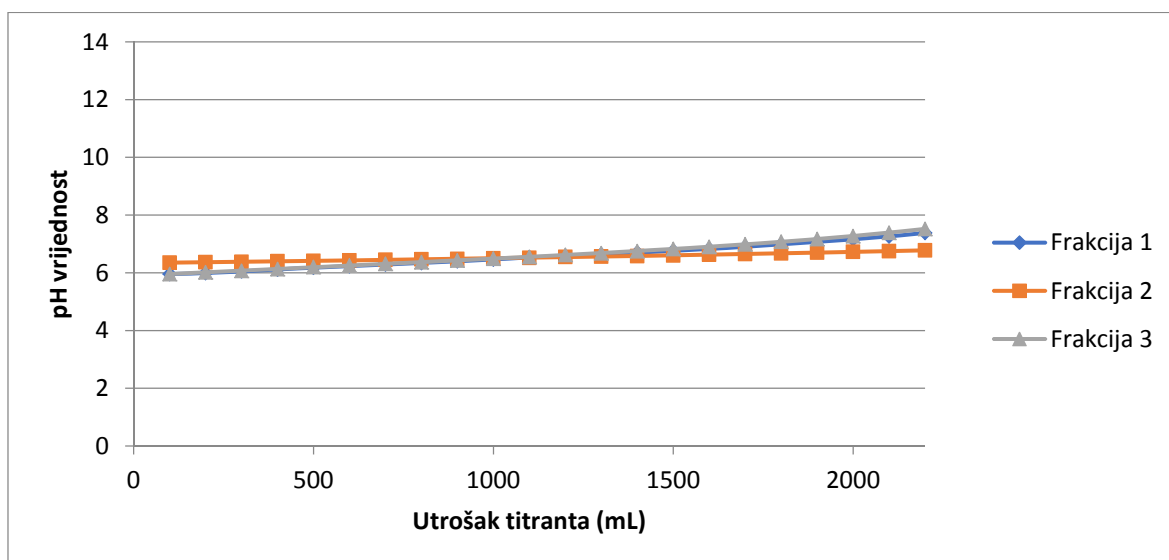


Slika 7. Titracijske krivulje manualnog određivanja pH vrijednosti vodenih ekstrakata

Tablica 7. Rezultati manualnog određivanja pH vrijednosti acetatnog ekstrakata

pH vrijednost	Frakcija		
	1.	2.	3.
0.*	6,30	6,37	6,35
1.	6,31	6,38	6,37
2.	6,33	6,4	6,38
3.	6,34	6,41	6,39
4.	6,36	6,43	6,41
5.	6,38	6,45	6,42
6.	6,41	6,47	6,44
7.	6,43	6,48	6,46
8.	6,45	6,50	6,47
9.	6,47	6,52	6,49
10.	6,51	6,55	6,51
11.	6,53	6,56	5,54
12.	6,56	6,58	6,56
13.	6,58	6,60	5,58
14.	6,66	6,63	5,60
15.	6,64	6,65	6,62
16.	6,66	6,67	6,64
17.	6,68	6,70	6,66
18.	6,72	6,73	6,69
19.	6,75	6,75	6,72
20.	6,78	6,78	6,74

* pH vrijednost ekstrakta prije prvog dodatka titranta



Slika 8. Titracijske krivulje manualnog određivanja pH vrijednosti acetatnih ekstrakata

Iz dobivenih vrijednosti ručne titracije ne može se sa sigurnošću utvrditi u kojem su odnosu veličina frakcije i promjena pH vrijednosti. Indikativno je da se u svim slučajevima vrijednosti točke ekvivalencije gotovo poklapaju s vrijednostima dobivenim automatskom titracijom, neovisno o frakciji i tipu ekstrakta. Ipak, može se zaključiti kako je ručnom titracijom dodatno potvrđena ranije navedena tezu o značajnijem utjecaju kojeg vezane kiseline imaju na bruto kiselost drva, s naglaskom na činjenicu da frakcije manje granulacije imaju nižu pH vrijednost.

5.5. Brzina otvrdnjavanje KF smole

Brzina otvrdnjavanja KF smole određena je korištenjem katalizatora sa slijedećim iznosima pH vrijednosti (tabl. 8). Katalizatori su pripremljeni iz oba ekstrakta za sve tri frakcije, uz referentni katalizator pripremljen primjenom destilirane vode za otapanje amonijeva sulfata; ukupno 7 otopina katalizatora.

