



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**TERMOTÖÖDELDUD PUIDU VANANEMISE
PROTSESSI KIIRENDAMINE RAUD(II)SULFAADI
JA PLEEGITUSAINETE ABIL**

**THERMALLY TREATED WOOD AGING PROCESS
ACCELERATION BY MEANS OF IRON(II) SULFATE AND
BLEACHING AGENTS
BAKALAUREUSETÖÖ**

Üliõpilane: Elmo Hans Puidet

Üliõpilaskood: 179347EANB

Juhendaja: Dr. Natalja Savest, Vanemlektor

Kaasjuhendaja: Prof. Jaan Kers

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"....." 20.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"....." 20.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

"....."20... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Elmo Hans Puidet

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Termotöödeldud puidu vananemise protsessi kiirendamine raud(II)sulfaadi ja pleegitusainete abil, mille juhendaja on Natalja Savest ning kaasjuhendaja Jaan Kers,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

_____ (kuupäev)

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingulise tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Elmo Hans Puidet, 179347EANB
Õppekava, peeriala: EANB16/17, Materjalitehnoloogia
Juhendaja(d): Dr.Natalja Savest, Vanemlektor, 5238393 ja Prof. Jaan Kers, Puidu-, plasti- ja tekstiilitehnoloogia programmijuht, 5150873

Lõputöö teema:

Termotöödeldud puidu vananemise protsessi kiirendamine raud(II)sulfaadi ja pleegitusainete abil.

Thermally treated wood aging process acceleration by means of iron(II) sulfate and bleaching agents.

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Kiirendada termotöödeldud puidu vananemise protsessi kasutades erinevaid pleegitusaineid ja võrrelda nende efektiivsust hallika värvitooni saavutamiseks puidupinnal.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teadusartiklite läbitöötamine ning ülevaate tegemine töös kasutatud puuliikidest ja puidupinna töötlemise meetodikatest	01.24.22
2.	Katsetuste läbiviimine - lahuste ja katsekehade valmistamine, lahuste pinnale kandmine, mõõtmiste teostamine	30.05.22
3.	Tulemuste analüüsimine ja kokkuvõtte kirjutamine	28.11.22

Töö keel: eesti keel **Lõputöö esitamise tähtaeg:** 09.01.2023.a

Üliõpilane: Elmo Hans Puidet "....."09.01.2023.a
/allkiri/

Juhendaja: Natalja Savest "....."09.01.2023.a
/allkiri/

Kaasjuhendaja: Prof. Jaan Kers "....."09.01.2023.a
/allkiri/

Programmijuht: Tiia Plamus "....."09.01.2023.a
/allkiri/

Sisukord

EESSÕNA.....	6
KASUTATUD LÜHENDID	7
SISSEJUHATUS.....	8
1. TEOREETILINE OSA	10
1.1. Puiduliigid ja nende struktuur	10
1.1.1. Okaspuidu ehitus	11
1.1.2. Okaspuidu kasutus tööstuses.....	13
1.2. Puidupinna keemiline töötlemine	14
1.3. Termotöötlus	15
1.3.1. Termotöötluse mõju puidu keemilisele koostisele	16
1.3.2. Puidupinna pH muutused termotöödeldud puidus	17
1.3.3. Puidu füüsikaliste omaduste muutus termotöötlemisel	18
1.3.4. Termopuidu keemiline töötlemine.....	20
2. KATSELINE OSA	23
2.1. Katsekehad ja meetodid	23
2.1.1. Katsekehad	23
2.1.2. Meetodid	25
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS	29
3.1. Keemilise töötlemise mõju puidupinna värvusele	29
3.2. Keemilise töötlemise mõju puidupinna pH-le.....	34
3.3. Niiskuse muutus.....	35
3.4. UV-kiirguse mõju puidupinna värvusele.....	35
KOKKUVÕTE.....	41
SUMMARY	43
KASUTATUD KIRJANDUS	45
LISAD	48

EESSÕNA

Antud bakalaureusetöö sai valmistatud koostöös ettevõttega AS Thermory, kes näitasid üles vajadust termotöödeldud puidu vananemise protsessi kiirendamiseks, et saavutada puidupinnal hallikas toon. Lõplik sõnastus bakalaureusetööle tuli Tallinna Tehnikaülikooli Puidu-, plasti-, ja tekstiilitehnoloogia programmijuhi professor Jaan Kersi poolt. Kõik katsetused viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Puidutehnoloogia laboris.

Soovin tänada oma lõputöö juhendajat Natalja Savestit, kes oli mulle väga suureks abiks katselise osa teostamisel ning motivaatoriks bakalaureusetöö lõpuni viimiseks. Samuti soovin tänada kaasjuhendajat Jaan Kersi, kes aitas töö valmimisele kaasa ning suunas mind vajalikke materjale läbi töötama. Tänan ka Thermory AS-i, kes andis mulle võimaluse, nõu ning materjalid sellise töö tegemiseks.

Katsetused toimusid kahes etapis. Kõigepealt töödeldi katsekehasid keemiliselt ning seejärel hoiti katsekehasid kaks nädalat UV-kambris, et tuvastada võimalikke lühiajalisi värvuse muutusi. Katsetuste käigus mõõdeti puidupinna värvust, pH-d ning katsekeha niiskuse muutusi. Suurim värvuse muutus puidupinnal toimus keemilisel töötlemisel ja kuigi teiste pleegitusainete (KOH ja NaOH vesilahused) tulemus oli omavahel sarnasem kui raud(II)sulfaadil pleegitusainetega, esines ka nende puhul nii värvuse kui ka töötlemise erinevusi. Väiksemad värvuse muutused toimusid ka UV-kambris UV-kiirguse mõju tõttu. Saadud tulemused näitasid keskkonnasõbralikuma vee baasil pleegitusaine kasutamise efektiivsust, mis võib anda hea põhja ja olla lähteandmeteks antud teema edasiseks uurimiseks.

Võtmesõnad: puidu termotöötlus, kunstlik vanandamine, puidu pleegitamine, värvusemuutus, bakalaureusetöö.

KASUTATUD LÜHENDID

L* - heledus

a* - punase-rohelise telje kromaatileine koordinaat

b* - kollase-sinise telje kromaatileine koordinaat

ΔE - värvuse koguväärtuse muutus

SD - standardhälve

NaOH – naatriumhüdroksoid

KOH – kaaliumhüdroksoid

FeSO₄ – raud(II)sulfaat

H₂O₂ - vesinikperoksiid

UV-Kamber – ultraviolettkiirguse kamber

SISSEJUHATUS

Puidu keemilise töötlemise areng on andnud puidu väärtustamisele hoogu juurde, võimaldades tõhusamat puidu kasutust välitingimustest (Rowell, 2013). Seetõttu on üha kõrgenevate toormaterjalide hindade juures muutunud puitmaterjalid aina väärtuslikumaks. Puidu peamiseks eeliseks on vähene energiakulu tootmisel, taaskasutuse võimalused ning toormaterjali taastumine. Lisaks saab puitu töödelda lihtsate tööriistadega ning viimistlusainetega, mistõttu on võimalik hoida puitu võimalikult kaua kvaliteetsena ehk soovitud omaduste ja välimuse juures. Tänu efektiivsetele töötlemisvõimalustele kasutatakse puitu konstruktsioonides, sammaste või tugielementidena, väli- või sisevooderdusena ning mööbli- või paberitootmises.

Üheks puidu parendamise viisiks on terminine modifitseerimine ehk termotöötlus, mis tähendab puidu madalat pürolüüsi temperatuurivahemikus 160-212 °C ning muudab puidu vastupidavaks ilmastiku ja puidu sisepingete vastu. Termotöötlus muudab puidu hüdrofoobseks ning põhjustab läbiva värvuse muutuse, mis on tingitud töötamise käigus kõrgel temperatuuril lagunenenud hüdroksüülrühmadest. Seetõttu ei saa kombineerida enim uuritud keemilise töötamise viisi atsetüülimise protsessi termotöötlemisega ning tuleb leida sobiv lahus, millega termotöödeldud puidu tumedamaks ja punakamaks muutunud pinda hallikaks muuta. Autentne halli tooniga puitmaterjal on tänapäeva tööstuses trendikas ning nõudluses olev kaup.

Eestis tegutsev Thermory AS on maailma üks tuntumaid ning suurimaid termopuitu ning saunamaterjale tootvaid ettevõtteid, kes loovad ehtsaid puidust lahendusi, mille eesmärgiks on kujundada väärtuslik ja jätkusuutlik elukeskkond. Eesmärgi saavutamiseks on neil vaja käia pidevalt turul olevate trendidega kaasas. Nii äri- kui ka eraklientide huviorbiidis on modernseks peetav hallikat värvitooni puit, mis loomulikult teel tekib ainult läbi vananemise ehk välise keskkonnaga (peamiselt UV-kiirgusega) kokkupuutel ning võib mitu aastat aega võtta. Seega pidades silmas Thermory AS eesmärki, tuli uurida kuidas tehnikalt vanandada puitu kasutades loodussõbralikke aineid, et saavutada hall värvitoon termotöödeldud puidupinnal võimalikult kiirelt ja lihtsalt.

Lõputöö eesmärgiks oli termotöödeldud puidu vananemise protsessi kiirendada ja saavutada seeläbi puidul hallikas värvitoon. Selleks tehti katsetusi ning võrreldi raud(II)sulfaati ja erinevaid pleegitusaineid. Uuritavateks puuliikideks oli termotöödeldud mänd ja kuusk ehk okaspuud.

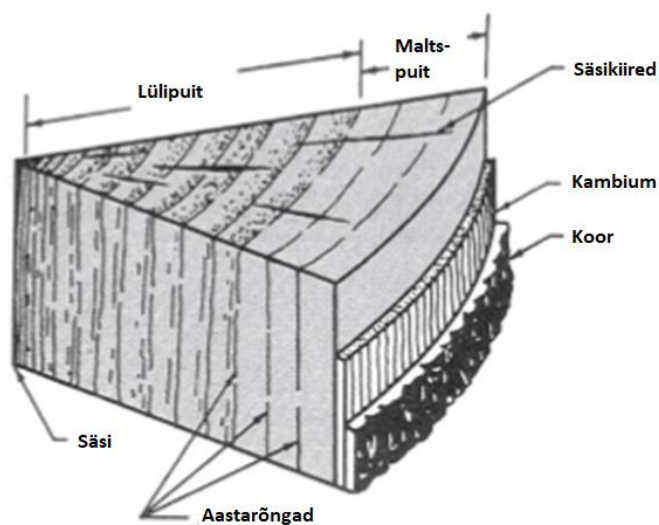
Antud bakalaureusetöö koosneb kolmest peatükist, millest esimeses peatükis keskendutakse okaspuude ning keemilise ja termotöötamise teoreetilisele taustale. Teises peatükis ehk katselises osas tehakse ülevaade töös eesmärgi saavutamiseks kasutatud katsekehadest ja metoodikatest. Viimases peatükis võetakse kokku katsetest saadud tulemused, tehakse analüüs ning võrreldakse lahuste mõju puuliikidele mõõdetud tulemustest lähtuvalt.

1. TEOREETILINE OSA

1.1. Puiduliigid ja nende struktuur

Kaubanduslikult on puittoodete valmistamiseks kasutusel okas- ja lehtpuit. Puittoodete valmistamiseks saadakse puitu puutüvest, mis koosneb kuuest kihist - koor, niinekiht, kambium, maltspuit, lülipuit ja puidu südamik ehk säsi (vt. joonis 1.1). Lülipuit tekib puul hilisemas faasis, kui põhiline kasvuprotsess on möödunud. Igal kihil on erinev funktsioon, näiteks toetab koor niinekihti mehaaniliselt ning aitab puitu kaitsta. Kambiumi ja lülipuidu vahel paikneb maltspuit, mis on eluspuu aktiivne osa (Dagbro, 2016) ning vastutab nii ekstraktiivainete ja fotosünteesiproduktide pikaajalise säilitamise, kui ka sünteesi eest (Kumar & Pizzi, 2019). Lisaks on maltspuidu peamine funktsioon transportida vett juurtest lehtedeni (Dagbro, 2016). Nii okas- kui ka lehtpuude puhul saab eristada malts- ja lülipuitu (Rowell, 2013). Kuusel on küpspuit, kuna ekstraktiivained ei muuda lülipuidu värvust tumedamaks ja on maltspuidust eristatavad nagu männil.

Puidus on erinevat tüüpi rakud, millest sõltuvad erinevad puidu omadused ning mille eesmärgiks on toitainete säilitamine. Okaspuidul on lihtsam ehitus kui lehtpuidul, kuna neil on ainult kaks rakutüüpi, trahheiidid ning parenhüümrakud, ja nendest rakutüüpidest kasvanud puidu struktuur on okaspuidule iseloomulikult vähese erinevusega (Rowell, 2013). Rakud ei erine ainult okas- ja lehtpuude vahel, vaid oleneb ka liigist, lülipuidust, maltspuidust, kevad- ja sügispuidust (Dagbro, 2016).



Joonis 1.1. Puidu üldine mikrostruktuur (Rowell & Nilsson, 2012).

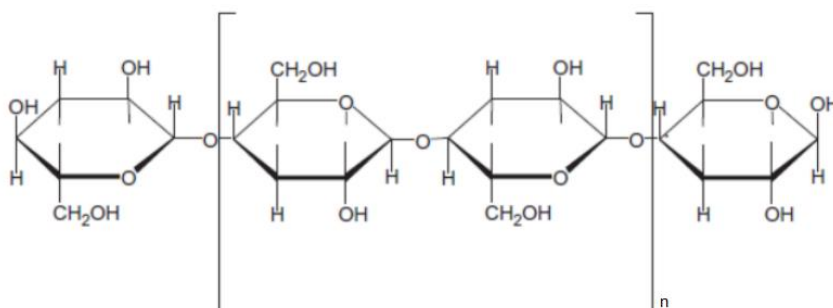
1.1.1. Okaspuidu ehitus

Okaspuuit koosneb peamiselt trahheiididest ja säsiikiirtest, mis omakorda koosnevad parenhüümrakkudest (Rowell, 2013). Trahheiidid moodustavad ligikaudu 90-95% okaspuu kiududest ning on kuni 100 korda pikemad oma laiuselt. Trahheiidid tegelevad kevadpuidus toitainete transpordiga ning sügispuidus tugevuse ehk mehaanilise toe pakkumisega. Trahheiidid on omavahel piki- ja tangentsiaalsuunas ühendatud. Ülejäänud 5-10% moodustub parenhüümrakkudest kude, mida leidub säsiikiirtes ja vaigukäikude ümbruses. Parenhüümrakud sisaldavad elavat protoplasti ja toimivad puidus kui toitainete säilitajad (Dagbro, 2016). Trahheiidid meenutavad ristlõik kuju poolest ruutu.

