

UNIVERZITET U BEOGRADU

ŠUMARSKI FAKULTET

Nebojša V. Todorović

**PRIMENA BLISKE INFRACRVENE
SPEKTROSKOPIJE U PREDVIĐANJU
SVOJSTAVA TERMIČKI
MODIFIKOVANOG DRVETA BUKVE SA
LAŽNOM SRČEVINOM**

doktorska disertacija

Beograd, 2012

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF FORESTRY

Nebojša V. Todorović

**APPLICATION OF NEAR-INFRARED
SPECTROSCOPY IN PREDICTION OF
PROPERTIES OF THERMALLY
MODIFIED BEECH WOOD WITH RED
HEARTWOOD**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2012

PRIMENA BLISKE INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE U
PREDVIĐANJU SVOJSTAVA TERMIČKI MODIFIKOVANOG
DRVETA BUKVE SA LAŽNOM SRČEVINOM

Mr Nebojša Todorović

MENTOR:

dr Zdravko Popović, red. prof.
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Vladislav Zdravković, vanred. prof.
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

dr Goran Milić, docent
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

dr Igor Džinčić, docent
Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet

dr Branislav Jović, docent
Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije:

Primena bliske infracrvene spektroskopije u predviđanju svojstava termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom

Izvod: Bukva je najvažnija vrsta drveta na Balkanskom poluostrvu i posebno je interesantna zbog potencijalnog prisustva lažne srčevine. Imajući u vidu značaj termičke modifikacije i nedestruktivnog ispitivanja drveta, predmet doktorske disertacije je bio istraživanje primene bliske infracrvene spektroskopije (NIR) u predviđanju osnovnih fizičkih (gustina i boja) i savojnih (čvrstoća na savijanje - MOR i modul elastičnosti - MOE) svojstava termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom. Uzorci su termički modifikovani na temperaturama od 170° C, 190° C i 210° C u trajanju od 4h. NIR spektri (sa rezolucijom od 100 skenova i 4 cm⁻¹) su snimljeni pre i posle termičkog tretmana pri čemu je sa poprečne površine snimljeno četiri, a sa radijalne osam spektara. Predviđanje svojstava je urađeno korišćenjem multivarijacione metode parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS) pri čemu je utvrđena regresiona zavisnost između ispitanih svojstava i prosečnih NIR spektara. Kalibracioni modeli su izrađeni pomoću metode unakrsne validacije. Pored primene NIR spektroskopa, u radu je istraživana i mogućnost predviđanja navedenih svojstava pomoću PLS analize sa 12 koordinata boje. U radu je pokazano da primenjena temperatura smanjuje vrednosti svojstava beljike i lažne srčevine i izjednačuje njihovu boju. Pored zadovoljavajućih rezultata u predviđanju svojstava netretiranog drveta, dobijeni su korisni rezultati koji pokazuju i mogućnost primene NIR-a u proceni kvaliteta termički modifikovanog drveta. Generalno, nijedna površina se nije istakla po svojim rezultatima, dok su kod beljike zabeleženi bolji rezultati u odnosu na lažnu srčevinu. Najveća vrednost koeficijenta determinacije (R^2) kod termički modifikovane beljike je zabeležena u proceni promene boje ($R^2=0,95$) i MOR ($R^2=0,85$), dok je kod termički modifikovane lažne srčevine najveća vrednost utvrđena, takođe, kod promene boje ($R^2=0,96$) i MOE ($R^2= 0,79$). Ono što je naročito interesantno, za nauku i praksu, jesu rezultati koji pokazuju da se svojstva termički modifikovane bukovine mogu predvideti i pomoću NIR spektara snimljenih pre tretmana. Zabeleženo je da se boja, kao nedestruktivna tehnika, pokazala kao slabiji pokazatelj za većinu ispitanih svojstava od NIR spektroskopa.

Ključne reči: Bukva, lažna srčevina, termička modifikacija, bliska infracrvena spektroskopija, PLS analiza.

Application of near-infrared spectroscopy in prediction of properties of thermally modified beech wood with red heartwood

Abstract: Beech is the most significant wood species on Balkan Peninsula and it is especially interesting due to potential presence of red heartwood. Considering the significance of thermal modification and of the non-destructive examination of timber, the object of doctoral dissertation was examination of application of near-infrared spectroscopy (NIR) in prediction of basic physical (density and color) and bending (bending strength – MOR and modulus of elasticity – MOE) properties of thermally modified beech wood with red heartwood. Samples were being thermally modified at temperatures of 170°C, 190°C and 210°C during 4h. NIR spectra (with a resolution of 100 scans and 4 cm⁻¹) were recorded before and after thermal treatment, with four spectra recorded from cross-section surface and eight spectra recorded from radial surface. Prediction of properties was done by using the multivariate partial least squares regression (PLS) which determined the regressive correlation between the properties examined and the average NIR spectra. Calibration models were made by using the cross-validation method. Along with the use of spectroscope, the possibilities of prediction of properties using the PLS analysis with 12 color coordinates were also examined. Thesis indicates that the applied temperature reduces the values of properties in sapwood and red heartwood and that it equalizes their colors. Along with satisfying results in prediction of properties of untreated wood, useful results which indicate the possibility of application of NIR in assessment of quality of thermally modified wood were produced. In general, none of the surfaces produced prominent results, while sapwood produced better results compared to red heartwood. The greatest coefficient of determination (R^2) in thermally modified sapwood was recorded in assessments of color change ($R^2=0,95$) and of MOR ($R^2=0,85$), whereas greatest values in thermally modified red heartwood were produced in assessments of color change ($R^2=0,96$) and of MOE ($R^2=0,79$). Especially interesting results for the science and practice are those that indicate that the properties of thermally modified beech wood can be predicted by recording the NIR spectra before the treatment. However, for most of the properties examined, color assessment, as a non-destructive technique, proved to be a weaker indicator than NIR spectroscopy.