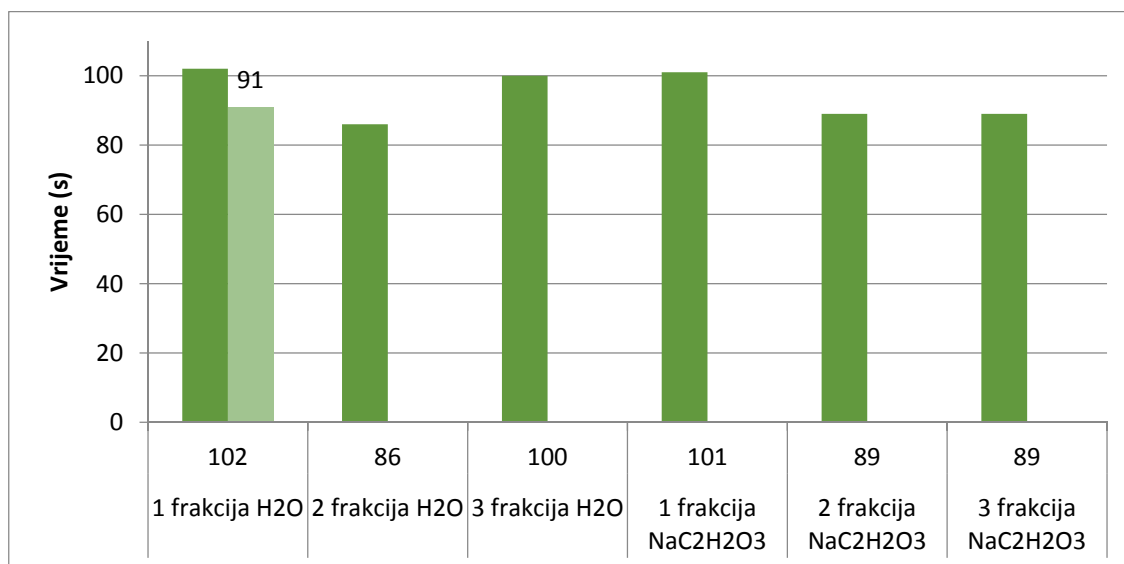
Tablica 8. pH vrijednosti katalizatora

Frakcija	H ₂ O	Otopina NaC ₂ H ₂ O ₃
1.	6,18	6,50
2.	6,08	6,51
3.	5,99	6,51
Ref.	5,76	

Iz podataka u tablici 8 vidljivo je da su pH vrijednosti katalizatora pripremljenog primjenom acetatnog ekstrakta nešto više u odnosu na referentni katalizator i katalizatore pripremljene iz vodenog ekstrakta iverja. Navedeno sugerira na potencijalno produljenje vremena otvrdnjavanja KF smole uslijed interakcije amonijeva sulfata i vezanih kiselina iz drva.

Tablica 9. Vrijeme otvrdnjavanja KF smole

Frakcija	H ₂ O, (s)	Otopina NaC ₂ H ₂ O ₃ (s)
1.	102	101
2.	86	89
3.	100	89
Ref.	91	



Slika 9. Grafički prikaz vremena otvrdnjavanja KF smole

Iz rezultata prikazanih u tablici 9 i na slici 9 može se zaključiti da ekstrakti sitnijih frakcija (frakcija 2 u slučaju vodenih ekstrakata i frakcije 2 i 3 u slučaju acetatnih ekstrakata) značajnije utječu na brzinu otvrdnjavanja smole u usporedbi s referentnim katalizatorom. Naime, navedeni ekstrakti sitnijih frakcija skraćuju vrijeme otvrdnjavanja KF smole. Ipak, učešća ovih frakcija niža su u ukupnoj smjesi iverja (tabl. 2) od učešća frakcije veličine čestica 0,5-1 mm. Stoga se s pravom postavlja pitanje je li utjecaj učešća slobodnih i vezanih kiselina iz sitnijih

frakcija iverja zaista toliko velik, te imaju li te frakcije izvjesni puferski potencijal. S druge strane ekstrakti frakcije dominantne u ukupnoj smjesi iverja evidentno produljuju vrijeme otvrdnjavanja smole, što se ne može direktno povezati s pH vrijednostima katalizatora. Stoga je vrlo vjerojatno da kiseline iz tih ekstrakta djeluju kao ekstenzeri reakcije, najvjerojatnije u kombiniranom djelovanju s puferski dominantnim frakcijama 2 i 3.

6. DISKUSIJA

Cilj ovog rada bio je odrediti učešće slobodnih i vezanih kiselina u iverju pripremljenom za vanjski sloj troslojne ploče iverice. Metodom titracije određene su pH vrijednosti. Iz dobivenih podataka ne može se sa sigurnošću utvrditi linearnost promjena pH vrijednosti ovisno o veličini iverja. Naime, pH vrijednost iverja iskazana kao učešća slobodnih i vezanih kiselina (određena indirektno korištenjem podataka iz titracije ekstrakata), prema nekim prethodnim podacima trebala bi se osjetno smanjivati kako se smanjuje i veličina drvnog iverja. No, u ovom slučaju pH vrijednosti frakcija 3 ($< 0,355$ mm) ponovno rastu, što je posebice izraženo u slučaju acetatnih ekstrakata. Stoga bi valjalo provesti dodatna istraživanja na relativno homogenom uzirku iverja izrađenom iz samo jedne vrste drva ili na više frakcija industrijskog iverja podjeljenih u manje skupine ovisno o veličinama čestica; veći broj sita s manjim rasponima otvora oka.

7. ZAKLJUČAK

Na osnovi provedenog istraživanja mogu se donijeti slijedeći zaključci:

- heterogenost smjese iverja značajno utječe na ispitne rezultate,
- veličina iverja ima utjecaja na sadržaj slobodnih/vezanih kiselina u drvu, no taj odnos nije linearan. Točnije, sitnije čestice imaju nešto nižu pH vrijednost, ali se ona ne smanjuje linearno sa smanjenjem njihove veličine,
- ekstrakcijom s oba otapala izdvojen je i dio ekstraktivnih tvari drva, čiji utjecaj na proces polimerizacije KF smole bi trebalo dodatno istražiti,
- vrijeme otvrdnjavanja KF smole primjenom katalizatora pripremljenih iz ekstrakata sitnijih frakcija sasvim sigurno je dijelom generirano i potencijalnim puferskim potencijalom drva.

8. LITERATURA

1. Balaban, M., Uçar, G. (2001). The correlation of wood acidity to its solubility by hot water and alkali. Holz als Roh-und Werkstoff 59, 67-70.
2. Balaban, M., Uçar, G. (2003). Estimation of volatile acids in wood and bark. Holz als Roh-und Werkst 61, 465-468.
3. Uçar, G. Balaban Uçar , M., (2012). The Estimation of Acidic Behavior of Wood by Treatment with Aqueous Na₂HPO₄ Solution. Journal of Analytical Methods in Chemistry 2012, 1-9.
4. www.wikipedia.org