Puit koosneb peamiselt erinevatest biopolümeeridest nagu tselluloos, hemitselluloos ja ligniin.

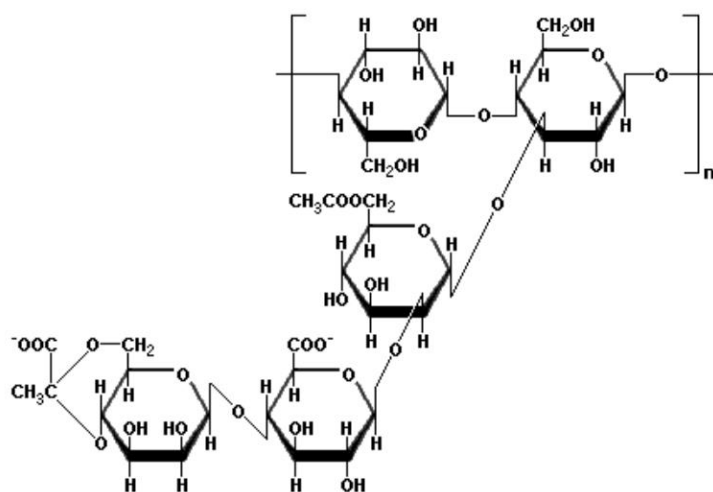
Tselluloos on kõige levinum orgaaniline polümeer maakeral, mis on peamine puidu struktuuri komponent, moodustades umbes 40-50% kuivapuidu massist (Rowell, 2013). Tselluloosist on lineaarne polümeeriahel, mis koosneb β -D-glükopüraanoosi jääkidest (Dagbro, 2016) ning on võimeline moodustama tugevaid molekulide siseseid ja molekulide vahelisi vesiniksidemeid (Kumar & Pizzi, 2019). Tselluloosi molekulid on juhuslikult orienteeritud, mis võivad moodustada kristalseid või amorfseid tselluloosi lõike. Kristallse tselluloosi struktuuri on näha joonisel 1.2. Tselluloosi pakkimistiheduse kasvades tekivad kristalsed piirkonnad. Enamik puidus olev tselluloos on kristalne, sisaldades kuni 65% kristallilist ainet. Piirkondi, kus pakkimistihedus on väiksem, nimetatakse amorfseteks tselluloosi osadeks (Rowell, 2013).

Puidus on oluline teada tselluloosi osade ligipääsetavust veele, kuna sellest sõltub niiskuse sisaldus, sorptsioon, keemiline modifitseerimine, ekstraheerimine ja reaktsioonid mikroorganismidega. Kristallilise tselluloosi pinnad on ligipääsetavad, kuid ülejäänud kristalliline tselluloos mitte. Suurem osa amorfsetest tselluloosi osadest on veele kättesaadav, kuid hemitselluloosi ja ligniiniga kaetud osad on ligipäästmatud (Rowell, 2013).



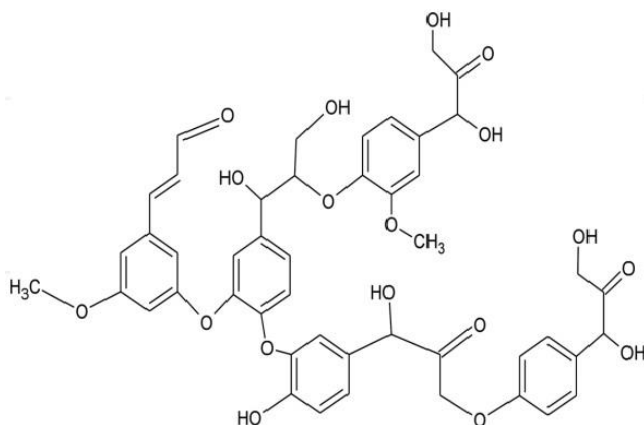
Joonis 1.2. Kristallse tselluloosi struktuur (Siregar, et al., 2016).

Hemitselluloosi on heterogeensete polümeeride rühm, mille põhiahel koosneb peamiselt laialt hargnenud monomeeridest erinevate suhkrute kujul nagu näiteks glükoos, mannoos, ksüloos või galaktoos (Kumar & Pizzi, 2019)(vt. joonis 1.3). Hemitselluloos moodustab 20-35% kuivapuidu massist. Hemitselluloos on tihedalt seotud tselluloosiga, toetades ning aidates kaasa puurakkude amorfsele struktuurile, samaaegselt tagades ligipääsetavuse hüdroksüülrühmadele (-OH). Seetõttu on suurem osa puidu niiskusest seotud just hemitselluloosiga (Dagbro, 2016).



Joonis 1.3. Hemitselluloosi struktuur ((Gajre)Kulkarni, et al., 2012).

Puidu jäikus sõltub ligniini sisaldusest, mis koosneb keerulistest amorfsetest fenüülpropaani polümeeride võrgustikest (Mahmood, et al., 2018)(vt. joonis 1.4). Ligniin toimib kui vastupidav liim, mis hoiab koos erinevaid rakke, suurendades seeläbi puidu mehaanilist tugevust ja jäikust. Lisaks aitab ligniin muuta rakuseina hüdrofoobsemaks, piirates rakuseina pundumist vee tõttu (Dagbro, 2016). Okaspuidu ligniinisaldus on 25-35% vahel.



Joonis 1.4. Ligniini struktuur (Mahmood, et al., 2018).

Puidus leidub ekstratiivaineid, mida saab ekstraheerida ehk eraldada lahustitega ilma puidustruktuuri kahjustamata (Rowell, 2013). Kõige sagedamini esinevad ainete rühmad on terpeenid, rasvad, vaigud, fenoolsed komponendid, suhkrud ja soolad (Dagbro, 2016). Ekstratiivained mängivad ka olulist rolli puidu rakkude kokku liimimisel (Kumar & Pizzi, 2019). Enamik nii okas- kui ka lehtpuidu ekstratiivaineid asub lülipuidus, mõjutades puidu lõhna, värvi ja vastupidavust (Rowell, 2013). Ekstraktiivainete oksüdeerimine põhjustab lülipuidu tumenemise (Kumar & Pizzi, 2019).

1.1.2. Okaspuidu kasutus tööstuses

Okaspuud moodustavad ligikaudu 60% kogu tööstuslikuks otstarbeks kasutatavast puidust ning neid eelistatakse tööstusliku puidu tarnimisel nii tehniliste kui ka majanduslike eeliste tõttu lehtpuidu ees. Puidutööstuse iga-aastaselt puiduga varustamisel mängivad rolli nii põhjapoolkera boreaalses piirkonnas asuvad looduslike okaspuumetsade ulatuslikud varud kui ka lõunapoolkera okaspuude istandused (eriti männiistandused) (Farjon, 2017). Kõige rohkem leidub erinevaid okaspuuliike Venemaal, Põhja-Ameerikas (peamiselt USA-s ja Kanadas) ning Põhja-Euroopas (Bowyer, 2001). Enamus masstoodangust läheb lõpuks paberitööstusesse paberipuiduks, kuigi umbes 2/3 okaspuude istandustest maailmas on mõeldud ehituspuiduks (Farjon, 2017).

Suurenemas on surve metsa raie vähendamisele ja looduslike varude taastamisele. Näiteks oli kunagi harilik mänd Suurbritannia põhjaosas domineeriv puuliik, mis kattis umbes 20% Šotimaast (6% Suurbritanniast). Nüüdseks on sellest alles ainult väikene osa (umbes 1% Suurbritanniast) ning nähakse vaeva taasmetsastamisega (McLean, 2019). Samas on Euroopa Liidus olevate metsade pindala viimase 30 aasta jooksul (1990-2020) 10% kasvanud ehk juurdekasv ületab raiet. Euroopa Liidu metsade puiduvarude kasv oli 2019. aastal hinnanguliselt 28,4 miljardit m³. Eesti metsade pindala on kasvanud kolmekümne aasta jooksul natukene üle 10% (Eurostat, 2022).

Peamiselt kasutatakse puidutööstuses männiliste (*Pinaceae*) sugukonda kuuluvaid liike (Farjon, 2017). Võrreldes teiste puuliikidega, kiputakse harilikku mändi kasutama rohkem suuremahuliseks puidutootmiseks Euroopa põhjapoolsetes piirkondades. 2005. aasta Ülemaailmse Metsaressursside hinnangu järgi oli Eestis 128 miljonit m³ (ehk 28% kogumahust) harilikku mändi (McLean, 2019). Männist valmistatud puittooteid kasutatakse ehitustööstuses näiteks uste, akende, mööbli ja isegi muusikariistade (nagu orelipillide ja klaveriklahvide) ja ka paberitööstustes ja pakendite valmistamisel (Farjon, 2017).

Paberi tootmisel on okaspuit (valdavalt kuusk) eelistatud tooraine peamiselt tema 2-6 mm pikkade ja peenikeste ning tugevate kiudude tõttu, enamike lehtpuidu kiudude pikkused on 0,5-1,3 mm vahemikus (Rennel & Dillén, 2001). Nulust (*Abies*) tootetakse kerget, suhteliselt pehmet, kreemjasvalget kuni kahvatupruuni puitu. Kõrgekvaliteedilist nulupuitu saetakse karkassimaterjaliks ning treitakse spooniks ja kasutatakse vineeri valmsitamisel. Kuuskede (*Picea abide*) puit erineb märgatavalt nulu omast ja sellest tulenevalt kasutatakse seda erinevatel, enamasti vähem rafineeritud eesmärkidel. Põhjamaades kasutatakse kuusepalke palkmajade ehitamisel (Farjon, 2017).

1.2. Puidupinna keemiline töötlemine

Üha olulisemaks muutub uute puidu vastupidavust suurendavate tehnoloogiate arendamine termotöötamise protsesside raames keskkonnakaalutlustest tulenevate seaduste tõttu. Seejuures tuleb läheneda ökoloogiliselt ehk pidada silmas metsade ja puidu jätkusuutlikku tarvitamist (Candelier & Divdiakova, 2020).

Puidupinda töödeldakse pinna omaduste parendamiseks, muutes puitu vastupidavamaks ilmastiku vastu ning parandades erinevate pindade omavahelist sidet (Hill, 2006). Lisaks on võimalik keemilise töötlemisega saavutada suurem vastupidavus tule ja mikroorganismide vastu (Rowell, 2021). Puidupinna muutused võivad hõlmata keemilist modifitseerimist, bioloogilist modifitseerimist ensüümide abil või füüsikalisi protsesse nagu plasma modifitseerimine. Enamik seni uuritud meetodeid on hõlmanud peamiselt orgaanilist keemilist reaktsiooni rakuseina polümeeri hüdroksüülrühmadega (Hill, 2006).

Keemiline modifitseerimine on aine reaktsioon puidu keemiliste komponentidega, mille tulemusena moodustuvad kovalentsed sidemed (Sandak, et al., 2019). Keemilise modifitseerimise tulemuseks on uute sidemete moodustumine ehk üksiku keemilise sideme moodustumine OH-rühmaga või ristsidumine kahe või enama OH-rühma vahel (Hill, 2006). Seega on pinna katmise eesmärgiks lisada puitu vett hülgevaid aineid, mis aitaksid kaasa mõõtmete stabiilsusele rakuseinas või tõsta puidu kõvadust, täites ära puidu õõnsad osad nagu näiteks sooned (Rowell, 2021).

Atsetüülimist on kõige põhjalikumalt uuritud ning ühtlasi on see ka puidutööstuses enim kasutatud keemiline töötlusviis (Hill, 2006). Atsetüülimine muudab rakuseina vetthülgavaks, parandab mõõtmete stabiilsust, UV-kindlust ja vähendab pinna erosiooni kuni 50% võrra, mis on oluline puidu kasutamisel fassaadimaterjalina.

Atsetüülitud puidu mehaanilised tugevusomadused ei erine oluliselt töötlemata puidu omast, küll aga on selle vastupidavus oluliselt paranenud (Sandak, et al., 2019). Tänapäeval eelistatud meetod puidu atsetüülimiseks on äädikhappe anhüdridi kasutamine ilma katalüsaatori või kaaslahustita (Rowell, 2013). Kuigi reaktsiooni käigus tekib ka kõrvalprodukt (äädikhape), peatub reaktsioon kuumas anhüdriidiga kokkupuutel (Hill, 2006).

Kasutades erinevaid töötlusmeetodeid puidu peal on võimalik modifitseerimise käigus parandada materjali teatud omadusi, kuid soovitud muutust saab mitmekordistada kahe või enama modifitseerimisprotsessi liitmisel. Sellist lähenemisviisi kutsutakse puidu modifitseerimise „hübriidprotsessiks“ ning on saanud optimaalseks lahenduseks, mida ettevõtted puidu peal sageli rakendavad (Sandak, et al., 2019).

Eduka hübriidmodifikatsiooni näide on atsetüülitud või termiliselt töödeldud puidu pinnakatmine. Eelnevat modifitseeritud ja seejärel hüdrofoobse katte lisamine puidule vähendab oluliselt kattekihi pingeid, vältides kattekihi pragunemist. Tulemusena säilib puidupind pikemat aega, säilitades oma esialgse atraktiivse välimuse. Hübriidmodifikatsiooni eelised eemaldavad varasemalt puitmaterjalide poolt tulenevad disainipiirangud, luues võimaluse uuteks lahenduseks (Sandak, et al., 2019). Näiteks termotöödeldud puidule lisatud lahustipõhised alküünid ja veepõhised akrüülvärvid parandavad toodete lõplikku ilmastikukindlust. Termotöödeldud puit võiks seega sobida hästi kokku keemilise töötlusega (Candelier & Divdiakova, 2020).

