

## VPLYV PRIEREZU SMREKOVÝCH TELIES NA ZMENY SACHARIDOV PRI TERMICKOM ZAŤAŽENÍ

### THE INFLUENCE OF CROSS-SECTION OF SPRUCE WOOD SPECIMENS ON SACCHARIDES CHANGES AT THERMAL LOADING

Iveta Čabalová - František Kačík – Kačíková Danica - Matej Oravec

#### ABSTRACT

Spruce wood (*Picea abies* L.) specimens with dimensions 60 × 60 × 800 mm (thickness × width × length) were thermally loaded by radiant heating. Three different shapes of specimens were used; square, square with truncated edges and circular cross-sections, respectively.

The influence of cross-section on saccharides changes at thermal loading was investigated by high-performance liquid chromatography (HPLC).

The results showed that hemicelluloses are less stable at thermal loading than cellulose. From non glucosidic units the content of mannose decrease in the maximum range, arabinose is the most stable saccharide. The smallest degradation of saccharides in square cross-section was observed; some minor amounts of hemicelluloses were found in charred layer. Larger changes were observed in square samples with truncated edges, followed by circular cross-sections samples. In charred layers of these samples the hemicelluloses were degraded completely.

**Keywords:** saccharides, radiant heating, spruce wood, beams, cross-section.

#### ÚVOD

Vďaka svojim početným pozitívnym vlastnostiam patrí drevo k našim dôležitým stavebným materiálom (najmä smrekové drevo). Rozširovanie možností jeho využitia v porovnaní s ostatnými stavebnými materiálmi je žiaduce práve v súčasnej dobe s jej stále narastajúcimi ekologickými problémami. Napriek tomu sú vlastnosti tohto ekologického materiálu posudzované protikladne. Napríklad, kým je na jednej strane horľavosť dreva - paliva hodnotená kladne, na druhej strane je jeho horľavosť pri použití v stavebníctve negatívnou vlastnosťou. Tento fakt prináša so sebou nutnosť podrobného poznania požiarotechnických vlastností dreva, procesov jeho zapálenia, horenia a termického rozkladu.

WINDEISEN *et al.* (2009) a Poletto *et al.* (2012) sledovali vplyv zmien celulózy, hemicelulózy, lignínu a extraktívnych látok a vplyv týchto zmien na vlastnosti termicky modifikovaného dreva. Vzťah medzi chemickými zmenami a mechanickými a fyzikálnymi vlastnosťami boli skúmané vo viacerých prácach. Niektorí autori zistili vzťah medzi celkovou farebnou zmenou a mechanickými vlastnosťami dreva (BEKHTA, NIEMZ 2003), úbytkom na hmotnosti, množstvom celulózy, hemicelulózy a lignínu a pevnosťnými vlastnosťami (KIM *et al.* 1998, YILDIZ *et al.* 2006, KOCAEFE *et al.* 2008),

Pri termickom pôsobení na drevo dochádza k významným zmenám najmä v povrchových vrstvách. Tieto sa okrem farebných zmien prejavujú aj v chemických zmenách hlavných zložiek dreva a extraktívnych látok. Zvyšovaním teploty pôsobenia narastá obsah látok extrahovateľných zmesou etanolu a toluénu, celulózy aj lignínu. Pribeh termického rozkladu dreva a jeho komponentov závisí aj od mnohých vonkajších faktorov, z ktorých k najdôležitejším patria teplota, rýchlosť ohrevu a druh okolitého média (OSVALD 2001, TUREKOVÁ 2009, PÓLKA *et al.* 2011, ČABALOVÁ *et al.* 2013).

Cieľom príspevku je charakterizovať zmeny polysacharidov smrekového dreva (*Picea abies* (L.) Karst.) vo vzorkách so štvorcovým prierezom, so štvorcovým prierezom so zrezanými hranami a okrúhlym prierezom po jeho tepelnom zaťažení sálavým ohrevom.

