

A faanyag és fémionok kölcsönhatása.

II. rész: Krómionokkal kezelt faanyag látható és UV spektruma

Molnárné Hamvas Livia, Stipta József, Németh Károly ✧

Interaction of wood surface with metal ions. Part 2.: The UV-VIS spectra of chromium impregnated wood

Changes of light absorption on different surfaces were studied by spectrophotometric method. The UV-VIS spectra of an inert or a cellulose layer impregnated with chromic or chromate ions was modified as characteristic of the spectra of chromium(III) and chromium(VI) only. The difference was not considerable between their spectra. No significant changes occurred on the surface of poplar wood impregnated with chromic salt. On the other hand, a certain chemical process – presumably complexation – was evident based on the change of spectral bands assigned to flavonoids in the case of black locust. Significant changes were demonstrated on the surface of wood by using hexavalent chromium when investigating *Populus* and *Robinia* species. Oxidation and reduction reactions were indicated on the surface of poplar by the disappearance of the characteristic Cr(VI) peaks, while the bands of Cr(III) rose. The reason for changes could be attributed to lignin, because the cellulose had not been able to reduce the chromium(VI) in the previous experiment and amounts of extractives in poplar are usually negligible. More complex changes were observed on the surface of robinia after impregnation. The differences in the spectra could indicate the degradation of flavonoids, some kind of coordination processes and the reduction of hexavalent chromium.

Key Words: Wood modification, Impregnation, Chromium, Spectrography

Bevezetés

A fafelületeken külső hatásokra lejárású kémiai változások a rendszer szilárd fázisú jellege, oldhatatlansága miatt csak speciális műszeres vizsgálatokkal követhetők (Kubel és Pizzi 1982). A színérés megfelelő kvalitatív módszer a kémiai átalakulásokból következő változások értékelésére (Stipta és tsai. 2002), a konkrét kémiai folyamatokról azonban csak az olyan műszeres analitikai eljárások adnak felvilágosítást, mint a DRIFT technika, vagy a reflexiós UV spektrofotometria (Németh és Faix 1992).

A krómion és az egyes fakomponensek között lejátszódó reakció faanyagvédelmi és környezetvédelmi szempontból is jelentős, különösen a különböző oxidáltsági fokú króm biológiai szempontból eltérő hatása miatt (Pálné 2001). A roncsolásmentes, fotometriás eljárások lehetőséget biztosítottak a krómionok, illetve az egyes komponensek kölcsönhatása során végbe menő átalakulások követésére, a kezelt faanyag várható környezetszennyező hatásának a megbecslésére (Ilnér és tsai. 1989).

A flavonoidok és a különböző oxidáltsági fokú króm kölcsönhatásának vizsgálatára irányuló eredményeink (Molnárné és Németh

2002) lehetőséget biztosítanak, hogy a fafelületeken hasonló körülmények között lejátszódó kémiai folyamatokat is értelmezzük.

Alkalmazott anyagok és vizsgálati eljárások

A vizsgálatokat inert felületen (szilikagél), tiszta cellulózhozdozón (Wattmann szűrőpapír), nyár faanyagon (mint gyakorlatilag extraktmentes famintán), valamint jelentősebb mennyiségű fenolos karakterű extraktanyagot tartalmazó akác fafelületen végeztük. A felületeket 0,1 %-os króm(III)-klorid vagy 0,1 %-os kálium-kromát oldatával impregnáltuk.

A felületi rétegben lejátszódó változásokat UV-VIS-NIR spektrofotométerrel (Typ. Shimadzu UV-3101 PC) követtük, felvettük a kezeletlen és a kezelt felületek ultraibolya és látható spektrumát a 200-700 nm-es hullámhossz tartományban.