1.3. Termotöötlus

Üheks puidu modifitseerimise viisiks on termotöötlus, mis tähendab puidu madalat pürolüüsi temperatuurivahemikus 160-212 °C ning on tõhus viis puidu omaduste parandamiseks (Thermowood®, 2021). Termotöödeldud puitu kasutatakse peamiselt täispuitpõrandate, välivooderduse, terrassilaudade (Candelier & Divdiakova, 2020) ja saunalavade tootmisel.

Soomes on töötatud välja ja kaubamärgina registreeritud ThermoWood® Thermo-D ja Thermo-S termotöötamise meetodid, kus kontrollitakse väga täpsetes ja kindlates tingimustes puidu termotöötamise temperatuuri ja keemiliste reaktsioonide toimimist (Thermowood®, 2021). Puidus olevate polümeeride keemilise koostise muutus saavutatakse kõrgendatud temperatuuridega ning auru ja hapniku kättesaadavuse vähendamisega (hapniku sisaldust õhus vähendatakse puidu põlemise vältimiseks) (Rowell, 2013). Kogu termotöötamise protsess võib aega võtta 24 kuni 72 h, sõltuvalt

puiduliigist, tihedusest ja kindlaks määratud protsessist parameetritest (Thermowood®, 2021)(vt. tabel 1.1.1).

Termiliselt modifitseeritud puidu valmistamise faasid on järgnevad:

Faas 1: Puitu kuivatatakse algselt kuni 24 h, tõstes ahjus kuumust tasahaaval kuni 190 °C või 212 °C-ni, sõltuvalt kavandatavast töötlemise intensiivsusest ja puuliigist. Selles faasis aurub puidurakkudest välja vaba vesi (Thermowood®, 2021), moodustades kuni 83% vähenevast puidukaalust (Rowell, 2013).

Faas 2: Thermo-S klassi puitu kuumutatakse maksimaalselt 190 °C juures kuni 6 h. Thermo-D klassi puidu puhul tõstetakse temperatuur 212 °C-ni ning hoitakse antud kuumused juures samuti vastavalt 6 h (Thermowood®, 2021). Antud faasis toimuvad puidus peamised keemilised reaktsioonid, mis on suuresti seotud hemitselluloosiga, näiteks aurub kõrge temperatuuri tõttu selles faasis puidust välja rakuseinas seotud vesi, mis on seotud glükoosi ja hemitselluloosiga. Karboksüülrühmade lagunemise põhjustab peamiselt hemitselluloosis olevast glükoosist eraldunud ainete lagunemisel vabanev süsinikoksiid. Seega vabaneb antud dekarboksüülimise reaktsiooni käigus metaan ning süsinikdioksiid (Candelier & Divdiakova, 2020). Protsessi käigus moodustunud happed viivad puidu pH madalamale (Rowell, 2013).

Faas 3: Kolmandas faasis hakatakse pihustama kambrisse veeauru, millega suurendatakse temperatuuri langemise käigus puidu niiskussisaldus 4-7%-ni (Thermowood®, 2021), mis on ühtlasi ka termotöödeldud puidu keskmine tasakaaluniiskus. Keemiliste struktuurimuutuste tõttu on vähenenud termotöödeldud puidu pundumisvõime (Sandak, et al., 2019).

Tabel 1.1.1. Puiduliigid ja nende võimalikud termotötluse meetodid (Thermowood®, 2021).

Puuliigid	Tüüp	Kõvadus	Päritolu	Võimalik töötlemise meetod
Mänd (<i>Pinus sylvestris</i>)	Okaspuu	Pehme	Põhja ja balti regioon	Thermo-D, Thermo-S
Kuusk (<i>Picea Abies</i>)	Okaspuu	Pehme	Põhja ja balti regioon	
Radiata mänd (<i>Pinus radiata</i>)	Okaspuu	Pehme	Uus Meremaa, Tšiili	
Kask (<i>Betula</i>)	Lehtpuu	Kõva	Põhja ja balti regioon	
Haab (<i>Populus tremula</i>)	Lehtpuu	Pehme	Põhja ja balti regioon	
Saar (<i>Fraxinus excelsior</i>)	Lehtpuu	Kõva	Euroopa, Põhja Ameerika	
Ayous (<i>Triplochiton scleroxylon</i>)	Lehtpuu	Kõva	Aafrika	
Frake (<i>Terminalia suberba</i>)	Lehtpuu	Kõva	Aafrika	

1.3.1. Termotötluse mõju puidu keemilisele koostisele

Termotötluse protsess hõlmab endas enamasti puidu juhitud lagundamist, mille tulemuseks on peamiselt ekstraktiivainete (rasvad, vaigud, suhkrud ja soolad)

lendumine või polümerisatsioon, hemitsellulooside depolümerisatsioon, tselluloosi kristallilisuse paranemine ja ligniini ristsidumine teiste rakuseinast eralduvate komponentidega (Candelier & Divdiakova, 2020). Täpsemalt hakkab esimesena 120 °C juures kuna ta on vähem orienteeritud struktuuriga (Tumen, et al., 2010), mistõttu on tal parem lahustuvus ning reageerib kergemini veega. Eeter ja süsiniksidemed muutuvad ligniini hüdroolüüsile vastupidavaks, kuid on kergelt oksüdeeritavad (Kranitz, et al., 2015). Termotöötamise käigus hemitselluloos deatsetüülitakse, depolümeriseeritakse ja dehüdreeritakse aldehüüdideks, mille tõttu eralduvad erinevad gaasid nagu metaan ja CO₂ (Sandak, et al., 2019).

Tselluloosi ahelad on termotöötlemisest vähem mõjutatud tänu kristallstruktuuridele, mis on termilisele lagunemisele vastupidavamad (Sandak, et al., 2019). Küll aga hakkab lagunema tselluloosi amorfne osa reaktsioonidest tekkinud sipelg- ja äädikhappe tõttu (Tumen, et al., 2010). Seega üldine kristallilisuse tase suureneb tänu puidu amorfse osa lagunemisele, mistõttu paranevad mõned puidu mehaanilised omadused (Sandak, et al., 2019), kuid konstruktsioonisisese tugevusomadused nõrgenevad. Ligniini pehmeneb termotöötamise käigus ning ristseotakse teiste hemitselluloosist ja tselluloosist eralduvate komponentidega, mille tulemuseks on näiva ligniinisalduse suurenemine (Tumen, et al., 2010).

Ligniini hakkab lagunema 180 °C juures ning tselluloosi kristalne osa alles siis, kui temperatuur ületab 230 °C piiri. Ekstraktiivained hakkavad lenduma ja puidust eralduma juba 120 °C juures (Thermowood®, 2021). Tselluloosi, hemitselluloosi ja ligniini lagunemine muutub järsult intensiivsemaks, kui termotöötamise ajal 200 °C piiri ületada. Muutusi mõjutab ka termotöötamise pikkus ehk mida pikemalt puitu hoida kõrge temperatuuriga ahjus, seda rohkem jõuab keemilisi reaktsioone puidus toimuda (Tumen, et al., 2010).

1.3.2. Puidupinna pH muutused termotöödeldud puidus

Vananemise käigus muutuvad puidus nii keemilised, kui ka füüsilised omadused. Fotodegradatsioonist tulenevalt laguneb ligniin, lühenevad tselluloosiahelad ning väheneb polümerisatsioonaste. Protsessi käigus võib toimuda puidu lõhenemine (Rowell, 2021). Keemiliste ühendite lagunemisel ja uute ühendite tekkimisel kipub vananemise käigus langema pH tase. Seega tekib küsimus, kas pH tase aitab kaasa puidu vananemisele või on reaktsioonist tulenev muutus?

Enamik puiduliike on looduslikult kergelt happelised, jäädes vahemikku pH 4,0-5,5. Parasvõetme erinevate puiduliikide pH väärtused jäävad vahemikku 3,3-6,4 (Geffert,

et al., 2019). Puukoor on ülejäänud puidust madalama pH tasemega, kuna kooses on tavalise puiduga võrreldes suurem anorgaaniliste ainete ja kaltsiumi sisaldus. Puukoore pH jääb tavaliselt 3,4-3,5 piiridesse, see-eest maltspuidul jääb pH 4,4-4,8 vahele (Rowell, 2013). Värvimuutus on vananemisel esimene märk puidu keemilistest muutustest. Puit kaotab seehulgas ka läike ja heleduse (Hon & Feist, 1986).

Happelisust põhjustavad vabad happed ja kergesti eralduvad happelised rühmad (eelkõige äädikhape ja atsetüülrühmad). Lisaks soodustab niiske keskkond ja kõrgem temperatuur puidu happesuse teket (Geffert, et al., 2019), kutsudes puidus esile hüdrofüütilise reaktsiooni, mille hüdrofüüsi astme määrab puidu pH (Kollmann, et al., 1951). Puidu happesust suurendab ekstraktiivainete oksüdatsioon ning puidukomponentide, hemitsellulooside (peamiselt), tselluloosi ja ligniini termofüütiline ja hüdrofüütiline lagunemine (Jirouš-Rajković, 2004). Happesus mõjutab pinnatöötlust, kuna see võib takistada mõningate pinnatöötlusvahendite kleepumist puidu pinnale. Samuti võib puidu pH mõjutada metallist kinnitusdetailide korrosiooni (Thermowood®, 2021).

Männi pinnal mõõdeti keskmiseks pH väärtuseks $4,50 \pm 0,04$, kuusel $4,79 \pm 0,11$ ja tamme lülipuidul 3,46 ning maltspuidul 5,04 (Geffert, et al., 2019). Akkus ja Budakçi tõid välja, et kuumtöötlemine alandab puidu pH väärtust, mille tulemuseks on happelisem struktuur ja selle tulemusena materjali punase värvuse tõus (Akkus & Budakçi, 2020).

(Dzurenda, et al., 2020) katses vähenes 12 h pikkuse termotöötlemise käigus 135 °C juures pöõgi pH tase 5,1-lt 3,3 peale. Korrelatsioon pinna pH ja värvi heleduse vahel tuvastati näiteks nulu, kuid mitte tammepuidu proovide puhul (Jirouš-Rajković, 2004). (Wang, et al., 2011) katsed näitasi, kuidas kõrgema pH tasemega puidus toimuvad suuremad muutused kõrgemal temperatuuri kuid väiksema pH tasemega. ThermoWood® toote pH väärtus on umbes 4, samas vastava standardtoote pH väärtus jääb 4,5-5 vahele (Thermowood®, 2021). Seega termotöötlemine alandab pH taset (tõstab puidu happelisust) kuni teatud piirini ehk kuni suuremad keemilised muutused on toimunud ja happed on vabanenud (Jirouš-Rajković, 2004).

1.3.3. Puidu füüsikaliste omaduste muutus termotöötlemisel

Puidu mehaanilised omadused on tihedalt seotud puidu niiskussisaldusega. Termotöötlemine suurendab puidu survetugevust (Aytin & Cakicer, 2018), kuna maksimaalne seotud veesisaldus ning hügroskoopsus vähenevad (amorfseid osad on lagunenud), tähendades, et maksimaalsed potentsiaalsed sisepinged puidus

vähenevad (Boonstra, 2008). Puidu paindetugevus langeb amorfse osa lagunemise tõttu. Seda näitab ka paindekatsedel määratud elastsusmooduli suurenemine (Sandak, et al., 2019). On olemas erinevaid uurimisandmeid, mis annavad vastuolulist infot puidu kõvaduse muutuse osas. Kui ThermoWood® viitab termotööteldud puidu kõvaduse tõusule (Thermowood®, 2021), siis leidub teadusartikliteid, mis viitavad vastupidisele ehk kõvaduse langusele (Sedlar, et al., 2019). Põhjuseks võib olla puidukomponentide vahelised muutused molekulaarsel tasemel, näiteks ligniini kondensatsioonireaktsioonid ning tselluloosi kristallilisuse suurenemine (Torniainen, et al., 2021). Lisaks väheneb soojusjuhtivus (ehk suureneb soojusisolatsioon) ning suurenevad helisolatsiooni omadused (Sandak, et al., 2019).

Termotööteldud puidus paraneb vastupidavus bioloogilise lagunemise ja ilmastikumõjude vastu ehk suureneb värvuse ja mõõtmete stabiilsus (Torniainen, et al., 2021). Tänu niiskussisalduse vähenemisele ei ole termotööteldud puit atraktiivne seentele ega putukatele. Katsed on näidanud, et lüli- ja maltspuit muutuvad vastupidavamaks lagunemisele (Sandak, et al., 2019).

Üks puidu omadusi, mis termotöötlemise tõttu väheneb on tihedus (Thermowood®, 2021). Peamised puidu tiheduse vähenemise põhjused pärast kuumtöötlemist on puidukomponentide (peamiselt hemitselluloosi) lagunemine kergesti lenduvateks osakesteks, mis töötlemise käigus ära aurustatakse, ekstraktiivainete aurustumine ning madalam tasakaaluniiskuse sisaldus peale töötlust, mis on tingitud hügrooskoopsuse vähenemisest (Boonstra, 2008). Suurem kaalu ja tiheduse langus toimub lehtpuudes, kuna lehtpuudel on suurem hulk erinevaid suhkruid, mis lagunevad termotöötlemise käigus ja lenduvad. Puidu tiheduse langust põhjendab ka rakuseina poorsuse suurenemine suhkrute lagunemise tõttu (Rowell, 2013).