Keywords: Beech, red heartwood, thermal modification, near-infrared spectroscopy, PLS analysis

KLJUČNA DOKUMENTACIONA INFORMACIJA

Redni broj:

Identifikacioni broj (IBR):

Tip dokumenta: Monografska publikacija

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada (VR):Doktorska disertacija

Autor (AU): Mr Nebojša Todorović

Mentor/Ko-mentor (MN): Dr Zdravko Popović, red.prof.

Naslov rada (NR): Primena bliske infracrvene spektroskopije u predviđanju svojstava termičkimodifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom

Jezik publikacije: Srpski

Zemlja publikovanja: Republika Srbija

Godina izdavanja: 2012

Izdavač: Autorski reprint

Mesto i adresa: 11030 Beograd, Kneza Višeslava 1

Fizički opis rada (br. pgl./strana/

lit.navoda/tabela/slika/dod.: 10/235/290/30/67/1

Naučna oblast (NO): Prerada drveta

Naučna disciplina (DIS): Primarna prerada drveta

Pred. odred/ključna reč (PO): Bukva, lažna srčevina, termička modifikacija, bliska infracrvene spektroskopija, PLS analiza

UDK:

Čuva se (ČU): Biblioteka Šumarskog fakulteta, 11030 Beograd, Kneza Višeslava 1

Primedbe:

Izvod: Predmet doktorske disertacije je bio istraživanje primene bliske infracrvene spektroskopije (NIR) u predviđanju osnovnih fizičkih (gustina i boja) i savojnih (čvrstoća na savijanje - MOR i modul elastičnosti - MOE) svojstava termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom. U radu je pokazano da primenjena temperatura smanjuje vrednosti svojstava beljike i lažne srčevine i izjednačuje njihovu boju. Pored zadovoljavajućih rezultata u predviđanju svojstava netretiranog drveta, dobijeni su korisni rezultati koji pokazuju i mogućnost primene NIR-a u proceni kvaliteta termički modifikovanog drveta. Ono što je naročito interesantno, za nauku i praksu, jesu rezultati koji pokazuju da se svojstva termički modifikovane bukovine mogu predvideti i pomoću NIR spektara snimljenih pre tretmana. Zabeleženo je da se boja, kao nedestruktivna tehnika, pokazala kao slabiji pokazatelj za većinu ispitanih svojstava od NIR spektroskopa.

Datum prihvatanja teme (DP): 25.01.2011.

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession Number (AN):

Identification number (INO):

Document Type: Monographic publication

Type of Record (TR): Textual printed article

Contains Code (CC): Ph.D. Thesis

Author (AU): Mr Nebojša Todorović, M.Sc.

Mentor/Ko-mentor (MN): Dr Zdravko Popović, Ph.D.

Naslov rada (NR): Application of near-infrared spectroscopy in prediction of properties of thermally modified beech wood with red heartwood

Language of Text (LT): Serbian

Country of Publication (CP): Serbia

Publication Year (PY): 2012

Publisher: Author's reprint

Publication Place (PL) Faculty of Forestry, 11030 Belgrade, Kneza Visislava 1

Physical Description (PD): 10/233/290/30/67/1

Scientific Field (SF): Wood processing

Scientific Discipline (SD): Primary wood processing

Subject/Key words (CX): Beech, red heartwood, thermal modification, near-infrared spectroscopy, PLS analysis

UDC:

Holding data (HD): Library of Faculty of Forestry, 11030 Belgrade, Kneza Visislava 1

Note (N):

Abstract (AB): The object of doctoral dissertation was examination of application of near-infrared spectroscopy (NIR) in prediction of basic physical (density and color) and bending (bending strength – MOR and modulus of elasticity – MOE) properties of thermally modified beech wood with red heartwood. Thesis indicates that the applied temperature reduces the values of properties in sapwood and red heartwood and that it equalizes their colors. Along with satisfying results in prediction of properties of untreated wood, useful results which indicate the possibility of application of NIR in assessment of quality of thermally modified wood were produced. In general, none of the surfaces produced prominent results, while sapwood produced better results compared to red heartwood. Especially interesting results for the science and practice are those that indicate that the properties of thermally modified beech wood can be predicted by recording the NIR spectra before the treatment. However, for most of the properties examined, color assessment, as a non-destructive technique, proved to be a weaker indicator than NIR spectroscopy.

Acc. by Sc. Board on (ASB): 25.01.2011.