Eredmények

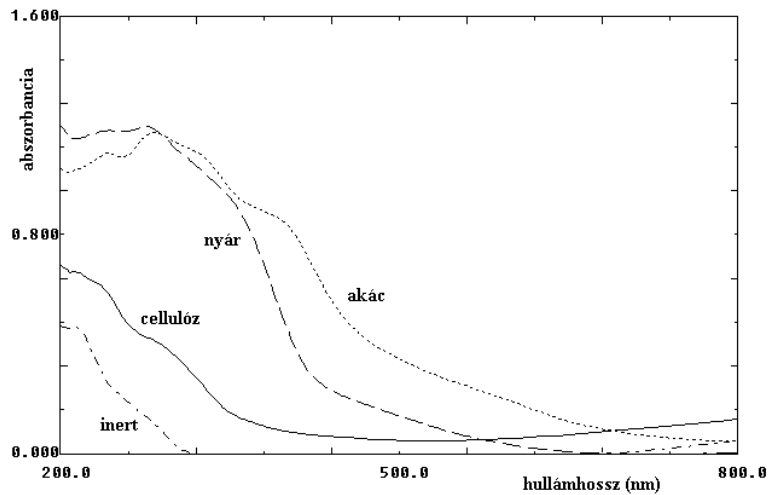
A vizsgált felületek saját fényelnyelését elsősorban az ultraibolya tartománybeli abszorpció jellemzi, amely minden esetben meredeken csökken és egyenletesen alacsony értéket mutat a látható tartományban (**1. ábra**).

✧ dr. Molnárné dr. Hamvas Livia egy. adjunktus, Stipta József tudományos munkatárs, Dr. Németh Károly DSc., egy. tanár, NyME Kémiai Intézet

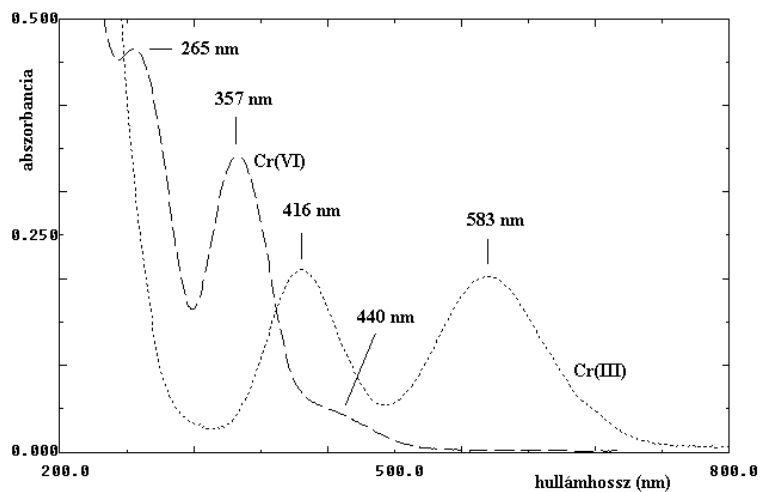
Az inert és a cellulóz felületnek 300, illetve 350 nm hullámhossz felett nincs fényabszorpciója. Mindkét hordozó a rövidebb hullámhosszak felé egyenletesen növekvő, maximumok nélküli, közepes fényelnyelést mutat. A nyár fafelület abszorpciója a 200-440 nm hullámhossz-tartományban széles, nagy intenzitású, majd meredeken csökkenő fényelnyelési sávot ad, amelyből 278 és 240 nm hullámhosszak körül kissé kiemelkednek a lignin maximumai. Az akác faanyag abszorpciója 450-460 nm alatt nagyon intenzív, a spektrumon 390-400 valamint 310-320 nm-nél határozott vállak mutatkoznak, valamint 275-280 és 240 nm-nél a lignin jellemző csúcsai, és a fafelület fényelnyelése a látható tartományban is jelentős (1. ábra).

Vizsgálataink szerint vizes oldatban (2. ábra) a króm(III)-ion fényelnyelése széles pH-tartományban független az oldat kémhatásától -két, egymástól jól elkülönülő abszorpciós csúcs jelenik meg 416 és 583 nm hullámhossznál. A króm(VI) fényelnyelése nagymértékben függ a közeg kémhatásától, mivel az jelentősen befolyásolja a kromát \leftrightarrow bikromát átalakulás egyensúlyát, illetve az oldat színét. A kromát fényelnyelési sávjai 265, 357 és 440 nm hullámhossznál találhatóak.