Termotööteldud puit on läbivalt ühevärviline ehk malts- ja lülipuit ei erine, kuid välitingimustes muutub UV-kiirguse tõttu puit ikkagi ajaga halliks/hõbedaseks (Sandak, et al., 2019). (Esteves, et al., 2007) leidsid oma katsete käigus tugeva seose värvi muutuse ning ligniini ja hemitselluloosi lagunemisel termotöötlemisel. Juba 2-4% massi vähenemise puhul oli näha värvimuutust. Puidu värvuse tumenemine on seotud puuliigi, töötlemise temperatuuri ja töötlemisajaga ehk on seos kristallilisuse ja polümerisatsioonistme ning OH-sisalduse vahel. Termotööteldud puidu värvipüsivus on tööstuslikult vanandatud proovil parem, kui ainult termotööteldud puidul. Küll aga tuhmub värv sellest hoolimata, kui termotööteldud puit puutub kokku välitingimustega (Hill, 2006).

Tänu hemitselluloosi lagunemisele ja orgaaniliste ühendite lendumisele väheneb tasakaaluniiskusesisaldus ning suureneb hüdrofoobsus (Candelier & Divdiakova, 2020). See omakorda mõjutab pinna viimistlemise protseduure ja pinnakatte toimivust (Rowell, 2013). Puidu keemilise koostise muutumine pärast termotöötlust võib häirida pinnakattematerjali ja puidupinna vastastikmõju. Ekstraktiivsete ainete eemaldamisel tõuseb nakketugevus (adhesioon) ja märguvus (Ghofrani, et al., 2016). Rajkovići ja Miklečići katses tuli välja, et termotöötlusel temperatuuri tõstes, tõuseb ka pinnamärgamise kontaktnurk ehk suureneb puidupinna hüdrofoobsus. Kontaktnurk veega tõusis termotöödeldud pöögi puhul 55,9° pealt 81,1° peale (Jirouš-Rajković. & Miklečić, 2016).

Varasemad puidurikked (oksakohad ja lõhed) soodustavad termotöötluste ajal uute defektide teket ja vanade suurenemist. Lisakahjustused tekivad parenhüümstruktuuride lagunemise tõttu trahheiidides ja soontes. Termotöötluste tõttu korduva paisumise ja kokku tõmbumisega tekkinud mikrodefektid võivad olla ka lõhe tekke põhjuseks (Altgen, et al., 2015).

1.3.4. Termopuidu keemiline töötlemine

Puidu keemiliseks töötlemiseks on olemas erinevaid lahuseid, millest mõned on efektiivsemad kui teised. Kõige rohkem viiteid leidub vesinikperoksiidiga (H_2O_2) valgendamiseks mõeldud lahustele ning kuigi H_2O_2 on mittesüttiv, on see tugevalt oksüdeeriv aine, mis võib orgaanilise materjaliga kokkupuutel põhjustada isesüttimist (Pubchem, 2022).

1.3.4.1. Pleegitamine naatrium- ja kaaliumhüdroksiidiga

Puidu ühtse värvi saavutamiseks ning värvimuutuse vältimiseks on võimalik puitu kas pleegitada või värvida. Pleegitamine tähendab värvipigmentide eemaldamist puidu struktuurist erinevate pleegituskemikaalide ja -süsteemide abil. Pleegitamisega on võimalik saavutada nii heledam ja ühtlasem kui ka stabiilsem pinnavärvus. Kuigi saadaval on palju pleegitusaineid, siis puidu peal kasutatakse kõige sagedamini naatriumhüdroksiidi ($NaOH$) ja H_2O_2 (Özçifçi & Özbay, 2010).

Akkuş ja Budakçı tegid katsed termotöödeldud puidu peal, kasutades kolme erinevat lahust: S1 ($NaOH + H_2O_2$), S2 ($NaSiO_3$ (naatriumsilikaat) + H_2O_2) ja S3 ($H_2C_2O_4$ (oksaalhape)), mille kontsentratsioonid olid valmistatud 18% juures ja värvuse

muutust testiti ASTM D2244 standardi järgi. Nad soovivad termotöödeldud hariliku männi puidu ja nulu (sarnane kuusele) loomuliku värvuse taastamiseks kasutada S2 lahust. Termotöödeldud tammepuidu loomuliku värvuse taastamiseks soovitatakse kasutada S1 ja S3 lahuseid, kuid halli tooni saavutamiseks tundub lahus S2 kõige sobilikum (Akkus & Budakci, 2020).

Özçifçi ja Özbay katsetasid puidu peal 25% NaOH kontsentratsiooniga vesilahust ning 17,5% H₂O₂ vesilahust. Sarnaselt Akkuşele ja Budakçılı, kanti sama suhtega lahus puidule käsna mööda kiudu, kuid nad kandsid ainult kaks kihti ning ühes suunas. Lahusega kaetud puitu hoiti üks päev toa tingimustes, et suurendada pleegitusaine mõju. Puidupinda neutraliseeriti 15% CH₃COOH lahusega ning seejärel destilleeritud veega. Peale neutraliseerimist kuivatati puitu 20 °C ± 2 °C ja 65% ± 3% suhtelise õhuniiskusega ruumis, et säilitada ühtlane katsekehades niiskussisaldus (Özçifçi & Özbay, 2010).

Kõige suuremad muutused värvuses toimusid hariliku männi pinnal NaOH lahust kasutades. NaOH lahus põhjustas harilikul männil punasevärvuse mõningase vähenemise, samas kui H₂O₂ lahus põhjustas puidu roheka värvuse suurenemise ning punase värvuse suure vähenemise. Olulisi muutusi kollases värvuses ei olnud. Kuna NaOH üksinda kasutamine põhjustab puidumaterjalide tumenemist, siis selle vältimiseks soovitatakse kasutada NaOH ja H₂O₂ ühises lahuses (Özçifçi & Özbay, 2010).

Kaaliumhüdroksiidi (KOH) kasutatakse toidus pH tõstmiseks ning stabiliseerimiseks ja paksendava aina, seepides, elektrolüüdina leelispatareides ning värvi- ja lakieemaldajates (PubChem, 2022). Kuna NaOH kasutatakse puidupinna pleegitamiseks ning KOH kasutatakse samuti värvi- ja lakieemaldajates, siis kokkuleppel Thermory AS-iga otsustati katsetada pleegitamiseks ka kaaliumhüdroksiidi, et võrrelda kahe erineva hüdroksiidi toimet puidupinnal. Kasutati sama katsemetoodikat, mis NaOH puhul.

1.3.4.2. Töötlemine raudsulfaadiga

Hoonete puitfassaadide kiireks ja ühtlaseks kunstlikuks vanandamiseks saab puitu töödelda ka raud(II)sulfaadiga (populaarne Skandinaavias), mis reageerib puidus olevate fenoolsete ekstraktiivainetega (Hundhausen, et al., 2020).

U.Hundhausen, C.Mai, M.Slabohm, F.Gschweidl ja R.Schwarzenbrunneri katsetest tuli välja, et raudsulfaadiga kunstlik vanandamine ei vaja erinevalt looduslikust

vananemisest sademetega kastmist ehk vihmavett. Raudsulfaat hakkab puiduga reageerima ilma esialgsete puiduekstraktiivaineteta ja reaktsioon kulgeb aeglaselt. Päikesevalguse eest kaitstud proovid muutsid oma värvi ainult vähesel määral, mis viitab sellele, et fotolüüsi teel ligniini eetersidemetest tekkinud fenoksüül- ja ketüülradikaalid oksüdeeruvad raud (II) -> raud (III) (Hundhausen, et al., 2020) sulfaadi toimetel.

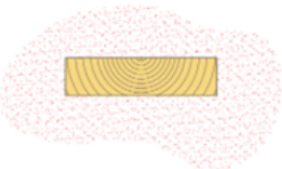
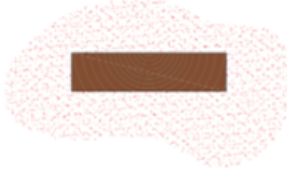
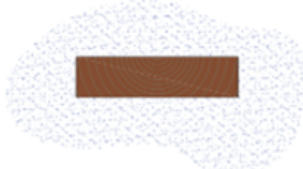
Puiduvärvus püsis stabiilsena esimese aasta jooksul, teise aasta jooksul muutus tumehalliks. Nende uuringu praktiline tähendus seisnes selles, et tulemused selgitavad raud(II)sulfaadiga töödeldud fassaadide värvierinevusi, mis on osaliselt vihmavee eest kaitstud näiteks katuse räästa all. See on tingitud kaitsest päikeseekiirguse, mitte sademete eest, nagu on teada loomuliku halliks muutumise kohta (Hundhausen, et al., 2020).

2. KATSELINE OSA

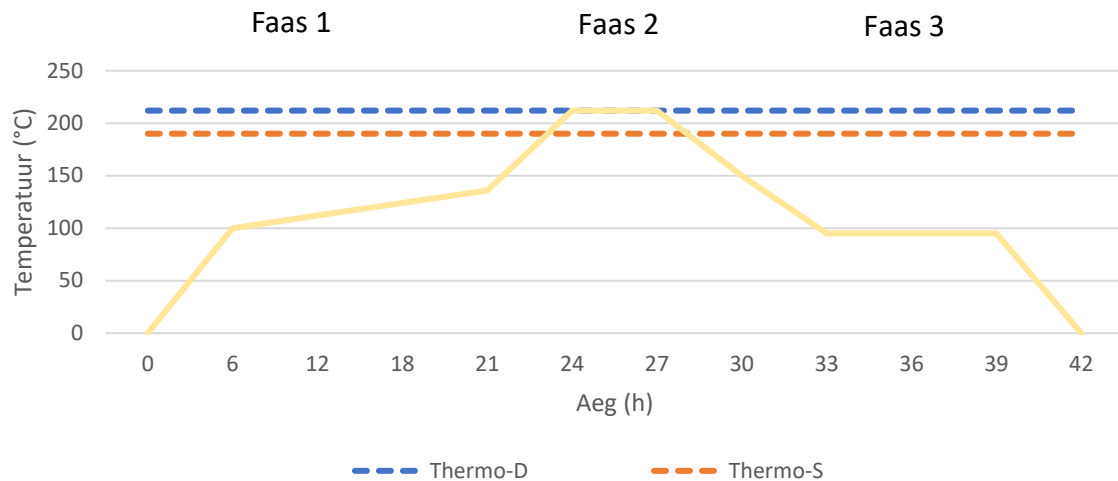
2.1. Katsekehad ja meetodid

2.1.1. Katsekehad

Termotöödeldud puidupinna hallika tooni saavutamise katsetuseks keemilise töötlemise teel valiti välja termotöödeldud mänd ja kuusk, mille mõlema päritolu oli Soomest. Enne keemilist töötlemist hoiti termotöödeldud laudu eemal välitingimustest kinnises kilepakendis ja laohoones. Lauad olid järgatud B-sorti materjalist ning täiendavaid töötusi ei tehtud. Mõlemat puuliiki oli eelnevalt termotöödeldud termokambris 42 h, kus kõrgeimaks temperatuuriks oli 212 °C (3 h). Täpsemalt modifitseeriti puitu ThermoWood® poolt välja töötatud Thermo-D meetodi järgi (vt. joonis 2.1 ja joonis 2.2).

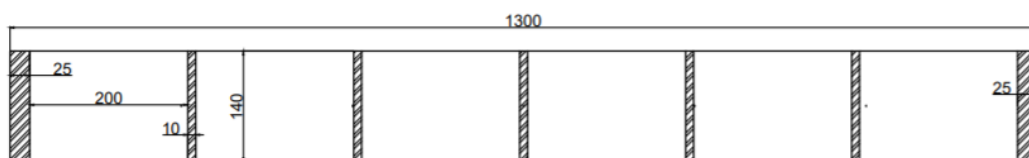
Faas 1	Faas 2	Faas 3
Kõrgel temperatuuril kuivatamine 100 - 212°C	Termiline töötlemine 212°C	konditsioneerimine/jahutamine
Niiskustase 20% -> 0%	Niiskustase 0%	Niiskustase 4% -> 7%
		
Vesi eemaldatakse puidust, hapnik eemaldatakse puidu põlemise vältimiseks	Ekstraktiivained eemaldatakse puidust, toimuvad keemilised reaktsioonid	Niiskustaset tõstetakse veeauru abil, võidatakse puidu põlema minekut

Joonis 2.1. ThermoWood® protsess okaspuidule, erinevate faaside selgitused. Thermo-D töötlus (Thermowood®, 2021).



Joonis 2.2. ThermoWood® protsess okaspuidule, temperatuuri muutused termokambris vastavalt faasile ja ajale (Thermowood®, 2021).

Mõlemast liigist võeti kasutusele kolm lauda (lisaks oli kolm lauda mõlemast puiduliigist varuks). Laudade algseks pikkuseks oli 1,3 m (1300 mm x 140 mm x 20 mm), need saeti 200 mm pikkusteks katsekehadeks. Seega saeti igast lauast kuus katsekeha, millest esimene oli kontrollnäidis, teine oli kontrollnäidis UV-kambris, kolmas katsekeha oli varuks ning ülejäänud lauast lõigatud katsekehad töödeldi erinevate keemiliste lahustega (vt. joonis 2.3). Lõplikult kanti iga lahust mõlemast puuliigist kolme katsekeha peale. Pärast saagimist nummerdati ja tehti kindlaks värvuse mõõtmiskohad katsekehadel (vt. tabel 2.1 ja joonis 2.4).



Joonis 2.3. Termotöödeldud laua lõikamine katsekehadeks.

Tabel 2.1. Katsekehade nummerdamine (näide: P.A.1, P.A.2 jne).

TÄHTEDE TÄHENDUS	
P = MÄND	A = Laud 1
S = KUUSK	B = Laud 2
	C = Laud 3
NUMMERDUSE TÄHENDUSED	
1 = KONTROLL NÄIDIS	
2 = KONTROLL NÄIDIS KAMBRIS	
3 = NaOH + H ₂ O	
4 = RAUDSULFAAT	
5 = KOH + H ₂ O	



Joonis 2.4. Vasakul lõikamata kuuse lauad, paremal valmis saetud ning nummerdatud kuuse katsekehad.