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Vrste i primena nedestruktivnih metoda ispitivanja drveta	3
2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA	8
2.1. Uzroci nastanka i osnovna svojstva bukove lažne srčevine	8
2.2. Termički modifikovano drvo kao „nov materijal“	16
2.2.1. Istorija zagrevanja drveta.....	16
2.2.2. Proizvodnja termički modifikovanog drveta	18
2.2.3. Osnovna svojstva termički modifikovanog drveta.....	21
2.3. Blisko infracrveno zračenje.....	32
2.3.1. Teorija bliskog infracrvenog zračenja	32
2.3.2. Tehnike snimanja NIR spektara	36
2.3.3. Uređaji za snimanje NIR spektara.....	38
2.3.4. Postupci za razvoj NIR kalibracionog modela.....	40
2.3.5. Primena NIR-a kod drveta.....	59
3. CILJ ISTRAŽIVANJA	61
4. PROGRAM ISTRAŽIVANJA	65
5. MATERIJAL I METOD RADA	68
5.1. Areal bukve (<i>Fagus moesiaca</i> C.)	68
5.2. Način izbora i poreklo materijala.....	70
5.3. Način izrade probnih dasaka i epruveta	74
5.4. Termički tretman.....	78
5.5. Određivanje fizičkih svojstava drveta	81
5.5.1. Vlažnost i gustina drveta	81
5.5.2. Gubitak mase	82
5.5.3. Boja drveta.....	83
5.6. Određivanje mehaničkih svojstava drveta.....	85
5.8. Metodologija izrade NIR kalibracionog modela	87
6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I NJIHOVA ANALIZA	97
6.1. Fizička svojstva netretiranog i termički modifikovanog bukovog drveta ...	97
6.1.1. Gubitak mase	97
6.1.2. Vlažnost drveta.....	99
6.1.3. Gustina drveta	101
6.1.4. Boja drveta.....	104
6.2. Mehanička svojstva netr. i termički mod. bukovog drveta	114
6.2.1. Čvrstoća na savijanje	114
6.2.2. Napon na granici proporcionalnosti	119
6.2.3. Modul elastičnosti pri savijanju	122
6.3. Primena NIR spektara u predviđanju hemijskih promena i klasifikaciji netretiranog bukovog drveta	126

6.4. Primena NIR spektara u predviđanju svojstava netretiranog bukovog drveta	136
6.5. Primena NIR spektara u predviđanju hemijskih promena i klasifikaciji termički modificovanog bukovog drveta	147
6.6. Primena NIR spektara u predviđanju svojstava termički modificovanog bukovog drveta	158
6.6.1. Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine termički modificovanog drveta	158
6.6.2. Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine netretiranog i netretiranog + termički modificovanog drveta	167
6.7. Robustnost dobijenih modela.....	174
6.7.1. Značajne varijable kod netretiranog drveta	175
6.7.2. Značajne varijable kod termički modificovanog drveta	179
6.8. Primena promene boje u predviđanju svojstava termički modificovane bukovine i poređenje dobijenih rezultata sa NIR-om	183
7. ZAKLJUČCI	192
8. LITERATURA.....	204
9. PRILOZI	223
10. BIOGRAFIJA AUTORA.....	226

Sadržaj tabela

Tabela 1. Hemijske promene kod term. mod. drveta bukve i bora	24
Tabela 2. Elektromagnetne oblasti infracrvenog zračenja	33
Tabela 3. Podaci za regresiju glavnih komponenti.....	54
Tabela 4. Osnovni podaci o istraživanim stablima	73
Tabela 5. Klasifikacija razlike u boji na osnovu ΔE	85
Tabela 6. Gubitak mase termički modifikovanog bukovog drveta	97
Tabela 7. Vlažnost termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom posle kondicioniranja ($t=23^{\circ} C$; $\varphi=50\%$)	100
Tabela 8. Gustina termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom posle kondicioniranja ($t=23^{\circ} C$; $\varphi=50\%$)	102
Tabela 9. Gustina termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom u apsolutno suvom stanju vlažnosti	102
Tabela 10. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata kod netretirane beljike bukovog drveta	105
Tabela 11. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata utvrđenih na poprečnoj i radijalnoj površini termički tretiranih uzoraka bukove beljike.....	106
Tabela 12. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata	110
Tabela 13. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata utvrđenih na poprečnoj i radijalnoj površini term. mod. uzoraka bukove lažne srčevine.....	110
Tabela 14. Statistički pokazatelji za čvrstoću na savijanje termički modifikovane beljike i lažne srčevine bukovog drveta	115
Tabela 15. Statistički pokazatelji dobijenog napona na granici proporci-.....	121
Tabela 16. Statistički pokazatelji dobijenog modula elastičnosti pri	124
Tabela 17. Prikaz najznačajnijih talasnih dužina hemijskih grupa iz drveta u NIR području.....	127
Tabela 18. Prosečne vrednosti apsorpcije NIR spektara	132
Tabela 19. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa poprečne površine netretiranog drveta	137
Tabela 20. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa radijalne površine netretiranog drveta	138
Tabela 21. Vrednost apsorpcije utvrđena kod term. mod. bukovog drveta na $170^{\circ} C$	154
Tabela 22. Vrednost apsorpcije utvrđena kod term. mod. bukovog drveta na $190^{\circ} C$	155
Tabela 23. Vrednost apsorpcije utvrđena kod term. mod. bukovog drveta na $210^{\circ} C$	155
Tabela 24. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa poprečne površine termički modifikovanog drveta	159
Tabela 25. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa radijalne površine termički modifikovanog drveta	160
Tabela 26. Vrednosti RPD-a (i koeficijenta determinacije- R^2) za različite modele predviđanja.....	168