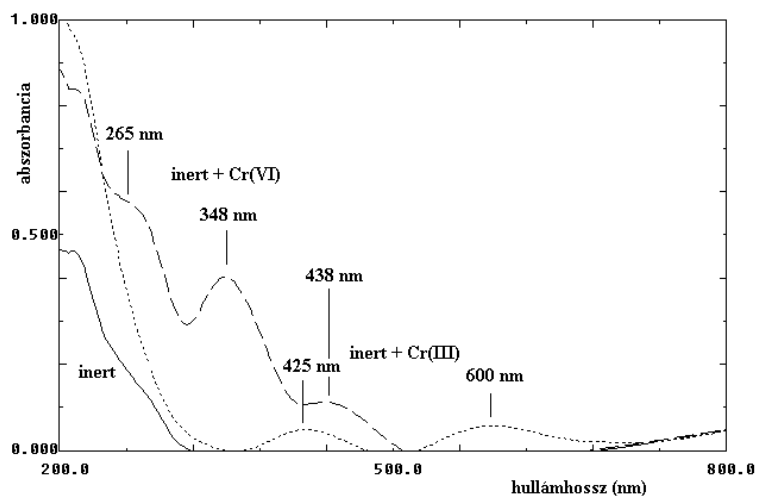
A króm(III)-oldattal kezelt inert réteg spektruma additíven tevődik össze a hordozó és a króm(III) fényelnyeléséből (3. ábra). Így a látható tartományban a 425 nm, valamint 600 nm körüli maximumok csak a Cr^{3+} -ion abszorpciójából származnak. Az alkalmazott Cr^{3+} -koncentrációnál mindkettő kis intenzitású, közel azonos értékkel. Az ultravioleta tartományban pedig összegződik a szilikagél réteg és a króm(III) fényelnyelése, ami a felület kissé kékes árnyalatú zöld színében is megmutatkozik.



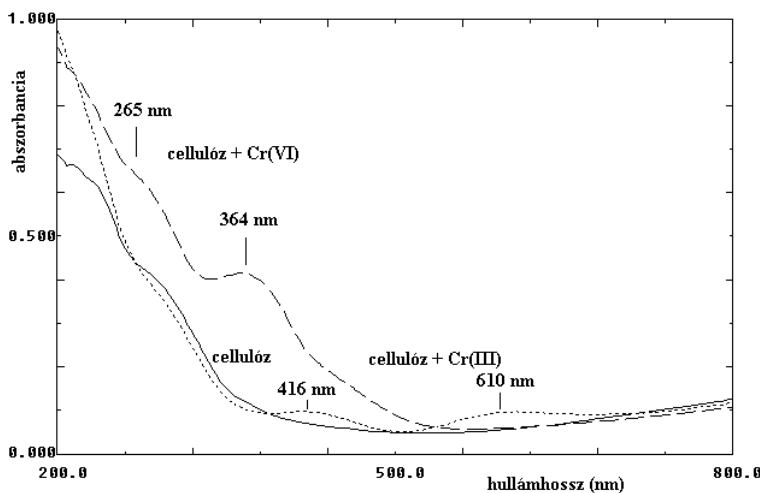
1. ábra - Különböző felületek ultraibolya és látható abszorpciós spektruma



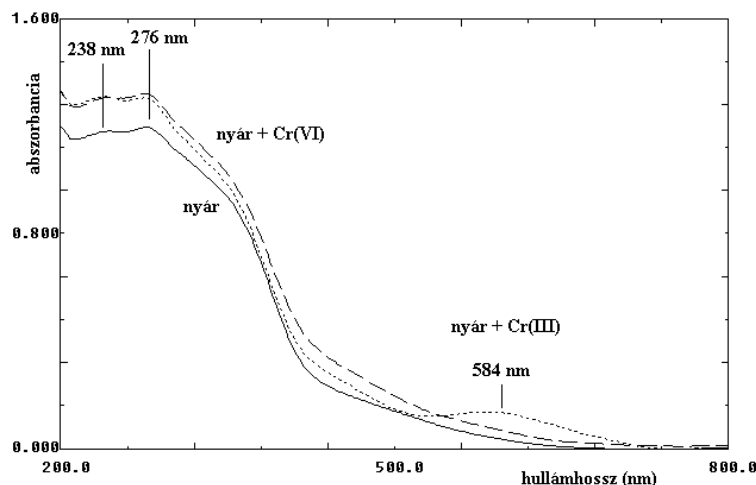
2. ábra - A króm(III)- és a kromátion fényelnyelése vizes oldatban



3. ábra - Króm(III)- és kromát hatása inert szilikagél réteg abszorpciós spektrumára



4. ábra - Króm(III)- és kromát hatása cellulóz-réteg abszorpciós spektrumára



5. ábra - Nyár fafelület fényelnyelésének változása Cr(III)- és Cr(VI) hatására

A kromátoldattal történt impregnálás hatására az inert réteg abszorpciós spektrumában a kromát fényelnyelési sávjai jellemzőek. 265 és 438 nm körül egy-egy váll mutatkozik, míg 348 nm-nél egy jelentős fényelnyelési maximum jelentkezik, tehát egyszerűen összeadódik a felület saját UV-tartománybeli fényelnyelése és a kromátion abszorpciója.