## MATERIÁL A METODIKA

V experimentálnej časti boli ako materiál (obr. 1) použité vzorky dĺžky 80 cm štvorcového prierezu ( $6 \times 6$  cm) štvorcového prierezu so zrezanými hranami ( $6 \times 6$  cm) a okrúhleho prierezu ( $\varnothing 6$  cm), ktoré boli vymanipulované z jedného kusa kmeňa smreka obyčajného (*Piceaabies* (L.) Karst.). Vzorky boli termicky zaťažené sálavým zdrojom tepla (keramický radiačný panel s rozmermi  $480 \times 280$  mm s maximálnym výkonom radiačnej plochy  $50,5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ) vo vzdialenosti 300 mm počas 30-tich minút (TEREŇOVÁ *et al.* 2012). Z každého prierezu boli termicky zaťažené tri vzorky, z ktorých po ukončení zaťaženia boli odobraté jednotlivé vrstvy z každého prierezu: termicky neupravená (z termicky nezaťažených koncov vzoriek), svetlohnedá (2–3 mm), tmavohnedá (2–3 mm) a zuhoľnatená (4–6 mm). Na meranie priebehu teplôt v skúšobných telesách bol použitý merací prístroj ALMEMO 2290-8. V jednotlivých vrstvách boli zistené teploty: svetlohnedá cca  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , tmavohnedá cca  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , zuhoľnatená cca  $270 \text{ }^\circ\text{C}$ .



a) štvorcový prierez (squarecross-section)



b) okrúhly prierez  
(circular cross-section)



c) štvorcový prierez so zrezanými hranami  
(square cross-section with truncated edges)

**Obr.1 a), b), c) Vzorky použité pre experiment (KUVIK 2011).  
Fig. 1 a), b), c) Samples used for the experiment (KUVIK 2011).**

Z každej vrstvy boli na analýzu sacharidov odobraté dve vzorky a každá analýza bola vykonaná paralelne. Sacharidy boli stanovené podľa metódy NREL (National Renewable Energy Laboratory) (Sluiter *et al.* 2011) vysokoúčinnou kvapalinovou chromatografiou (HPLC) za nasledovných podmienok:

Kolóna: Aminex HPX – 87P

Detektor: RI

Mobilná fáza: deionizovaná voda

Prietok mobilnej fázy: 0,6 ml. min.<sup>-1</sup>

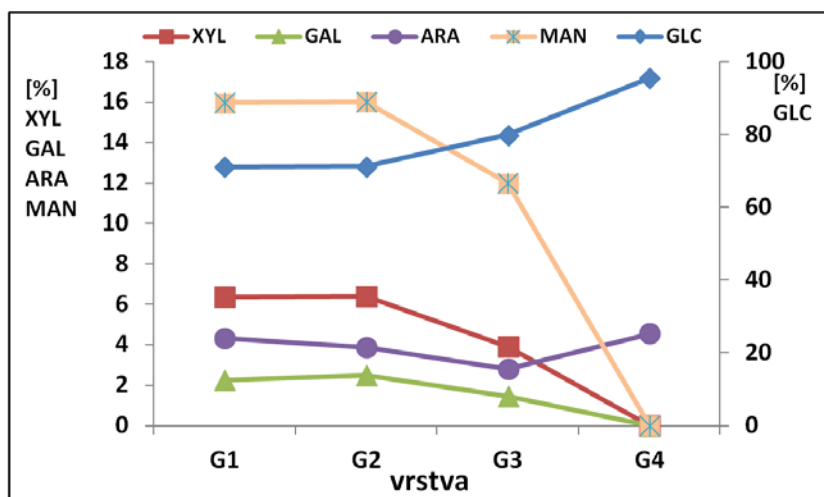
Teplota: 80 °C

Injekovaný objem: 50 µl

Množstvá jednotlivých sacharidov boli stanovené metódou vnútorného štandardu (celobióza).

## VYHODNOTENIE A DISKUSIA

Po termickom zaťažení smrekového dreva s rôznymi prierezmi boli vykonané analýzy sacharidov v troch termicky rôzne degradovaných vrstvách (svetlohnedá, tmavohnedá a zuhoľnatená) a získané výsledky boli porovnané s pôvodným, tepelne neupraveným drevom.