Tabela 27. Statistika kalibracije za smanjen broj varijabli posle primene Martensovog testa neizvesnosti (NIR spektri snimljeni sa poprečne površine netretiranog drveta)	176
Tabela 28. Statistika kalibracije za smanjen broj varijabli posle primene Martensovog testa neizvesnosti (NIR spektri snimljeni sa poprečne površine termički tretiranog drveta)	180
Tabela 29. Linearna regr. analiza pred. fizičkih i mehaničkih svojstava	185
Tabela 30. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu boje	187

Sadržaj slika

Slika 1. Klasifikacija nedestruktivnih metoda ispitivanja drveta.....	5
Slika 2. Određivanje mehaničkih svojstava na osnovu brzine prostiranja zvuka kod rezane građe.....	6
Slika 3. Različiti oblici lažne srčevine: okruglo, u obliku oblaka, nepravilno i zvezdasto	12
Slika 4. Fasadne obloge (levo) i terasa (desno) od term. mod. drveta	16
Slika 5. Komora za termičku modifikaciju drveta pomoću	20
Slika 6. Promene osnovnih hemijskih jedinjenja u drvetu pod	21
Slika 7. Sadržaj polisaharida pre i posle termičkog tretmana kod bukovine.....	23
Slika 8. Procenat smanjenja ravnotežne vlažnosti usled dejstva temperature....	26
Slika 9. Kontaktni ugao na tangencijalnoj i radijalnoj površini.....	31
Slika 10. Region kombinacionih i overtonskih traka kod NIR spektra	34
Slika 11. Vrste NIR tehnike	37
Slika 12. Princip rada uređaja za FT NIR spektroskopiju	38
Slika 13. Neob. i 2 st obr. spektri snimljeni sa pop. povr. bukove beljike u opsegu talasnih dužina 5500-7500 cm ⁻¹	51
Slika 14. Korelacija između izmerene i predviđene vlažnosti furnira.....	61
Slika 15. Program istraživanja.....	66
Slika 16. Deblo bukovine	68
Slika 17. Postupak razrezivanja stabala u trupce	74
Slika 18. Način obeležavanja i razrezivanja trupaca u radijalne daske	75
Slika 19. Izrezana bukova radijalna daska sa lažnom srčevinom	75
Slika 20. Izrezane radijalne daske iz područja lažne srčevine i beljike.....	76
Slika 21. Načini izrezivanja uzoraka i obeležena mesta na kojima su snimljeni NIR spektri i boja pre i posle termičkog tretmana	77
Slika 22. Laboratorijska komora za termički tretman	78
Slika 23. Epruvete beljike i lažne srčevine pre i posle tretmana	79
Slika 24. Kondicioniranje uzoraka iznad prezasićenih rastvora soli	80
Slika 25. Uzorci za ispitivanje fizičkih svojstava drveta	81
Slika 26. CIEL*a*b* koordinatni sistem	81
Slika 27. BYK kolorimetar.....	81
Slika 28. Ispitivanje savojnih svojstava bukovog drveta	86
Slika 29. Primer dijagrama sila-ugib.....	87
Slika 30. Način snimanja NIR spektara sa poprečne površine	88
Slika 31. Način snimanja NIR spektara sa radijalne površine.....	88
Slika 32. Primena <i>Hotelling T2 ellipse</i> kod determinisanja outlier-a	89
Slika 33. Označavanje uzoraka u PCA kvadrantu.....	90
Slika 34. Primena <i>leverage</i> i <i>studentized residuals</i> dijagrama u određ. outlier-a....	91
Slika 35. Prosečne vrednosti CIEL*a*b* koordinata	105
Slika 36. Prosečna razlika u boji (ΔE) između netr. i term. mod. uzoraka bukove beljike utvrđena na poprečnoj i radijalnoj površini	108