A króm(III)-ion oldattal kezelt cellulóz-hordozó (4. ábra) abszorpciós spektrumán az ultraibolya tartományban jellemző csúcs, vagy váll nem mutatkozik, míg a látható tartományban az inert réteggel azonos módon nagyon kis intenzitású maximum van 416 és 610 nm hullámhossznál.

A kálium-kromát-oldattal kezelt cellulóz-réteg kissé kékeszöld árnyalatú sárga színt mutat. Fényelnyelési görbéjén a kromátra

jellemző 348 nm-es maximum magasabb hullámhosszra, 364 nm-re tolódik el és intenzitása változatlan. A 265 és 440 nm körüli abszorpciós vállak beolvadnak a látható tartomány felé csökkenő fényelnyelési sávba, annak kiszélesedését eredményezik. A kezelt és kezeletlen felületek fényelnyelés-különbsége, valamint a kékeszöld színárnyalat arra utal, hogy a Cr(VI) megkötődése mellett kismértékű redukciója is bekövetkezik és annak eredményeképpen – a kromát koncentrációjának csökkenésével egyidejűen – a Cr(III)-ion megjelenik a cellulóz-rétegen.

A króm(III)-ionnal kezelt nyár faanyag ultraibolya spektrumában a nyár faanyagának nagy intenzitású fényabszorpciója dominál (5. ábra) a faanyagra jellemző, 238 és 276 nm-es maximumokkal. A látható tartományban 584 nm körül megjelenik a Cr^{3+} -ionra jellemző, kis intenzitású, széles fényelnyelés. A kezeletlen és kezelt nyár faanyag abszorpciós spektruma alapján az extraktmentes faanyag felülete és a króm(III)-ion között jelentős kémiai változást okozó kölcsönhatás nem következett be.

A kromáttal kezelt nyár faanyag színe kevésbé narancsos árnyalatú sárga, abszorpciós spektrumán nem jelenik meg sem a króm(VI)-ra jellemző 348 nm-es, sem a króm(III)-ion jelenlétére utaló 580-590 nm körüli maximum. Az abszorbanca-görbe lefutását mind az ultraibolya, mind a látható tartományban döntően a nyár eredeti fényelnyelése határozza meg. Az extraktmentes faanyag spektrumváltozása nem jellemző, a kismértékű sávészélesedést a kromátion fixálódása mellett, a kismértékben oxidálódott lignin eredményezheti. A felvétel pontosabb kémiai folyamat azonosítására nem alkalmas.

Króm(III)-ionnal kezelt akác fafelület a látható tartományban a kezeletlen faanyaggal azonos lefutású abszorpciós spektrumot ad (6. ábra). Az ultraibolya tartományban viszont a

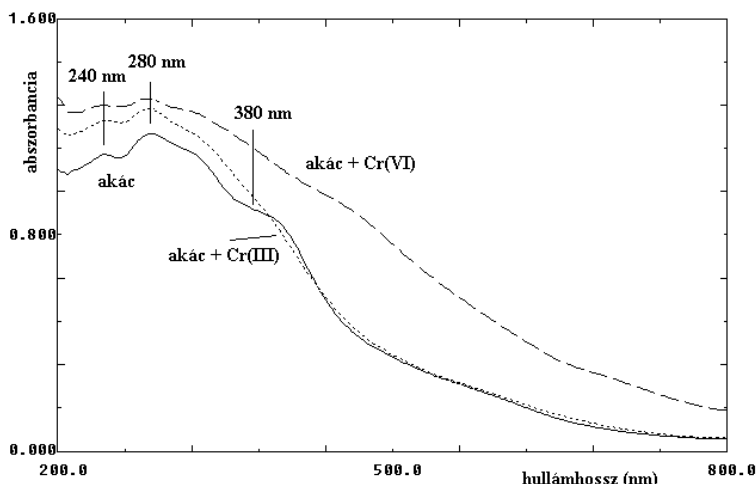
kezelt akác faanyag spektrumán eltűnnek a natúr fára jellemző 320 és 380 nm körüli vállak, csak a 240 és 280 nm körüli, nagy intenzitású maximumok maradnak meg. A fényelnyelési sáv kiszélesedése a faanyag-fémion kölcsönhatás eredményeként jön létre, elsősorban a fenolos anyagok, flavonoidok és a króm(III) koordinációja következtében.