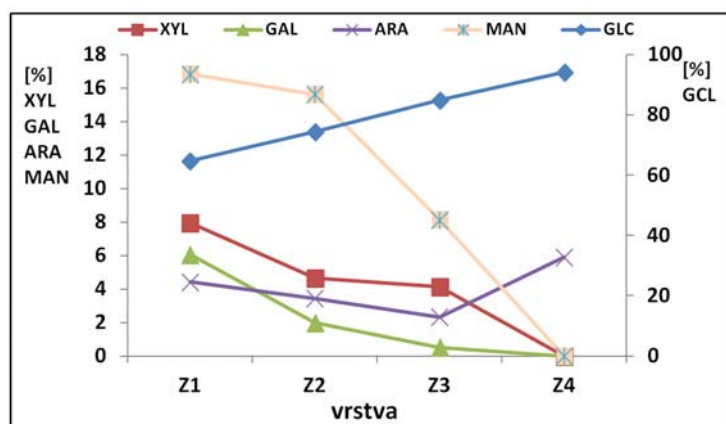


Obr. 2 Relatívne množstvá sacharidov vo vzorkách so štvorcovým prierezom (S1-termicky neupravená, S2-svetlohnedá, S3-tmavohnedá, S4-zuhoľnatená) (%).

Fig. 2 Relative amounts of saccharides in samples with square cross-section (S1-untreated, S2-lightbrown, S3-darkbrown, S4-charred) (%).

Bol sledovaný aj vplyv prierezu na zmeny sacharidov v jednotlivých vrstvách termicky degradovaného dreva. Najmenšie zmeny nastali vo vzorkách so štvorcovým prierezom. V svetlohnedej vrstve došlo len k minimálnym zmenám v relatívnych podieloch hemicelózových sacharidov, výraznejšie poklesol len podiel manózy. V tmavohnedej vrstve sa najviac prejavila väčšia termická stabilita celulózy oproti hemicelulózam a bol pozorovaný pokles všetkých hemicelulózových sacharidov za súčasného vzrastu glukózy. V zuhoľnatej vrstve dochádza k výraznej degradácii celulózy a množstvo hemicelulózových sacharidov relatívne vzrástlo oproti glukóze. V telesách so štvorcovým prierezom došlo k najmenším zmenám v sacharidoch vplyvom termického pôsobenia

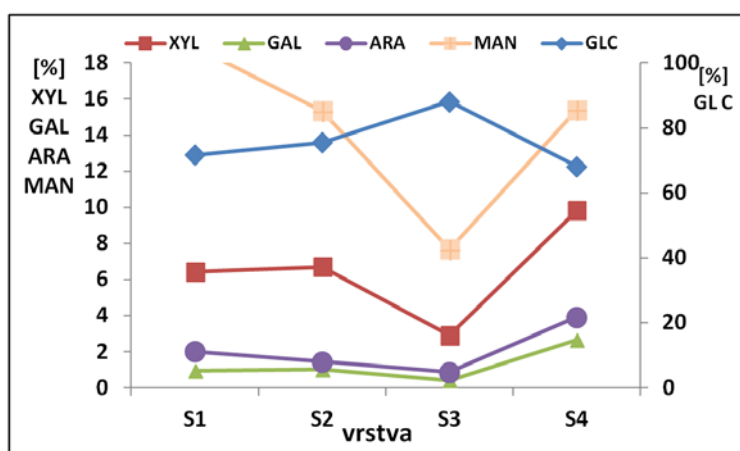
a relatívny nárast množstva hemicelulóz môže byť spôsobený ich menšou termickou degradáciou v porovnaní s ostatnými sledovanými prierezmi.



Obr. 3 Relatívne množstvá sacharidov vo vzorkách so štvorcovým prierezom so zrezanými hranami (Z1-termicky neupravená, Z2-svetlohnedá, Z3-tmavohnedá, Z4-zuhoľnatená) (%).

Fig. 3 Relative amounts of saccharides in samples with square cross-section with truncated edges (Z1-unterated, Z2-lightbrown, Z3-darkbrown, Z4-charred) (%).

Zaoblenie hrán malo vplyv na degradáciu sacharidov a množstvo glukózy lineárne vzrastalo v porovnaní s hemicelulózami, ktorých množstvá klesali už pri miernych podmienkach ohrevu. Sacharidy nachádzajúce sa v hemicelulózach boli takmer úplne degradované, s výnimkou arabinózy.