2.1.2. Meetodid

2.1.2.1. Puidupinna keemiline töötlemine naatriumhüdroksiidi vesilahusega

Kuna H_2O_2 on ebastabiilne ja agressiivsete omadustega aine, siis otsustati selle bakalaureusetöö raames asendada puidu keemiliseks töötlemiseks vesiniperoksiid veega. Lisaks on vesilahus ettevõttele odavam ning keskkonnasõbralikum lahendus. NaOH vesilahus valmistati 18% kontsentratsiooniga destilleeritud vees (vt. valem 2.1), põhinedes kirjanduse metoodikale (Akkus & Budakci, 2020).

$$C\% = \frac{m(\text{aine})}{m(\text{lahus})} \times 100\% \quad (2.1)$$

kus $C\%$ on massiprotsent,

$m(\text{aine})$ on aine mass, g,

$m(\text{lahus})$ on kogu lahuse mass, g.

Kui lahus oli valmis, kanti lahusekihte puidupinnale švammiga kolm korda, kõigepealt paralleelselt, siis risti ning taaskord paralleelselt puidukiududega, et saavutada lahuse ühtlane jaotus pinnal. Oluline oli kanda lahuse kihid puidupinnale 3-minutiliste

intervallidega suurema mõju saavutamiseks eelnevalt peale kantud kihi poolt (Akkus & Budakci, 2020). Katsekeha pinnale mineva lahuse koguse arvutamiseks võeti aluseks 100 ± 10 ml lahust ühe ruutmeetri kohta, kasutades esialgse kirjanduse välja töötatud metoodikat (Özçifçi & Özbay, 2010).

Selleks, et suurendada kemikaalide läbitungimist puitu, lasti puidul kuivada kuivatis 48 h reguleeritud temperatuuril $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja 50% suhtelise õhuniiskuse juures. Seejärel puidupind neutraliseeriti destilleeritud veega ning katsekehade pinnad lihviti õrnalt liivapaberiga, kuna puidupinnale tekkisid aja möödudes soolakristallid.

2.1.2.2. Puidupinna keemiline töötlemine kaaliumhüdroksiidi vesilahusega

Keemiliseks töötlemiseks kasutati 18% kontsentratsiooniga KOH vesilahust. Lahusekihte kanti puidule, kasutades sama metoodikat, mis oli kirjeldatud Peatükis 2.1.2.1. Kihtide peale kandmisel tuli jälgida, et lahus jaotuks pinnale ühtlaselt ainult ettemääratud suunas puidukiuga (sama kehtis ka teiste lahuste puhul). Pärast lahuse pealekandmist viidi katsekehad kuivatuskambrisse 48 tunniks kuivama. Neutraliseerimine ega lihvimine polnud KOH vesilahuse puhul vajalik.

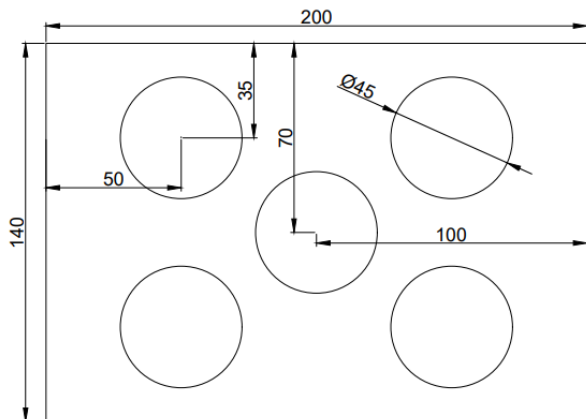
2.1.2.3. Puidupinna keemiline töötlemine raudsulfaadi vesilahusega

4% raud(II)sulfaadi vesilahust valmistati destilleeritud vees, põhinedes kirjanduse meetodile (Hundhausen, et al., 2020). Lahust kanti katsekehadele samuti švammiga ning pandi kuivama 48 tunniks temperatuuril $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ning 50% suhtelise õhuniiskuse juures, et säilitada ühtlane niiskussisaldus puidus. Kasutatud metoodika järgi ei olnud neutraliseerimise protsess vajalik.

Keskmine raud(II)sulfaadi vesilahuse kulunormiks oli 123 g/m^2 (Hundhausen, et al., 2020), mille järgi arvutati vastav kogus ühe katsekeha kohta. Antud bakalaureusetöö raames arvutati lahuse kogus proportsionaalselt kulunormist (100 g lahuse kohta).

2.1.2.4. Värvuse mõõtmine

Puidu värvimuutust mõõdeti kolorimeetriga NR60CP. Mõõtepunktid olid määratud katsekehal viite punkti, neli punkti mõõdeti servadest 50 mm ja 35 mm kauguselt ning üks mõõtepunkt oli määratud katsekeha keskele (vt. joonis 2.5).



Joonis 2.5. Viis katsekeha värvuse ($L^*a^*b^*$) mõõtmise positsiooni tähistatud ringidega.

Mõõtmised tehti $L^*a^*b^*$ koordinaatides (kehtestatud Commission Internationale de l'Enluminure ehk CIE poolt), kus L^* määrab heleduse, a^* määrab kromaatilised koordinaadid ehk värvuse parameetrid rohelisel-punasel teljel ja b^* kromaatilised koordinaadid sinisel-kollasel värviteljel (Brischke, et al., 2014)(vt. joonis 2.6). Heleduse parameeter (L^*) püsib välitingimustes kõige stabiilsemana, ülejäänud värvuse parameetreid (a^* ja b^*) tuleks suurema kõikumise tõttu kasutada ainult tugiparameetritena (P.Torniainen, et al., 2021). Mõõtmised teostati enne kemikaalide peale kandmist, peale kemikaalide kuivamist katsekeha pinnal ning seejärel UV-kambris jöudes 1 h, 24 h, 168 h ja 336 h järel.

Värvuse koguväärtuse muutuse ΔE saamiseks tuleb algsed tulemused arvutada maha (L_1 , a_1 ja b_1) uutest tulemustest (L_2 , a_2 ja b_2) (Dzurenda, et al., 2020)(vt. valem 2.2). Koguväärtuse muutuse arvutamisel saadi teada, kui suur muutus toimub värvuse puidupinnal kahe nädala jooksul.

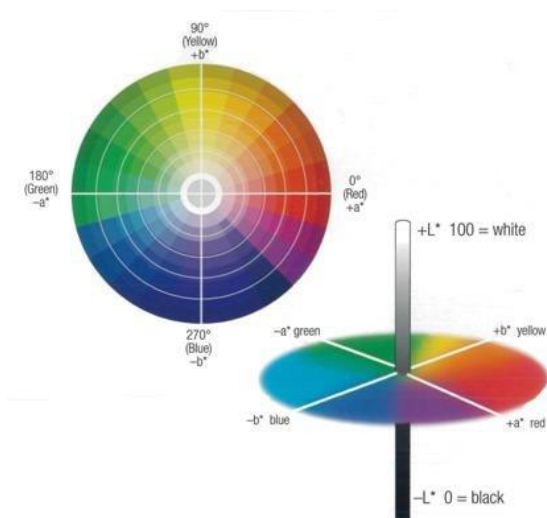
$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (2.2)$$

Kus ΔE = Värvuse koguväärtuse muutus,

L^* = heledus,

a^* = punase-rohelise telje kromaatiline koordinaat,

b^* = kollase-sinise telje kromaatiline koordinaat.



Joonis 2.6. CIELAB värviruum, võetud (Cubillas & Japitana, 2016).

2.1.2.5. pH mõõtmine

Puidupinna pH mõõdeti toatemperatuuri ning 36% õhuniiskuse juures, kasutades Mettler Toledo SevenCompact pH mõõtmisseadet. Stabiilse niiskuse saavutamiseks kasutati ruumis kahte tavapärast niisutamisseadet. Pinna pH-d mõõdeti kasutades laboris välja töötatud metoodikat ehk pH mõõtmine toimus puidupinnal lameelektroodiga, kus mõõtmist teostati ilma vee lisamiseta pinnale, niisutades ainult elektroodi vahetult enne mõõtmist.

2.1.2.6. UV-kiirguse mõju

Selleks, et uurida UV-kiirguse mõju puidupinnale, kasutati UV-kiirguse kinnist kambrit. Kuue kambris oleva elavhõbedalambi (PHILIPS TL-D 36W BLB 1SL/25) UV-kiirguse osa oli 350 nm. Katsekehad paigaldati kambrisse ning analüüsiti UV-kiirguse mõju katsekehade pinnale 1 h, 24 h, 168 h ja 336 h jooksul. Uuritava mõju perioodide vältel mõõdeti värvimuutust, kaalu, et hinnata niiskuse muutust ning pH-d.

3. TULEMUSED JA ANALÜÜS

Katsetuste eesmärgiks oli kiirendada termotöödeldud puidu vananemise protsessi keemilise töötlemisega hallika puidutooni saavutamiseks. Sellest lähtuvalt oli ülesanneteks valmistada ette sobivad lahused ning kanda need katsekehadele. Kui lahus oli puidupinnal ära kuivanud, tuli katsekehad panna UV-kambrisse ja mõõta nii värvi kui ka pH muutusi. Lisaks kontrolliti ka massi ja niiskuse muutust, et teha kindlaks lahuse imbumine katsekehadesse ning stabiilne niiskustase puidus kuivatamisel. Katsetes kasutati termotöödeldud kuuse ja männi pinnal NaOH + H₂O, FeSO₄ + H₂O ja KOH + H₂O lahuseid. Lisaks pandi ka lahusega katsekehad tulemuste võrdlemiseks UV-kambrisse.

3.1. Keemilise töötlemise mõju puidupinna värvusele

Kõigepealt mõõdeti katsekehade värvuse parameetrid enne kogu töötlust (vt. tabel 3.1). Seejärel hinnati keemilise töötlemise mõju visuaalselt ning peale mida mõõdeti taaskord pinna värvust (vt. tabel 3.2). Esialgse visuaalse hinnangu järgi analüüsiti võimalust ja sobilikust kasutada valitud keemilisi reaktiive.

Tabel 3.1. Kindlale lahusele määratud katsekehade värvuse parameetrid enne keemilist töötlust.

Lahus	Heledus (L*)		Punase-rohelise telje värvuse parameeter (a*)		Kollase-sinise telje värvuse parameeter (b*)	
	Keskmine	SD	Keskmine	SD	Keskmine	SD
Termotöödeldud mänd						
NaOH	48,34	±0,88	15,36	±1,22	26,50	±2,24
FeSO₄	47,54	±3,26	15,26	±1,00	26,24	±2,12
KOH	48,00	±1,97	14,79	±1,05	25,41	±1,72
Termotöödeldud kuusk						
NaOH	54,00	±3,87	15,09	±1,04	28,79	±2,24
FeSO₄	56,67	±2,11	14,38	±0,54	27,19	±1,06
KOH	56,04	±1,41	15,05	±0,57	29,08	±1,08

*SD ehk standardhälve.

Tabel 3.2. Katsekehade värvuse koguväärtuse muutus peale keemilist töötlust.

Lahus	Heledus (L*)		Punase-rohelise telje värvuse parameeter (a*)		Kollase-sinise telje värvuse parameeter (b*)		Värvuse koguväärtuse muutus (ΔE)	
	Keskmine	SD	Keskmine	SD	Keskmine	SD	Keskmine	SD
Termotöödeldud mänd								
NaOH	42,02	±2,71	5,85	±0,66	12,28	±1,43	18,48	±1,90
FeSO₄	33,41	±2,92	11,31	±0,65	20,63	±1,90	15,98	±4,24
KOH	27,30	±1,20	7,83	±0,58	12,06	±0,99	25,66	±0,81
Termotöödeldud kuusk								
NaOH	49,67	±2,25	5,23	±0,68	13,86	±1,72	18,68	±1,32
FeSO₄	39,72	±3,38	10,77	±0,73	21,51	±1,42	18,25	±3,09
KOH	32,14	±1,27	7,92	±0,24	18,21	±1,06	27,23	±0,70

NaOH + H₂O

NaOH vesilahuse kasutamine erines teistest pindade neutraliseerimise vajaduse tõttu, kuna lahuse peale kandmisel tekkis pinnale soolakiht (vt. joonis 3.1). Põhjuseks võis olla kas lahuse kehv imbumine puidupinda või puudus puidus piisavalt vabu orgaanilisi ühendeid uute sidemete tekkimiseks. Liigne NaOH oli destilleeritud veega kergesti välja pestav, kuid seda tuli korduvalt teha (vt. joonis 3.1). Neutraliseerimise vajadusest oli kirjeldatud ka sama töötlusmetoodikat kasutavates (Akkus & Budakci, 2020) ja (Özçifçi & Özbay, 2010) teadusartiklites.



Joonis 3.1. Vasakul NaOH lahusega kaetud katsekehadele tekkinud ja maha pesemist vajav soolakiht, paremal neutraliseeritud katsekehad (katsekehadele tekkis rõn soolakiht uuesti tagasi ning tuli taas neutraliseerida).

Vaatlusel oli näha, et NaOH katsekehade pindade kollakas ja punakas värvus on kergelt hajunud. Männi katsekehadel oli muutust kergem silmaga tähele panna, kuna töödeldud pinnad muutusid peale lahuse kasutamist tumedamaks ning ühtlasi vähenesid ka kollakas ja punakas toon. Sellist muutust kinnitavad ka publitseeritud uurimistulemused (Özçifçi & Özbay, 2010) ning NaOH katsekehadelt kolorimeetriga mõõdetud tulemused, kust on näha, et mõlemal puiduliigil toimusid suuremad muutused a^* ja b^* parameetrite väärtuses (mis olid ühtlasi ka suurimad a^* ja b^* muutused erinevate lahustega kaetud katsekehade lõikes peale keemilist töötlust). Muutuste tulemused on näidatud joonisel 3.2.