A kromációval kezelt akác átlagos fényelnyelése a teljes látható tartományban lényegesen nagyobb, mint a natúr faanyagon meghatározott érték, és jellemzőek a 240 és 280 nm-es maximumok. A széles hullámhossz-tartományban megmutatkozó nagy intenzitású abszorpció a kromátion, valamint a sok különböző kémiai komponens között kialakuló kémiai folyamat eredményeként jön létre, illetve azok változatos termékei miatt következik be.

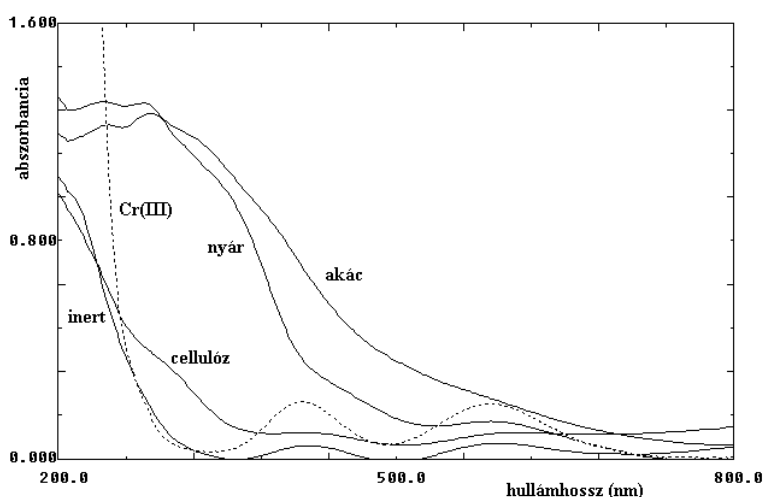
Értékelés

Összegezve megállapítható, hogy a háromértékű krómion az inert hordozó, a cellulóz és a nyár faanyag spektrumát döntően csak az ion saját abszorbanciájával módosítja (7. ábra). A differencia spektrumokkal bizonyítható, hogy jelentősebb kémiai átalakulások nem játszódnak le, a háromértékű krómionra jellemző abszorpciós maximumok mindhárom hordozó esetében megmaradnak. Akác faanyag esetében viszont az abszorpciós spektrum jelentős eltérése határozottan kémiai folyamatok végbemenetelét jelzi. A flavonoidok jelenlétére utaló 320 és 380 nm hullámhossz körüli vállak a kezelés hatására eltűnnek, vagyis ezen komponensek kémiai szerkezete jelentősen megváltozott a króm(III)-ionok hatására.

Hatértékű krómmal kezelve a vizsgált felületeket az abszorpciós spektrum mind a négy esetben módosul, az átlagos abszorbancia számottevően megnő (8. ábra). A fényelnyelési görbék alapján egyedül az inert rétegen nem következik be a kromátion hatására kémiai változás. A cellulóz felületen és a nyár faanyagon a

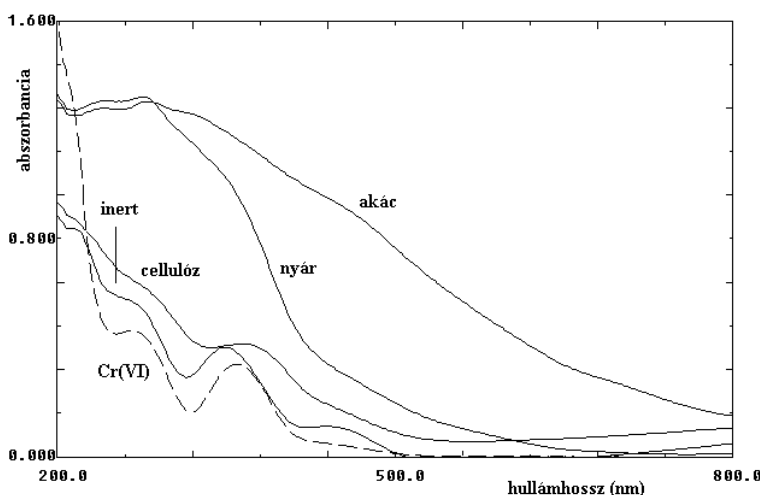


6. ábra - Az akác faanyag ultraibolya és látható abszorpciós spektrumának változása különböző oxidációs állapotú króm hatására