Slika 37. Prosečne vrednosti CIEL*a*b* koordinata snimljenih sa poprečne i radijalne površine netretirane lažne srčevine bukovog drveta.....	109
Slika 38. Prosečna razlika u boji (ΔE) između netr. i term. mod. uzoraka bukove lažne srčevine utvrđena na poprečnoj i radijalnoj površini	112
Slika 39. Razlika u boji između netr. i term. mod. beljike i lažne srčevine	113
Slika 40. Čvrstoća na savijanje termički modifikovane.....	115
Slika 41. Odnos između prosečnih vrednosti sile i ugiba za netretirane i termički modifikovane uzorke lažne srčevine kod bukovog drveta	120
Slika 42. Učešće napona na granici proporcionalnosti.....	121
Slika 43. Modul elastičnosti pri savijanju termički modifikovane.....	123
Slika 44. Prosečni NIR spektri sa netr. beljike i lažne srčevine.....	128
Slika 45. Prosečni NIR spektri (2st, 5500-7500 cm^{-1}) snimljeni sa pop. povr.	130
Slika 46. PCA dijagram koji pokazuje raspored NIR spektara.....	134
Slika 47. PCA dijagram koji pokazuje raspored NIR osn. spek. snimljenih sa rad. površine bukovog drveta	135
Slika 48. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti kod netretirane beljike bukovog drveta.....	139
Slika 49. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti modula elastičnosti netretirane beljike bukovog drveta (spektri su snimljeni na radijalnoj površini).....	141
Slika 50. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti gustine u prosušenom stanju vlažnosti netretiranog bukovog drveta-beljika+lažna srčevina (spektri su snimljeni sa radijalne površine).....	144
Slika 51. Prosečni NIR spektri snimljeni sa radijalne površine	148
Slika 52. Prosečni NIR spektri snimljeni sa poprečne površine	149
Slika 53. NIR spektri kod term. mod. bukovog drveta	149
Slika 54. NIR spektri (2st 7500-5500 cm^{-1}) kod netr. i term. mod. uzoraka	150
Slika 55. NIR spektri (2st 7100-6400 cm^{-1}) kod netr. i term. mod. uzoraka	152
Slika 56. PCA dijagram spektara snimljenih sa radijalne površine	157
Slika 57. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti modula elastičnosti termički modifikovane lažne srčevine bukovog drveta ...	161
Slika 58. Zavisnost između izmerene i predviđene vrednosti pomoću NIR-a čvrstoće na savijanje kod termički modifikovane beljike bukovog drveta	163
Slika 59. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti promene boje (ΔE) kod termički modifikovane lažne srčevine bukovog drveta (spektri su snimljeni na radijalnoj površini).	164
Slika 60. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti čvrstoće na savijanje termički modifikovanog drveta bukve – uzorci beljika+lažna srčevina (spektri su snimljeni sa radijalne površine).....	166
Slika 61. Procena gustine termički modifikovanog bukovog drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti pomoću NIR-a (netretirani+termički modifikovani uzorci - NT+TM)	170
Slika 62. Procena modula elastičnosti termički modifikovanog bukovog drveta pomoću NIR spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta.....	172
Slika 63. Značajne varijable kod pred. čvrstoće na savijanje netr. beljike	178

Slika 64. Zavisnost između ΔL i čvrstoće na savijanje kod beljike.....	186
Slika 65. Predviđanje čvrstoće na savijanje kod beljike bukovog drveta pomoću PLS 12 varijabli boje.....	188
Slika 66. RPD kod pred. svojstava term. mod. beljike pomoću NIR-a i boje	190
Slika 67. RPD kod pred. svojstava term. mod. laž. srč. pomoću NIR-a i boje...	190

Spisak skraćenica i simbola

Δa	– promena koordinate boje a^* (CIEL a^*b^* sistem),
Δb	– promena koordinate boje b (CIEL a^*b^* sistem),
ΔC	– promena zasićenja,
ΔE	– promena boje (CIEL a^*b^* sistem),
ΔL	– promena koordinate boje L^* (CIEL a^*b^* sistem),
1st	– spektri u prvom izvodu,
2st	– spektri u drugom uzvodu,
A	– apsorpcija zračenja,
a	– molarna apsorptivnost,
a^*_0	– koordinata boje a^* pre tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
a^*_t	– koordinata boje a^* posle tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
ATR	– prigušena totalna refleksija (engl. - <i>attenuated total reflection</i>),
b	– širina epruvete (mm),
b^*_0	– koordinata boje b^* pre tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
b^*_t	– koordinata boje b^* posle tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
b_0	– odsečak,
$b_1 - b_m$	– regresioni koeficijenti,
c	– molarna koncentracija apsorbujuće supstance u uzorku,
C_1	– zasićenje boje pre tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
C_2	– zasićenje boje posle tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
CIEL a^*b^*	– koordinate boje u CIEL a^*b^* sistemu
d	– debljina uzorka,
e	– greška modela,
EIS	– elektronski impedansa spektroskop (engl. <i>electrical impedanc spectroscopy</i>)
EMC	– ravnotežna vlažnost (engl. <i>equilibrium moisture content</i>),
E_s	– modul elastičnosti pri savijanju u N/mm ² ,
ESR	– elektronska spin rezonancija (engl. <i>electron spin resonance</i>)
F_e	– sila iz područja elastičnosti (N),
f_e	– ugib iz područja elastičnosti (mm),
FIR	– daleka oblast infracrvenog zračenja (engl. <i>far infrared</i>),
F_{max}	– maksimalna sila loma (N),
FT-NIR	– NIR spektroskop sa Furijerovom transformacijom,
H_{ab}	– promena sjaja (CIEL a^*b^* sistem),
h_t	– sjaj posle tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
I_0	– inenzitet upadnog zraka,
IC	– infracrveni zraci
I_r	– intenzitet reflektovanog zračenja,
I	– rastojanje između oslonaca
L^*	– koordinata boje L^* posle tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
L^*_0	– koordinata boje L^* pre tretmana (CIEL a^*b^* sistem),
LED	– svetlosne diode,