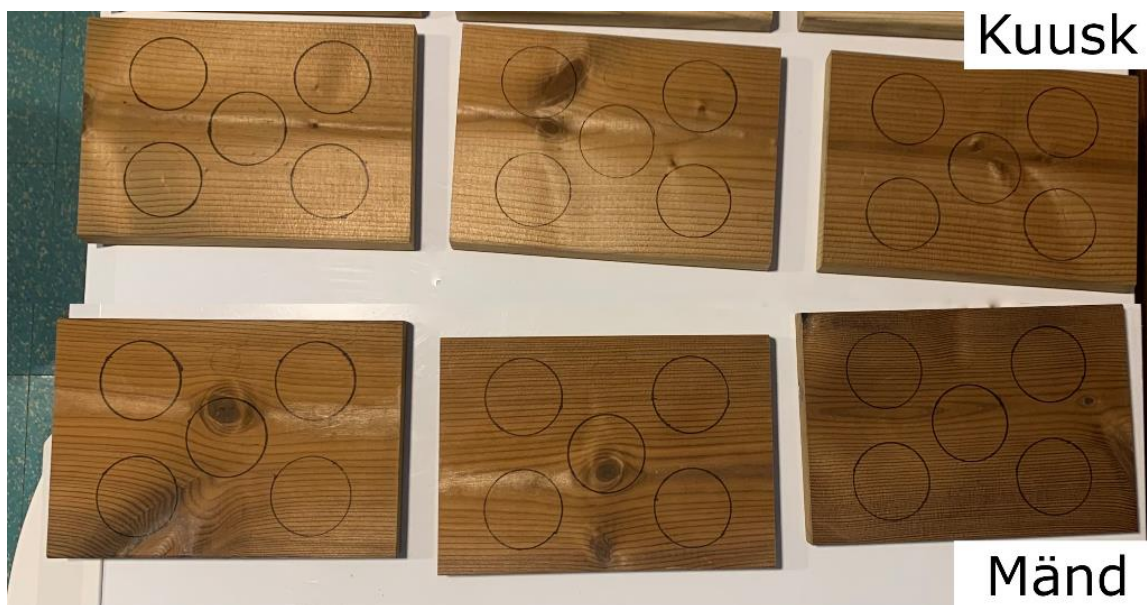
Männi a^* langes 15,36 pealt 5,85-le, mis tähendab, et vähenes punakas toon ning rohekas toon kerkis rohkem esile. Okaspuu puidupinna välimuse rohekamaks muutumist tuuakse NaOH puhul välja ka uuritud kirjanduses (Akkus & Budakci, 2020). Männi b^* parameeter tegi samuti suurema languse, vähenedes 26,50 pealt 12,28-le, mis põhjendab kollaka värvuse pleekumist. Kuuse parameetrid a^* ja b^* langesid sarnaselt männile 15,09 $\rightarrow$ 5,23 ning 28,79 $\rightarrow$ 13,86 vastavalt (vt. tabel 3.1 ja 3.2). Kuigi soolakihi eemaldamisel oli näha tumedamat puidupinda, muutus mõlema puuliigi heleduse parameeter L^* ainult vähesel määral, mis oli tõenäoliselt põhjustatud pärast pinna neutraliseerimist pinnale tagasi tekkinud uuest soolakihist. NaOH vesilahuse poolt põhjustatud puidupinna tumenemist kinnitab ka kirjandusanalüüsi tulemus, kus soovitatakse tumenemise vältimiseks kasutada NaOH ja H_2O_2 ühises lahuses (Özçifçi & Özbay, 2010). Seetõttu oli tõenäoliselt ka värvuse koguväärtuse muutus ΔE mõjutatud vähesemal määral ehk kokku oli kuuse $\Delta E_{NaOHkuusk}=18,68$ ja männi $\Delta E_{NaOHmänd}=18,48$.



Joonis 3.2. Katsekehad peale NaOH lahusega keemilist töötlust ja kuivatust.

FeSO₄ + H₂O

Raudsulfaadi vesilahuse mõju tulemused on esitatud joonisel 3.3. Keemilise töötluste protsessis toimus kõige vähem värvuse muutusi FeSO₄ katsekehadega (kuigi nii kuuse kui ka männi ΔE sarnanesid NaOH ΔE tulemustele), värvuse koguväärtuse muutus $\Delta E_{\text{FeSO}_4\text{kuusk}} = 18,25$ ja $\Delta E_{\text{FeSO}_4\text{mänd}} = 15,98$. Kui NaOH ja KOH katsekehade puhul oli peale keemilist töötlust koheselt märgata puidupindadel hallikamat värvitooni, siis FeSO₄ katsekehad muutusid peamiselt ainult tumedamaks ning pruunikamaks. Sarnaselt kirjandusele (U. Hundhausen, C. Mai, M. Slabohm, F. Gschweidl, R. Schwarzenbrunner, 2020), tumenesid peale keemilist töötlust peamiselt FeSO₄ katsekehade oksakohad. Raudsulfaadi katsekehade L* parameeter läbis suurima languse, männil 47,54 pealt 33,41-le ning kuusel 56,67-lt 39,72-le. Väiksemat värvusemuutust kinnitavad ka tugiparameetrid a* ja b* (vt. tabel 3.2). Väikeste tugiparameetrite muutuste ja tumedama tooni ilmumist võib seletada ka raudsulfaadi enda tooniga, mis võis tugevdada töödeldud puidupinna värvust.



Joonis 3.3. Katsekehad peale FeSO₄ lahusega keemilist töötlust ja kuivatust.

KOH + H₂O

Kõige suurem värvuse kogumuutus toimus kasutades katsekehadel kaaliumhüdroksiidi vesilahust, $\Delta E_{\text{KOHkuusk}} = 27,23$ ja $\Delta E_{\text{KOHmänd}} = 25,66$. Katsekeha pinnad pleekusid juba enne UV-kambri kasutust ning pinnale ei tekkinud ülevõlliiselt soolakihti. Küll aga olid oksakohad pleekumise asemel märgatavalt tumedamaks muutunud. Käesoleva bakalaureusetöö tulemused on esitatud joonisel 3.4.

Mõlema puiduliigi KOH lahusega kaetud katsekehade a^* parameetri väärtuse langus sarnanes NaOH lahusega katsekehadele. Sama saab öelda ka KOH männi ja NaOH männi b^* parameetri kohta, kus $b^*_{\text{KOHmänd}} = 12,06$. KOH kuuse b^* langus oli KOH männi katsekehade omast keskmiselt 6,15 punkti võrra väiksem (vt. tabel 3.2). Ka vaatluse teel on märgata kuuse kehade pindadel kollaka tooni pleekumist (vt. joonis 3.4), mis omakorda kinnitab suurema b^* parameetri tulemuse õigsust. Heleduse langus oli märgatav, kuuse heledus langes 56,04 pealt 32,14-le ning männil 48,00 pealt 27,30-le.



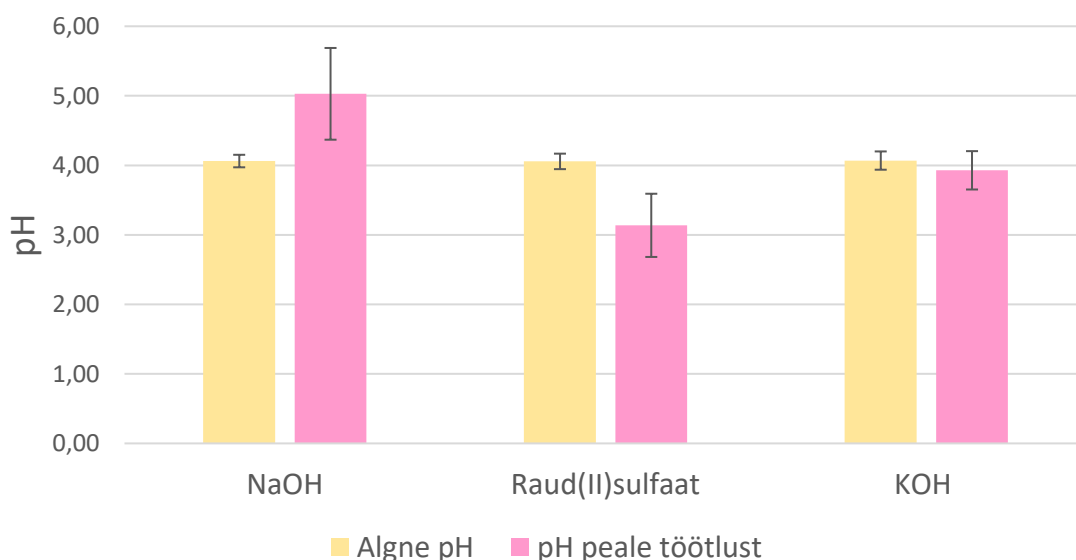
Joonis 3.4. Katsekehad peale NaOH lahusega keemilist töötlust ja kuivatust.

3.2. Keemilise töötlemise mõju puidupinna pH-le

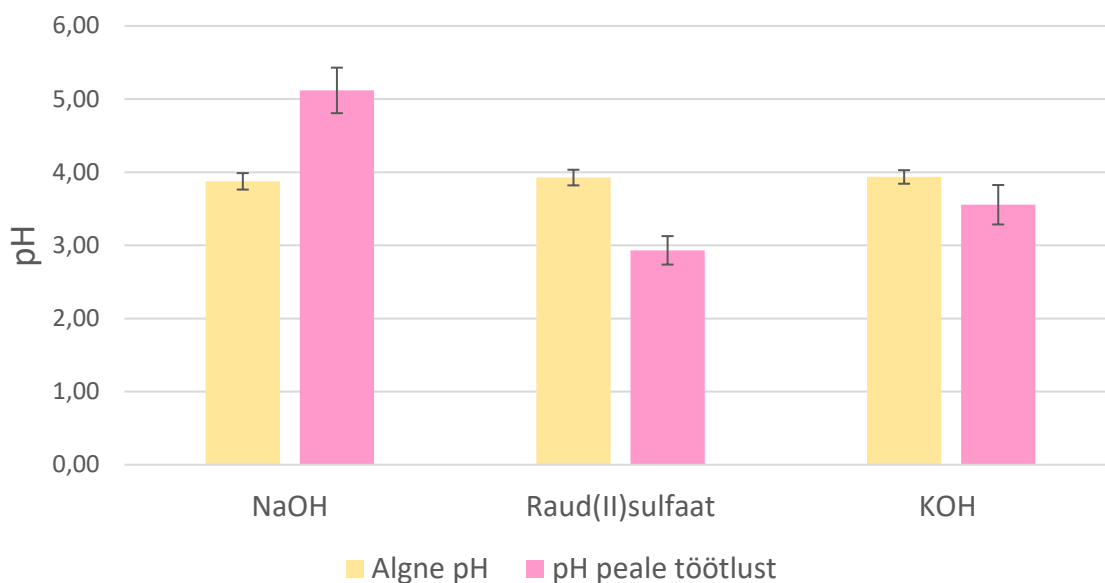
Puidupinna pH mõõtmine teostati lahuste mõju hindamiseks pH-le. Ettevõtte perspektiivist on oluline, et lõpptoote pH jääks sarnasele tasemele, mis keemiliselt töötlemata toode. Seda selleks, et lõpptoode oleks kasutuskõlblik ning ei kahjustaks inimesi ega ümbritsevat loodust. Kõikidest lahustest tekkinud pH muutused olid väikesed ega tekitanud suuri muutusi.

Peatükis 1.3.2. oli mainitud, et termotöötlus alandab puidu pH väärtust, mille tulemuseks on happelisem struktuur ja selle tulemusena materjali punase värvuse tõus (Akkus & Budakci, 2020). Seda kinnitasid ka antud bakalaureusetöös kasutatud termotöödeldud männi ja kuuse laudadelt mõõdetud pH väärtused, kus algsete männi katsekehade keskmine pH väärtus oli $4,06 \pm 0,09$ ning kuuse katsekehade keskmine pH $3,91 \pm 0,11$ (vt. joonised 3.5 ja 3.6). Töötlemata männi keskmine pH on $4,50 \pm 0,04$ ja kuusel $4,79 \pm 0,11$ (Geffert, et al., 2019).

Antud töös kasutatud lahustel oli puidupinna pH-le erinev mõju, kuid sarnane puuliikide kaupa. Lahuste pH-d olid järgnevad: NaOH + H₂O pH oli 13.98, FeSO₄ + H₂O pH oli 2.01 ning KOH + H₂O pH oli 13.87. NaOH lahus tõstis männi pH $5,03 \pm 0,66$ ja kuuse pH $5,12 \pm 0,31$ -ni. Raud(II)sulfaat aga langetas nii männi kui ka kuuse pH-d, peale töötlust oli männi pH $3,14 \pm 0,45$ ja kuuse pH $2,93 \pm 0,19$. Kõige väiksem muutus toimus KOH lahusega kaetud katsekehade pindadel, kus uueks männi puidupinna pH-ks $3,93 \pm 0,28$ mõõdeti ning kuuse pH-ks $3,56 \pm 0,27$. Tulemused on esitatud joonistel 3.5 ja 3.6.



Joonis 3.5. Termotöödeldud **männi** puidupinna pH muutus peale UV-kambrit ja keemilist töötlust.



Joonis 3.6. Termotöödeldud **kuuse** puidupinna pH muutus peale UV-kambrit ja keemilist töötlust.