7. ábra - Króm(III)-ion hatása a különböző felületek fényelnyelésére

kromát kismértékű redukciójára lehet következtetni, és a lignin, illetve a felületek hidroxil- és fenol-csoportjai, valamint a keletkező króm(III) koordinatív kötésű kapcsolódására. A redoxi reakciót a kromátra jellemző abszorpciós csúcsok csökkenése, eltűnése jelzi, míg a komplexkémi folyamatot elsősorban a sávok mértékű kiszélesedése, valamint a maximumok magasabb hullámhosszakra tolódása mutatja. Különösen jelentős változásokat jelez a kromátionnal kezelt akácfelület abszorpciós spektruma. Az akác felületén olyan nagyfokú az intenzitásnövekedés és a sávszélesedés, hogy az egyes komponensekre jellemző fényelnyelési maximumok külön-külön nem mutatkoznak, a lehetséges elektronátmenetek száma a kromátionnal történő kezelés hatására megsokszorozódik, ami



8. ábra - Különböző rétegek abszorpciós spektrumának változása kromátion hatására

a felület fényvel szembeni védelmében fontos szerepet játszik.

Összefoglalás

Inert- és cellulózalapú hordozó, valamint a nyár fafelület adszorpciós spektruma króm(III)-ionnal történő kezelés hatására csupán az ion saját fényelnyelésére jellemző módon változik, akác felületen viszont elsősorban a flavonoidokra utaló csúcsok módosulása alapján kémiai átalakulásra, komplexképződésre lehet következtetni. Ezt alátámasztják a korábbi vizsgálataink is, amely szerint a flavonoid komponensek jelenléte fokozottan módosítja a króm(III)ionnal impregnált felületek fényabszorpcióját.

Inert hordozót kromátionnal kezelve csak az ion saját abszorbanciája jelentkezik igen jellemző módon. Cellulóz réteg fényelnyelési sávja a felületen bekövetkező kromátion

fixálódás miatt kismértékben a magasabb hullámhosszak felé tolódik el. Nyár faanyag esetében a króm(VI)-ra jellemző csúcsok teljesen eltűnnek. Mivel a járulékos anyagok mennyisége a nyár faanyagban gyakorlatilag elhanyagolható, a spektrumváltozást a kromát megkötődése és a lignin oxidálódása okozhatja. Akác felületen a fényabszorpció sokkal összetettebb, a flavonoidok degradációjára, komplexképződésre és a kromát redukciójára együttesen utal.

Irodalomjegyzék

1. Illner, H.M., Willeitner, H., Brand, K. 1983. *Acceleration of the fixation of chromated preservatives by UV radiation*. The Inter. Res. Group on Wood Pres. Doc. No: IRG/WP 3544.
2. Kubel, H., Pizzi, A. 1982. *The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives – P5. Reactions of CCB with cellulose, lignin and their simple model compounds*. – *Holzforschung und Holzverwertung* 34(4)75-83.
3. Molnárné Hamvas, L., Németh, K. 2002. *A flavonoid-króm kölcsönhatás vizsgálata*. Nyugat-Magyarországi Egyetem, Kémiai Intézet Előadó Ülése, november 7.
4. Németh, K, Faix, O. 1994. *Beobachtung der Photodegradation des Holzes durch DRIFT Spektroskopie*. *Holz als Roh- und Werkstoffe* 52. pp.261-266.
5. Pál, K.-né 2001. *Króm a környezetben*. OMMIK. Budapest, pp. 3-64.
6. Stipta, J., Németh, K., Molnárné Hamvas, L. 2002. *A faanyag és fémionok kölcsönhatása I.- A krómionok és fény hatása a faanyag színére* *Faipar* 50(4):18-23.