m_0	– masa drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti u g,
Max	– maksimalna vrednost,
m_{ht}	– masa apsolutno suvog drveta posle termičkog tretmana u g,
Min	– minimalna vrednost,
MIR	– srednja oblast infracrvenog zračenja (<i>engl. middle infrared</i>),
ml	– gubitak mase u %,
MLR	– metod višestruke linearne regresije (<i>engl. Multiple linear regression</i>),
MSC	– multiplikativna korekcija rasipanja (<i>engl. Multiplicative Scatter Correction</i>),
m_v	– masa drveta u prosušenom stanju vlažnosti u g,
N	– broj uzoraka,
NIR	– bliska infracrvene spektroskopija (<i>engl. near infrared spectroscopy</i>)
PCA	– analiza glavnih komponenti (<i>engl. Principal Component Analysis</i>),
PCR	– metoda regresije glavnih komponenti (<i>engl. Principal component regression</i>),
pH	– mera aktivnosti vodonikovih jona (H^+) u rastvoru
PLS-R	– metoda najmanjih parcijalnih kvadrata (<i>engl. Partial Least Squares Regression</i>),
r	– koeficijent korelacije,
R	– refleksija zračenja,
R^2	– koeficijent determinacije,
RPD	– ratio of performance to deviation,
SD	– standardna devijacija,
SEC	– standardna greška kalibracije,
SECV	– standardna greška unakrsne validacije,
SEP	– standardna greška predviđanja ili validacije,
SNV	– standardna normalna varijabla (<i>engl. Standard Normal Variate</i>),
T	– transmisija zračenja,
t	– temperatura u °C
UV	– ultravioletno zračenje,
v_a	– vlažnost u (%),
V_p	– zapremina drveta u prosušenom stanju vlažnosti u cm^3 ,
X	– iks zraci
x	– srednja vrednost,
γ	– gama zraci,
ε	– glavne komponente,
λ	– talasna dužina u nm,
ρ_0	– gustina drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti u g/cm^3 ,
Δv	– energetski nivoi,
ρ_p	– gustina drveta u prosušenom stanju vlažnosti u g/cm^3 ,
σ_s	– čvrstoća na savijanje u N/mm^2 ,
ν	– talasni broj u cm^{-1} ,
φ	– relativna vlažnost vazduha u %.

1. UVOD

Osnovni zadatak nauke o drvetu i industrije za preradu drveta jeste da istraži i primeni najracionalnije tehnološke postupke obrade kako bi se dobili proizvodi koji su prilagođeni zahtevima tržišta. Uz činjenicu da je danas sve manje kvalitetne sirovine i da je potrebno racionalnije koristiti drvo kao materijal, razvijeni su i usavršeni određeni tretmani (modifikacije) koji značajno poboljšavaju karakteristike drveta i povećavaju njegovo kvantitativno i kvalitativno iskorišćenje.

Modifikacije predstavljaju procese koji se koriste za smanjenje negativnih svojstava drveta pri čemu se dobija materijal sa značajno proširenim poljem upotrebe i produženim vekom trajanja. Ovakvi procesi, koji su bili predmet velikog broja studija na akademskom nivou, uključuju hemijske, biološke i fizičke tretmane. Svi ovi procesi se mogu podeliti na aktivne tj. one koji menjaju hemijska svojstva i na pasivne koji menjaju svojstva drveta bez izmene njegovog hemijskog sastava. Osnovna karakteristika ovih procesa sa jedne strane je ta što je mali broj onih koji je uspeo da se komercijalizuje, bez obzira na naučnu razvijenost, a sa druge sve je manje hemikalija koje se upotrebljavaju u ovim procesima, a da se nalaze na listi dozvoljenih. Time se ukazala potreba za razvojem ekoloških postupaka tretiranja i zaštite drveta koji bi bili efikasniji, jeftiniji i praktičniji.

Kao rezultat brojnih istraživanja poslednjih godina se, u cilju poboljšanja svojstava i povećanja biološke otpornosti drveta, primenjuje termički tretman, kao aktivan proces modifikacije, koji bez korišćenja hemijskih sredstava povećava njegovu trajnost. Primenom visoke temperature ovaj fizički metod dovodi do hemijske degradacije nekih konstituenata ćelijskog zida pri čemu drvo postaje nepogodan supstrat za razvoj štetnih mikroorganizama. Kao

ekološki postupak, termička modifikacija poboljšava i fizička svojstva drveta, povećava njegovu dimenzionalnu stabilnost i smanjuje higroskopsnost, što čini ovo drvo nezamenjivim u varijabilnim eksploatacionim uslovima. Ove njegove prednosti, kao i dobijena tamnija boja, čine ovaj proizvod veoma cenjenim na tržištu. Imajući u vidu navedene činjenice, danas se termički tretman, kao deo tehnološkog procesa, razvija u komercijalne svrhe i promovise na raznim vrstama drveta.

Zbog intenzivnog uvođenja i razvoja novih proizvoda od termički modifikovanog drveta, u poslednjoj dekadi su urađena brojna istraživanja u cilju dobijanja reprezentativnih podataka o fizičkim i mehaničkim svojstvima ovakvog materijala. Podaci o njegovim svojstvima, i uticajima niza spoljašnjih i unutrašnjih faktora na njih, imaju za cilj da nauci i praksi pruže značajne podatke o pogodnostima za njegovu odgovarajuću preradu i upotrebu. U prilog tome, potrebno je permanentno utvrđivanje kvaliteta kako posle tako i pre tretmana, kao i stalno praćenje tehnološkog procesa termičke modifikacije u čemu veliku ulogu igraju različite tehnike i metode ispitivanja.