3.3. Niiskuse muutus

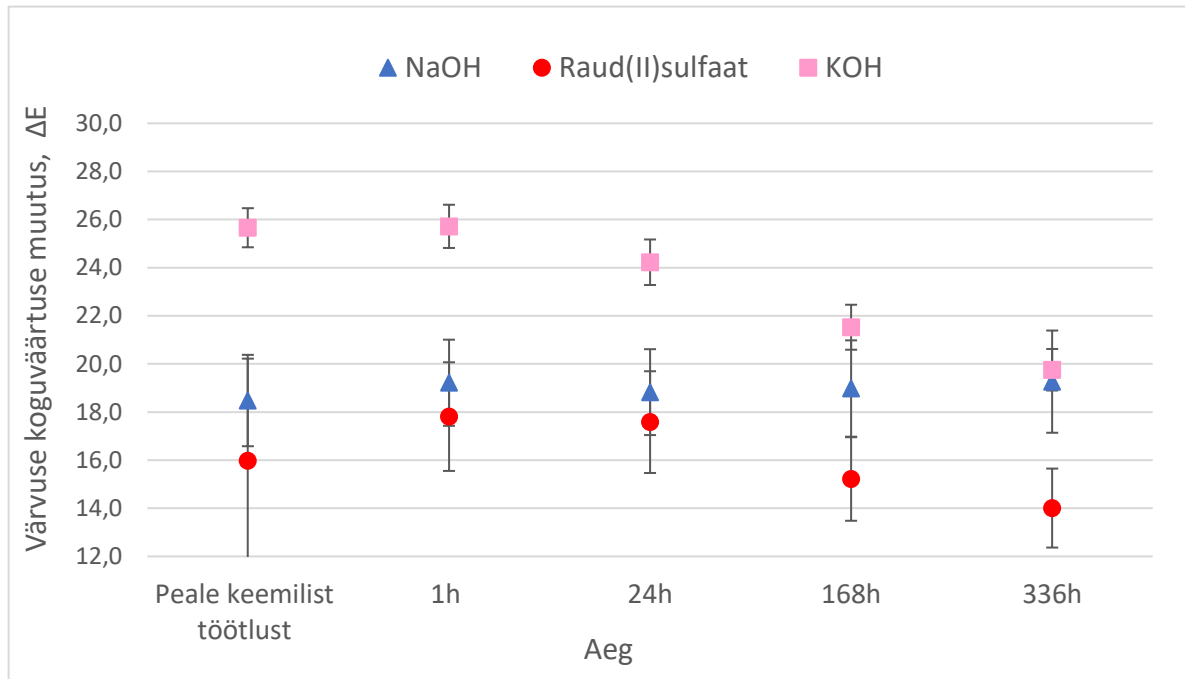
Niiskussisalduse muutuse kontrollimiseks mõõdeti ka puidu niiskust kasutades niiskumõõtja GANN Compact. Erilisi muutusi niiskusemõõtmisel ei tuvastatud, kuna termotöödeldud puidu keskmine tasakaaluniiskus jääb 4-7% juurde ning nii jäi ka antud katsetes, mis omakorda näitas rakendatud meetodikate efektiivsust, mis ei mõjutanud töödeldava puidu niiskust.

3.4. UV-kiirguse mõju puidupinna värvusele

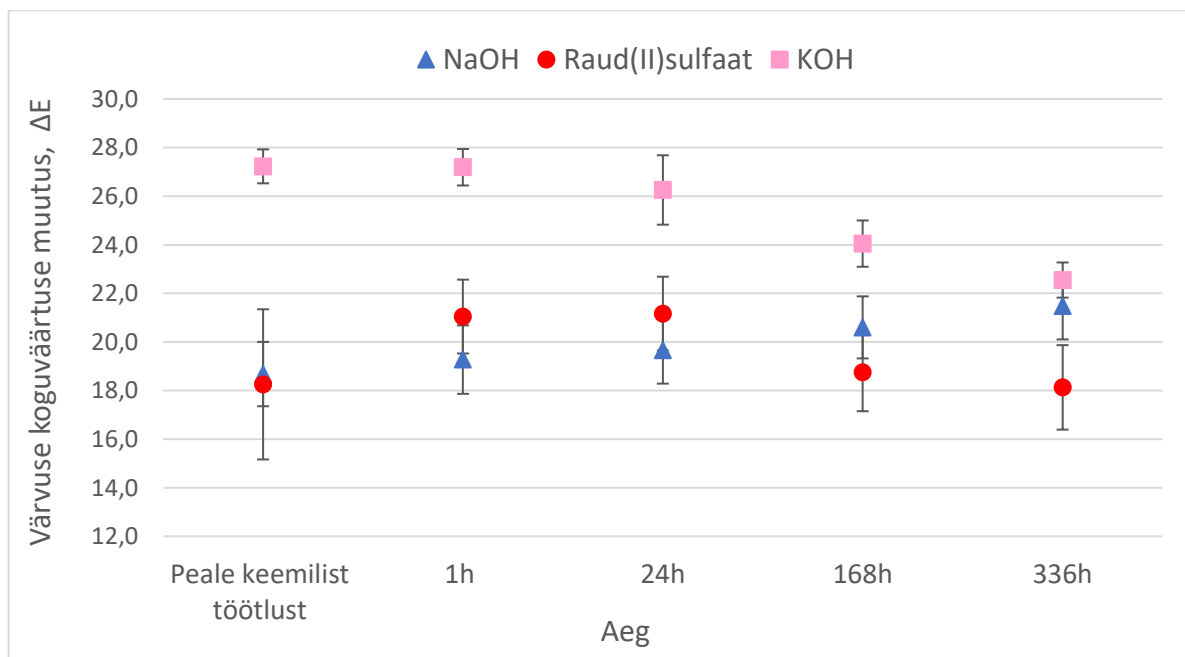
Pärast katsekehade pindade keemilist töötlust pandi katsekehad kaheks nädalaks UV-kambrisse, et näha millised värvuse muutused toimuvad lahusega kaetud puidupinnal UV-valgusega kokkupuutel. Kui keemilise töötamise mõju puidupinnale oli silmaga nähtav, siis UV-kambrist tulenevaid muutusi silmaga ei eristanud ning tuli lähtuda kolorimeetriga mõõdetud tulemustest.

Peamiseks tähelepanekuks oli igale lahusele omane ΔE trendijoon. Tulemused on näidatud joonistel 3.7 ja 3.8. NaOH männi ΔE jäi kogu protsessi vältel 18-20 vahele, kuusel 18-22 vahele. Raud(II)sulfaadi ΔE liikus mõlema puuliigi puhul kuni 24 h jooksul tõusvas joones, peale mida hakkas ΔE langema, männi ΔE tõusis 18-ne pealt 22-ni ning seejärel langes tagasi 18-le. Raud(II)sulfaadi ΔE langes kahe nädala jooksul

UV-kambris 14-le. KOH lahusega kaetud pindadel hakkas ΔE UV-kambris langema, jättes mulje, et muutus pöördus justkui tagasi.



Joonis 3.7. Lõplik **männi** katsekehade värvuse koguväärtuse muutus peale keemilist ja UV-töötlust.



Joonis 3.8. Lõplik **kuuse** katsekehade värvuse koguväärtuse muutus peale keemilist ja UV-töötlust.

NaOH + H₂O

NaOH lahus erines teistest lahustest oma a^* ja b^* parameetri muutuse tõttu. Esimese h jooksul langesid kõik parameetrid ühtlaselt, kuid möötes värvust 24 h hiljem hakkas heledus ajas tõusma. Parameetrid a^* ja b^* jätkasid langusega, mistõttu oli graafikutelt näha ka üldist ΔE tõusu ehk värvuse koguväärtuse muutust (vt. joonis 3.7 ja 3.8). Lõplikud NaOH lahuse katsete tulemused on joonisel 3.9.

Lõplikuks värvuse koguväärtuse muutuseks oli $\Delta E_{\text{NaOHmänd}}=19,26$ ja $\Delta E_{\text{NaOHkuusk}}=21,47$. Kõige suurema muutuse läbisidki a^* ja b^* parameeter, lõplik keskmine $a^*_{\text{NaOHmänd}}=4,37$ ja $a^*_{\text{NaOHkuusk}}=3,53$, lõplik b^* oli nii männi kui ka kuuse puhul täpselt sama ehk 10,99. Heleduse muutus oli peale UV-valgusega kokkupuudet väga tagasihoidlik, männi heledus langes kokkuvõttes 48,34 pealt 46,63-le ning kuusel 54,00 pealt 53,12-le (vt. tabel 3.3). ΔE tõusev trendijoon ning tulemused kinnitavad, et mida pikemalt puidupind UV-valgusega kokku puutub, seda heledamaks puit läheb. NaOH puhul tuleb meeles pidada ka pinnale tekkinud soolakihti, mis võis mõjutada puidupinnal toimuvaid muutusi pikemalt ning ühtlasi ka kolorimeetriga mõõtetulemusi.



Joonis 3.9. NaOH lahusega kaetud katsekehade lõplik tulemus peale keemilist töötlust ning kahte nädalat UV-kambris olekut.

FeSO₄ + H₂O

FeSO₄ katsekehade heledus hakkas UV-kambris koheselt kergelt tõusma, ülejäänud parameetrid 24 h jooksul tegid veel kerge languse, kuid edaspidi tõusid kõik parameetrid, mis selgitab ka graafikutel näha olevat ΔE ehk värvuse koguväärtuse muutuse langust (vt. joonis 3.7 ja 3.8). Kollakas värvus (b^* parameeter) ja heledus (L^*) tegid UV-kambris olles esimese nädalaga suurema tõusu, kui punaka värvuse parameeter (a^*). Võrreldes teiste lahustega, FeSO₄ lahus ei ole sobilik puidupinnal tehniliku vanandamise teel hallika tooni saamiseks, kuna ta ei muuda vastavat meetodikat järgides puitu piisavalt kiirelt hallikaks ning tuleb UV-kiirguse mõjule toetuda (vt. joonis 3.10).

Lõplik FeSO₄ värvuse koguväärtuse muutus lähtuvalt valemist 2 oli $\Delta E_{\text{FeSO}_4\text{mänd}}=14,01$ ja $\Delta E_{\text{FeSO}_4\text{kuusk}}=18,13$. Kuigi peamine erinevus tulebki ainult heleduse muutusest (teised parameetrid on sarnase tulemusega nii enne kui ka pärast keemilist ja UV-kiirgusega töötlust), olid Raud(II)sulfaadi katsekehadel männi ja kuuse omavaheline ΔE erinevus suurem kui teiste lahuste katsekehadel. Kuuse heledus langes 56,67 pealt 40,71-le ning männi heledus 47,54 pealt 36,73-le (vt. tabel 3.3). Peale töötlust oli mõlemal puuliigil nii heleduse kui ka a^* ja b^* parameetri näitajad sarnasemad kui enne töötlust, mis tähendas, et visuaalselt pidid nad ühtlased välja nägema. Eelmisele väitele saame kinnituse vaadates joonist 3.10.



Joonis 3.10. FeSO₄ lahusega kaetud katsekehade lõplik tulemus peale keemilist töötlust ning kahte nädalat UV-kambris olekut.

KOH + H₂O

Nagu ka teistel katsekehadel, hakkas KOH katsekehadel heledus UV-kiirgusega kokkupuutel koheselt tõusma ning tegi seda stabiilses, kuid aeglasel tempos. Lisaks heledusele tõusis ka KOH katsekehade b^* parameeter kahe nädala jooksul stabiilses tõusujoones, kuid a^* parameeter läbis esimese nädala jooksul UV-kambris languse, alles peale mida hakkas rohekas alatoon taas punasemaks minema. Heleduse ja b^* parameetri järjepidev tõus selgitab ΔE väärtuse langust (vt. joonis 3.7 ja 3.8).

Lõplikult langes KOH männi a^* parameeter 14,79 pealt 7,01-le ning kuuse a^* 15,05-lt 7,60-le. Kuigi heledus ja b^* näitajad olid stabiilses tõusujoones UV-kiirgusega kokkupuutudes, olid mõlemad parameetrid mõlemat töötlust kokkuvõttes ikkagi languses. Kuuse heledus langes 56,04-lt 37,51-le ning männi heledus 48,00 pealt 33,13-le. Kokkuvõttes tegi kõige väiksema languse b^* parameeter, langedes männi puhul 25,41 pealt 19,76-le ja kuuse b^* 29,08-lt 22,55-le (vt. joonis 3.11). Kollakama tooni esile kerkimist on näha ka visuaalselt võrreldes joonist 3.4 ja 3.11.

Nii visuaalse vaatluse kui ka värvuse mõõtmise teel oli näha kõige positiivsemat muutust KOH katsekehadel, mis jõudis kõige lähemale eesmärgile saavutada puidu pinnal pleegitatud ehk hallikas pigment (vt. joonis 3.11). Lisaks ei vajanud KOH katsekehad täiendavat neutraliseerimist. Lõplik värvuse koguväärtuse muutus oli $\Delta E_{\text{KOHmänd}}=19,76$ ja $\Delta E_{\text{KOHkuusk}}=22,55$ ehk KOH katsekehade värvuse muutus oli kergelt suurem kui NaOH kogu protsessi vältel.



Joonis 3.11. KOH lahusega kaetud katsekehade lõplik tulemus peale keemilist töötlust ning kahte nädalat UV-kambris olekut.

Tabel 3.3. Lõplik katsekehade värvuse koguväärtuse muutus peale keemilist ja UV-töötlust.

Lahus	Heledus (L*)		Punase-rohelise telje värvuse parameeter (a*)		Kollase-sinise telje värvuse parameeter (b*)		Värvuse koguväärtuse muutus (ΔE)	
	Keskmine	SD	Keskmine	SD	Keskmine	SD	Keskmine	SD
	Termotöödeldud mänd							
NaOH	46,63	±2,86	4,37	±0,58	10,99	±1,29	19,26	±2,12
FeSO ₄	36,73	±2,31	10,12	±0,72	19,12	±1,76	14,01	±1,64
KOH	33,13	±2,31	7,01	±0,52	15,05	±1,06	19,76	±0,86
Termotöödeldud kuusk								
NaOH	53,12	±2,72	3,53	±0,55	10,99	±1,48	21,47	±1,37
FeSO ₄	40,71	±2,51	9,99	±0,46	19,83	±0,94	18,13	±1,74
KOH	37,51	±1,37	7,60	±0,29	18,64	±0,87	22,55	±0,72

KOKKUVÕTE

Lõputöö eesmärgiks oli termotöödeldud puidu vananemise protsessi kiirendada ja saavutada seeläbi puidul hallikas värvitoon. Selleks tehti katsetusi ning võrreldi raud(II)sulfaati ja erinevaid pleegitusaineid. Uuritavateks puuliikideks oli termotöödeldud mänd ja kuusk ehk okaspuud. Kirjanduse analüüsi põhjal selgitati välja puidu vananemise kiirendamiseks kasutatavate kemikaalide kontsentratsioonid ja kasutusmetoodika.