Obr. 4 Relatívne množstvá sacharidov vo vzorkách s okrúhlym prierezom (G1-termicky neupravená, G2-svetlohnedá, G3-tmavohnedá, G4-zuhoľnatená) (%).

Fig. 4 Relative amounts of saccharides in samples with circular cross-section (G1-unterated, G2-lightbrown, G3-darkbrown, G4-charred) (%).

Vo vzorkách s okrúhlym prierezom boli sacharidy pri miernych podmienkach termického pôsobenia ( $T < 200$  °C) stabilné a to v hemicelulózach aj v celulóze. V tmavohnedej aj v zuhoľnatej vzorke sa prejavila väčšia termická stabilita celulózy a s výnimkou arabinózy boli ostatné hemicelulózové sacharidy takmer úplne degradované.

Zmeny hemicelulóz pri termickej úprave dreva majú veľký vplyv na jeho mechanické vlastnosti (BOONSTRA *et al.* 2007). Z hlavných zložiek dreva sú najviac termicky modifikované a to aj pri relatívne nízkych teplotách. Ich degradácia začína deacetyláciou a vznikajúca kyselina octová katalyzuje hydrolyzu glykozidových väzieb v polysacharidoch

a následné reakcie vzniknutých monosacharidov (NUOPPONEN *et al.* 2004, ESTEVES, PEREIRA 2009). SWEET a WINANDY (1999) zistili, že zmeny v množstve hemicelulóz a ich štruktúre vo veľkej miere ovplyvňujú pokles pevnostných vlastností dreva, pričom najmä glukomanán zohráva dominantnú úlohu v tomto procese. V predchádzajúcej práci sme zistili štatisticky významnú koreláciu medzi množstvom hemicelulóz a pevnosťou v ohybe a modulom pružnosti termicky upraveného smrekového dreva (KAČÍKOVÁ *et al.* 2013).

Pri porovnaní uvedených poznatkov so získanými experimentálnymi výsledkami možno konštatovať, že v súlade s publikovanými výsledkami iných autorov, aj v našej práci bola zistená väčšia stabilita celulózy v porovnaní s hemicelulózami a to pri všetkých sledovaných prierezoch. Výnimkou je vzorka so štvorcovým prierezom, kde v zuhoľnatenej vzorke relatívne vzrástli množstvá necelulóзовých sacharidov v porovnaní s glukózou. Bol zistený aj vplyv prierezu na rýchlosť degradácie sacharidov, pričom najodolnejší je štvorcový prierez, menej odolný štvorcový prierez so zrezanými hranami a najmenej odolný bol okrúhly prierez. K podobným záverom dospeli aj TEREŇOVÁ *et al.* (2012), ktorí na rovnakých vzorkách zistili, že viac zaoblené hrany nosných prvkov boli náchylnejšie na plameňové horenie a na rýchlejšiu stratu mechanických vlastností.

## ZÁVER

Z experimentálnych výsledkov získaných pri termickej degradácii smrekového dreva so štvorcovým prierezom, so štvorcovým prierezom so zrezanými hranami a okrúhlym prierezom sálavým ohrevom vyplývajú nasledovné závery:

- polysacharidový podiel sa výrazne odbúrava vplyvom zvyšujúcej sa teploty,
- zaoblenie hrán malo vplyv na degradáciu sacharidov a množstvo glukózy lineárne vzrastalo v porovnaní s hemicelulózami,
- v zuhoľnatenej vrstve vzorky so štvorcovým prierezom relatívne vzrástli množstvá necelulóзовých sacharidov v porovnaní s glukózou
- bol zistený vplyv prierezu na rýchlosť degradácie sacharidov, pričom najodolnejší je štvorcový prierez, menej odolný štvorcový prierez so zrezanými hranami a najmenej odolný bol okrúhly prierez.