Kako je ovaj tehnološki proces još uvek veoma skup bilo bi korisno da se, pre izlaganja visokim temperaturama, dođe do saznanja kakav će biti kvalitet drveta posle primene određenog režima termičke modifikacije. Znajući da je drvo materijal biološkog i organskog porekla i da su njegova svojstva uglavnom posledica njegove građe, ali i uslova u kojima se ono eksploatiše, utvrđivanje navedene interakcije pomoću klasičnog laboratorijskog eksperimenta bi značajno usporilo primenu dobijenih rezultata. U prilog tome govore i činjenice da se predugo vreme utroši od pripreme uzoraka do konačnih rezultata i što su uglavnom sve standardne metode destruktivne, a samim tim i veoma skupe. Naravno, sve ovo ima još dodatnu težinu ako se ispitivanje radi u proizvodnim uslovima gde je, u cilju efikasne primene rezultata, potrebno što brže izvesti neko istraživanje.

Uvođenjem automatizacije deo nedostataka u realizaciji standardnih metoda je uklonjen, ali korak napred je učinjen primenom nedestruktivnih metoda koje mogu odrediti svojstva drveta na mestu upotrebe bez njegovog razaranja. Rezultati zabeleženi ovim postupkom mogu pružiti sliku o kakvom se zapravo materijalu radi i ostvariti uslove kako za blagovremeno otkrivanje grešaka, tako i za racionalnije iskorišćenje materijala (Ross et al. 1998). Nedestruktivne tehnike su zasnovane na upotrebi relativno jeftinih i fleksibilnih instrumenata, na brznoj obradi uzoraka i izradi modela. Modeli su, u najvećem broju slučajeva, zasnovani na bazi zavisnosti između laboratorijski izmerenih vrednosti i podataka dobijenih snimanjem drveta nedestruktivnim putem. Uzimajući u obzir dobijene vrednosti koeficijenta korelacije, ovaj način ispitivanja drveta je privukao veliku pažnju istraživača i korisnika termički modifikovanog drveta.

Pored određivanja svojstava, jedna od značajnih prednosti primene nedestruktivnog metoda bila bi i mogućnost utvrđivanja veze između snimljenih parametara pre termičkog tretmana i svojstava drveta posle primene visoke temperature. Dobijeni rezultati bi doprineli boljem i racionalnijem korišćenju drveta, a posebno bi mogli uticati na finansijski efekat i značajnu uštedu energije kod proizvodnje ovog veoma traženog materijala.

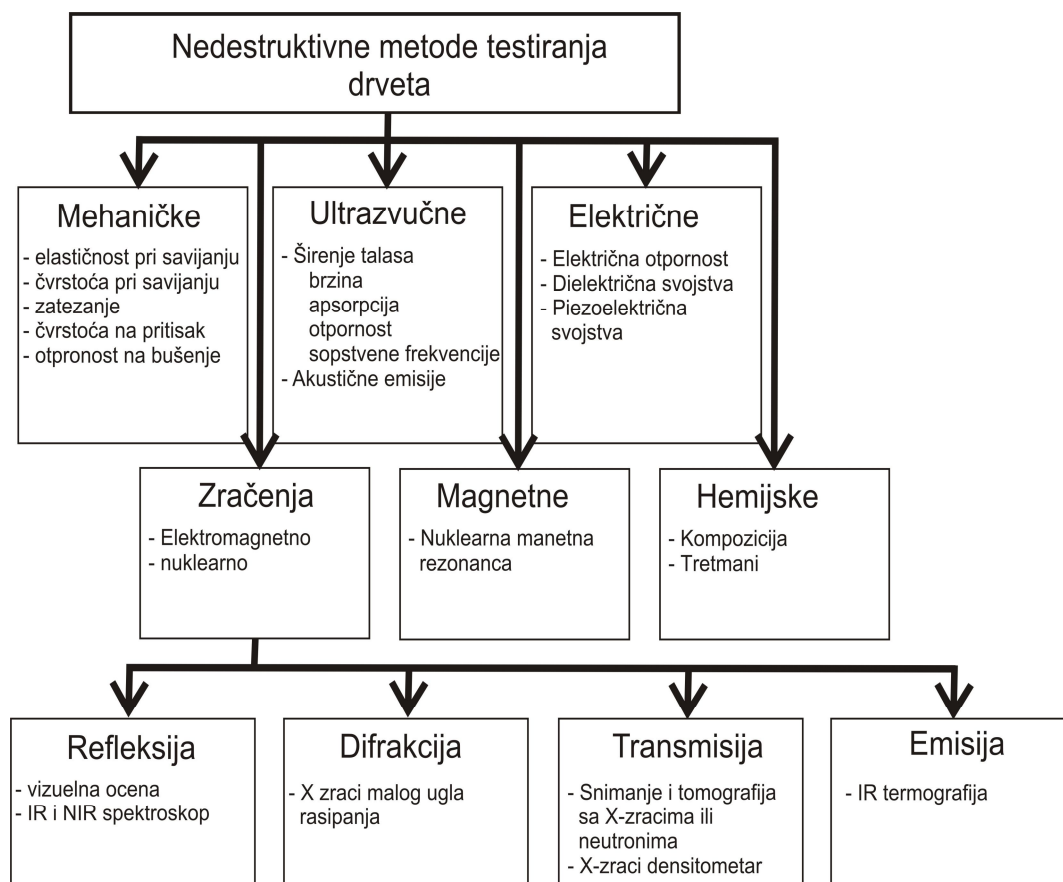
1.1. Vrste i primena nedestruktivnih metoda ispitivanja drveta