Kasutatud lahustest näitas kõige suuremat värvusemuutust KOH lahus, mis ühtlasi saavutas katsetatud lahustest parima tulemuse eesmärgi saavutamiseks. Lõplik värvuse koguväärtuse muutus oli $\Delta E_{\text{KOHmänd}}=19,76$ ja $\Delta E_{\text{KOHkuusk}}=22,55$ (vt. tabel L.1). Majanduslikult oleks mõistlikum jätkata tööd KOH lahusega, kuna antud lahus muutis puidupinna pH-d minimaalselt ning ühtlasi puudus ka neutraliseerimise vajadus. Kuna KOH lahust kasutades muutusid oksakohad märgatavalt tumedamaks, siis tasuks teadusartiklitele toetudes järgmisena katsetada $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ lahust, mis aitab kaasa heledama värvuse saavutamisele üle terve pinna, kaasa arvatud oksakohtades (Özçifçi & Özbay, 2010). Küll aga vajab H_2O_2 lahus täiendavat neutraliseerimist kuna tegemist on ebastabiilse ja agressiivsete omadustega ainega.

NaOH lahusel oli märgatav mõju hallika tooni saavutamiseks, kuid negatiivse poole pealt vajab NaOH lahusega kaetud katsekehad täiendavat töötlust neutraliseerimise kujul, mis tähendaks lisakulusid ettevõttele, kui nad antud lahuse kasutusele võtaksid. Lõplikuks värvuse koguväärtuse muutuseks oli $\Delta E_{\text{NaOHmänd}}=19,26$ ja $\Delta E_{\text{NaOHkuusk}}=21,47$, millest peamine muutus oli tingitud a^* ja b^* parameetri langusest. Parameetrit L^* mõjutas pinnale tekkinud soolakiht, mistõttu võis ka heledus mõõdetud tulemusest olla madalama näitajaga olla. NaOH vesilahusest tingitud heleduse langust kinnitust leidub ka kirjandusest (Özçifçi & Özbay, 2010).

Kuigi Raud(II)sulfaadi lahus mõjutas mõlema puuliigi pinnavärvust, ei saavutanud see soovitud tulemust ning seetõttu ei soovitata seda tehislikuks vanandamiseks hallika puidupinna värvuse saavutamiseks (vt. tabel L.1). Antud lahusega saavutati hoopis sarnane kollakas toon mõlemal puuliigil, nii a^* kui ka b^* parameetrite tulemused olid ligilähedased (vt. tabel 3.1 ja 3.2).

Kokkuvõtteks püstitatud eesmärk saavutati. Kõige efektiivsemaks termotöödeldud puidu pleegitusaineks osutus KOH vesilahus, mida soovitatakse edasi uurida enne kasutusele võtmist. Vesinikperoksiidiga valmistatud NaOH ja KOH lahuste testimine

termotöödeldud puidul on vajalik muutuste võrdlemiseks nii puidupinnal kui ka oksakohtadel. Lisaks tuleks teha täiendavaid katseid välitingimustes omaduste ja värvuse muutuse tuvastamiseks. Lahustega kaetud katsekehtadel ei esinenud suuri pH muutusi. Raud(II)sulfaati soovitatakse pigem kasutada kui tahetakse saavutada sarnane värvus nii männi kui ka kuuse pinnal.

SUMMARY

The aim of the thesis was to speed up the aging process of heat-treated wood and thereby achieve a greyish colour tone on the wood. For this purpose, experiments were carried out and compared with Iron(II) sulfate and different bleaching agents. The investigated tree species were heat-treated pine and spruce, i.e., conifers. Based on the analysis of the literature, the concentrations and application methodology of chemicals used to accelerate the aging of wood were determined.

From the solutions used, the KOH solution has shown the greatest colour change, which also achieved the best result from the tested solutions towards achieving the goal. The final change in total colour value for pine was $\Delta E_{\text{KOH}}=19,76$ and for spruce was $\Delta E_{\text{KOH}}=22,55$ (See Table L.1). It would be economically more reasonable to proceed working with the KOH-based solution, for it had minimal change on surface pH and no need for neutralization. Since the knots became noticeably darker when using the KOH solution, based on the articles, it is advised to test the KOH + H₂O₂ solution, which helps achieving a lighter colour over the entire surface including knots (Özçifçi & Özbay, 2010). However, the H₂O₂ solution needs additional neutralization for it is an unstable and aggressive substance.

The NaOH solution had a noticeable effect in achieving the grey tone, but on the negative side, the specimens coated with the NaOH solution required additional treatment in the form of neutralization, which would mean additional costs to the company if they were to use this solution. The final change in total colour value for pine was $\Delta E_{\text{NaOH}}=19,26$ and for spruce it was $\Delta E_{\text{NaOH}}=21,47$, of which the main change was due to decrease of a* and b* parameters. The L* parameter was affected by the layer of salt formed on the surface, which is why the brightness could also be lower than the measured value. The decrease in brightness due to NaOH aqueous solution is also confirmed in literature (Özçifçi & Özbay, 2010).

Although the Iron(II) sulfate solution affected the surface colour of both wood species, the desired results have not been achieved and this solution is therefore not recommended for artificial aging to achieve a grey wood surface colour (see Table L.1). With this solution, a similar yellowish tone was achieved on both species, the results of both a* and b* parameters were close (see Table 3.1 and 3.2).

In conclusion, the set goal was achieved. Aqueous KOH solution proved to be the most effective bleaching agent for heat-treated wood, which is recommended to be further

studied before applying it to products. Testing NaOH and KOH solutions prepared with hydrogen peroxide on heat-treated wood is necessary to compare changes on the wood surface as well as knots. In addition, further test should be carried out in outdoor conditions to detect changes in wood colour and properties. Test specimens coated with solutions did not show large pH changes. It is recommended to rather use Iron(II) sulfate if you want to achieve a similar colour on the surface of both pine and spruce.

KASUTATUD KIRJANDUS

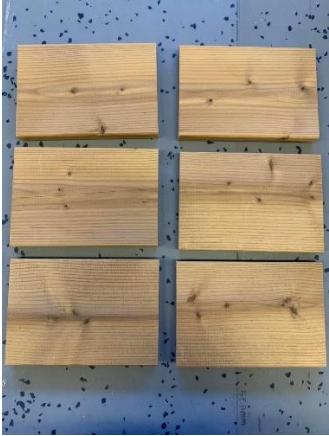
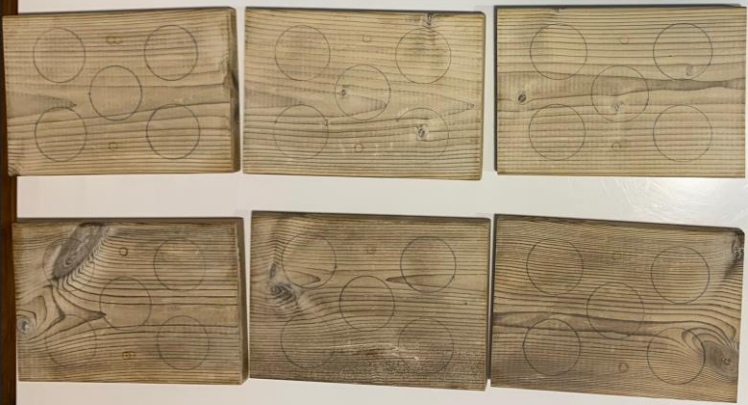
- (Gajre)Kulkarni, V., Kishor, B. & Rathod, S., 2012. *Natural Polymers - A comprehensive Review*, s.l.: ResearchGate.
- Akkus, M. & Budakci, M., 2020. *Determination of color-changing effects of bleaching chemicals on some heat-treated woods*, s.l.: Journal Of Wood Science.
- Altgen, M., Adamopoulos, S. & Militz, H., 2015. *Wood defects during industrial-scale production of thermally modified Norway spruce and Scots pine*, s.l.: Taylor & Francis.
- Aytin, A. & Cakicer, N., 2018. *The Effect of ThermoWood Method Heat Treatment on Physical and Mechanical Properties of Sorbus torminalis*, s.l.: BioResources.
- Boonstra, M., 2008. *A two-stage thermal modification of wood*, Leegwater: ResearchGate.
- Bowyer, J., 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, s.l.: Elsevier.
- Brischke, C. et al., 2014. *COST Action FP 1303 – Cooperative Performance Test*. s.l.:s.n.
- Candelier, K. & Divdiakova, J., 2020. *A Review on Life Cycle Assessments of Thermally Modified Wood*, Holzforschung: ResearchGate.
- Cubillas, J. & Japitana, M., 2016. *Ortho image classification of benthic habitants in Hinatuan, Surigao del Sur, Philippines using CIELAB, color constancy and intensity features*, Caraga State University: ResearchGate.
- Dagbro, O., 2016. *Studies on Industrial-Scale Thermal Modification of Wood*, Skellefteå : s.n.
- Dzurenda, L., Geffert, A., Geffertova, J. & Dudiak, M., 2020. *Evaluation of the Process Thermal Treatment of Maple Wood Saturated Water Steam in Terms of Change of pH and Color of Wood*, Zloven: BioResources.
- Esteves, B., Marques, A., Domingos, I. & Pereira, H., 2007. *Heat-induced colour changes of pine (Pinus pinaster) and eucalypt (Eucalyptus globulus) wood*, Lisbon: Springer-Verlag.
- Eurostat, 2022. *Forests, forestry and logging*. [Võrgumaterjal] Available at: [https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Forests, forestry and logging#Forests in the EU](https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Forests,_forestry_and_logging#Forests_in_the_EU)
- Farjon, A., 2017. *A Handbook of the World's Conifers*. s.l.:Brill.
- Geffert, A., Geffertova, J. & Dudiak, M., 2019. *Direct Method of Measuring the pH Value of Wood*, Zvolen, Slovakia: s.n.
- Ghofrani, M., Mirkhandouzi, F. Z. & Ashori, A., 2016. *Effects of extractives removal on the performance of clear varnish coatings on boards*, s.l.: Journal of Composite Materials.

- Hill, C. A., 2006. *Wood Modification: Chemical, thermal and other Processes*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd..
- Hon, D.-S. & Feist, W., 1986. *Weathering characteristics of hardwood surfaces*, s.l.: Wood Sci. Technol..
- Hundhausen, U. et al., 2020. *The Staining Effect of Iron (II) Sulfate on Nine Different Wooden Substrates*, s.l.: Forests.
- Jirouš-Rajković, V. & Miklečić, J., 2016. *Influence of Thermal Modification on Surface Properties and Chemical Composition of Beech Wood (Fagus sylvatica L.)*, Zagreb: Researchgate.
- Jirouš-Rajković, V., 2004. *Surface pH and Colour Change of a Wood Exposed to Weathering*, Zagreb: s.n.
- Kollmann, F., Keylwerth, R. & Kübler, H., 1951. *Verfärbung des Vollholzes und der Furniere*, s.l.: s.n.
- Kranitz, K., Sonderegger, W., Bues, C.-T. & Niemz, P., 2015. *Effects of aging on wood: a literature review*. Berlin: Springer-Verlag.
- Kumar, R. N. & Pizzi, A., 2019. *Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials*. s.l.: John Wiley & Sons.
- Mahmood, Z. et al., 2018. *Lignin as Natural Antioxidant Capacity*, s.l.: Intech.
- McLean, P., 2019. *Wood Properties and Uses of Scots Pine in Britain*. s.l.: Forest Research.
- Özçifçi, A. & Özbay, G., 2010. *Impacts of Bleaching Chemicals and Outdoor Exposure on Changes in the Color of Some Varnished Woods*, Türgi: Bioresources.com.
- P.Torniainen, Jones, D. & Sandberg, D., 2021. *Colour as a quality indicator for industrially manufactured ThermoWood®*, s.l.: Informa UK Limited.
- PubChem, 2022. *PubChem Compound Summary for CID 14797, Potassium Hydroxide*. [Vörgumaterjal]
Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-Hydroxide>.
- Pubchem, 2022. *PubChem Compound Summary for CID 784, Hydrogen Peroxide*. [Vörgumaterjal]
Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-Peroxide>.
- Rennel, J. & Dillén, S., 2001. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. s.l.: Elsevier.
- Rowell, R. M., 2013. *Handbook Of Wood Chemistry And Wood Composites, Second edition*. Winsconsin: s.n.
- Rowell, R. M., 2021. *Understanding Wood Surface Chemistry and Approaches to Modification: A Review*, Basel, Switzerland: MDPI.
- Rowell, R. M. & Nilsson, T., 2012. *Historical wood - Structure and properties*, s.l.: Elsevier Masson SAS.

- Sandak, A., Brzezicki, M., Kutnar, A. & Sandak, J., 2019. *Bio-based Building Skin*. Singapore: Springer.
- Sedlar, T. et al., 2019. *Hardness of Thermally Modified Beech Wood and Hornbeam Wood*, Zagreb: Srce.
- Siregar, J. P., Lim, J. W. & Lip, M. K., 2016. *Factors that affect the mechanical properties of kenaf fiber reinforced polymer: A review*, s.l.: ResearchGate.
- Thermowood®, 2021. *Thermowood® HANDBOOK*. Helsinki: International Thermowood Association.
- Torniainen, P. et al., 2021. *Correlation of Studies between Colour, Structure and Mechanical Properties of Commercially Produced ThermoWood® Treated Norway Spruce and Scots Pine*, s.l.: Forests.
- Tumen, J. et al., 2010. *Changes in the chemical structure of thermally treated wood*, Zonguldak, Turkey: BioResources.
- U. Hundhausen, C. Mai, M. Slabohm, F. Gschweidl, R. Schwarzenbrunner , 2020. *The Staining Effect of Iron (II) Sulfate on Nine Different Wooden Substrates*, s.l.: Forests.
- Wang, W., Cao, J., Cui, F. & Wang, X., 2011. *Effect of pH on Chemical Components and Mechanical Properties of Thermally Modified Wood*, Beijing: s.n.

LISAD

Tabel L.1. Algsete ja keemiliselt ning UV-kiirgusega töödeldud katsekehade võrdlus.

Töötlemine	Pilt	
	Mänd	Kuusk
Töötlemata		
NaOH		
FeSO ₄		

KOH	
-------------------	--