## LITERATÚRA

- BEKHTA, P., NIEMZ, P. 2003. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, 57: 539–546, ISSN 1437-434X.
- BOONSTRA, M., ACKER, J., KEGEL, E., STEVENS, M. 2007. Optimisation of a two-stage heat treatment process: Durability aspects. *Wood Science and Technology*, 41(1): 31–57, ISSN: 0043-7719.
- ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., ORAVEC, M. 2013. Vplyv sálavého ohrevu na chemické zmeny smrekového dreva. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*, 2013, 55(2): 59–66, ISSN: 1336–3824.
- ESTEVES, B., PEREIRA, H. 2009. Woodmodification by heattreatment: a review. *BioResources* 4: 370–404, ISSN: 1930-2126.
- KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F., ČABALOVÁ, I., ĎURKOVIČ, J. 2013. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood. *BioresourceTechnology* 144: 669–674, ISSN 0960-8524.
- KAČÍKOVÁ, D., NETOPILOVÁ, M., OSVALD, A. 2006. Drevo a jeho termická degradácia. Ostrava : Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství v Ostravě, 79 s., ISBN: 80-86634-78-7.
- KIM, G. H.; YUN, K. E.; KIM, J. J. 1998. Effect of heat treatment on the decay resistance and bending properties of radiata pine sapwood. *Material and Organismen*, 32: 101–108, ISSN: 0025-5270.
- KOCAEFE, D., PONCSAK, S., BOLUK, Y. 2008. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *Bio Resources*, 2: 517–537, ISSN: 1930-2126.

- Kuvik, M. 2011. Hodnotenie drevených konštrukcií na účinky požiaru v zmysle Eurokódu 5. [Diplomová práca] Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene.
- NUOPPONEN, M., VUORINEN, T., JAMSÄ, S., VIITANIEMI, P. 2004. Thermalmodifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24: 13–26, ISSN 0277-3813.
- OSVALD, A. 2001. Horenie dreva. Bratislava : STU Bratislava, s. 22–24.
- PÓLKA, M., KONECKI, M., POLAKOVIČ, P. 2011. Analysis of the range of visibility in smoke from combustion of some polymeric materials. *Przemysł Chemiczny*, 90(8): 1567–1572, ISSN: 0033-2496.
- POLETTO, M., ZATTERA, A. J., SANTANA, R. M. 2012. Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology*, 126: 7–12, ISSN: 0960-8524.
- SOLÁR, R., KAČÍK, F., REINPRECHT, L. 2001. Relationship between the molecular structure and bending properties of chemically and thermally degraded maple wood. II – comparison of bending properties decrease with structural characteristics of polysaccharides. *Cellulose Chemistry and Technology*, 35(1–2): 151–164, ISSN 0576-9787.
- SWEET, M. S., WINANDY, J.E. 1999. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern pine. *Holzforschung* 53: 311–317, ISSN: 1437-434X.
- TEREŇOVÁ, L., LAGAŇA, R., KUVIK, M. 2012. The charring layer evaluation of the load-bearing timber members. In: *Wood & Fire Safety*, Zvolen : Technická univerzita vo Zvolene, p. 319–326, ISBN: 978-80-87427-23-1.
- TUREKOVÁ, I. 2009. Study of High-Temperature Degradation by Lignocellulose Materials. Dresden – Rossendorf : Forschungszentrum, 130 s., ISBN: 978-3-941405-08-0.
- WINDEISEN, E., WEGENER, G. 2009. Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash wood. *Materials Science Forum*, 599: 143–158, ISSN: 0255-5476.
- YILDIZ, S., GEZER, E. D., YILDIZ, U. C. 2006. Mechanical and chemical behaviour of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, 41:1762–1766, ISSN: 0360-1323.

## Pod'akovanie

Táto štúdia/publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Dobudovanie centra excelentnosti: Adaptívne lesné ekosystémy, ITMS: 26220120049, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja“(50 %) a projektu VEGA 1/0446/12 (50 %).

## Adresa autorov

<sup>1</sup>Ing. Iveta Čabalová, PhD.

<sup>1</sup>Prof. RNDr. František Kačík, PhD.

<sup>2</sup>Doc. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

<sup>1</sup>Bc. Matej Oravec

Technická univerzita vo Zvolene

Drevárska fakulta

<sup>1</sup>Katedra chémie a chemických technológií

<sup>2</sup>Katedra protipožiarnej ochrany

T. G. Masaryka 24

960 53 Zvolen

Slovenská republika

cabalova@tuzvo.sk, kacik@tuzvo.sk, kacikova@tuzvo.sk, oravec.matej.kca@gmail.com