Nedestruktivne tehnike su veoma brzo i lako našle industrijsku primenu kod ispitivanja homogenih i izotropnih materijala kakvi su metal, staklo, plastika ili keramika. Kod takvih proizvoda, čija su svojstva dobro poznata, ove tehnike mogu veoma lako da detektuju prisustvo određenih nepravilnosti, da ih ponište i isključe iz daljeg procesa proizvodnje. Međutim, nedestruktivno ispitivanje drveta nije imalo isti trend razvoja, prvenstveno kao posledica njegove anizotropnosti, složenije građe i organskog porekla. Zbog toga se danas u drvnjoj industriji većina nedestruktivnih metoda još uvek razvija i istražuje.

Među najstarijim metodama ispitivanja drveta, bez njegovog razaranja, se smatra vizuelno ocenjivanje koje ima za cilj određivanje kvaliteta proizvoda od drveta na osnovu veličine i rasporeda grešaka na njegovoj površini. Ova metoda se i danas primenjuje kod određivanja kvaliteta rezane građe gde znanje čoveka u primeni standarda igra ključnu ulogu. Međutim, da bi se izbegao ljudski faktor, a zahvaljujući razvoju elektronike i tehnološkim modernizacijama, istraživači su još pre pola veka ispitali i primenili nekoliko nedestruktivnih tehnika za klasifikaciju građevinskih konstrukcija i određivanje kvaliteta ploča na bazi drveta (Bell et al. 1950; Galiginaitis et al. 1954; James 1959; Jayne 1955; Jayne 1959; Hoyle 1961; Mc Kean i Hoyle 1962; Senft et al. 1962). Rezultati ovih pionirskih istraživanja su dobijeni na osnovu postojanja zavisnosti između izmerenih nedestruktivnih parametara i statičkih mehaničkih svojstava drveta.

Ključne hipoteze nedestruktivnog ispitivanja prvi je postavio Jayne (1959) koji je pokazao da su variranja svojstava drveta kontrolisana istim faktorima kao i ona koja određuju njegovo mehaničko ponašanje. On je uspešno demonstrirao korelaciju između poprečnih vibracija i čvrstoće na savijanje. Teorija ovog autora se zasniva na činjenici da savijanje drveta proizvodi dodatne poprečne oscilacije i da bi trebalo da postoji matematička veza između nedestruktivnih pokazatelja i mehaničkih svojstava ispoljena kroz njihovu statističku regresionu analizu. Kasnije su samo potvrđeni ovi rezultati tako da je je Pellerin (1965) uspostavio vezu između istih oscilacija i dimenzija građe, a Kaiserlik i Pellerin (1977) između podužnih oscilacija i čvrstoće na zatezanje kod uzoraka sa različitim stepenom usukanosti. Galligan (1964) i Ross et al. (1998) su sve nedestruktivne metode ispitivanja svojstava drveta svrstali u šest osnovnih, a to su: mehaničke, ultrazvučne, električne, metode na bazi zračenja, magnetne i hemijske (Slika 1). Najveći broj, od prikazanih metoda, određuje svojstva drveta na posredan način tako da su njihovi uređaji konstruisani na principu korelacione zavisnosti između izmerenih i istraživanih svojstava.

Nedestruktivne metode, generalno, po definiciji ne utiču na integritet istraživanog materijala. Iako one isključuju mogućnost oštećenja i razaranja neke metode se, iako su slabo-razarajuće, smatraju nedestruktivnim.



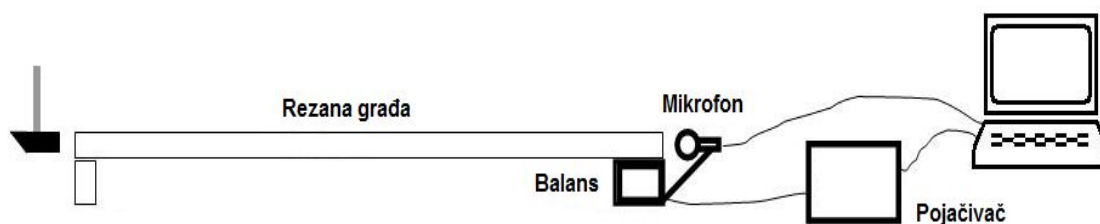
Slika 1. Klasifikacija nedestruktivnih metoda ispitivanja drveta (Galligan 1964; Ross et al. 1998)

U okviru mehaničkih i električnih tehnika konstruisani su i prvi komercijalni uređaji za nedestruktivno ispitivanje. Mašine za „stress grading“ su napravljene na principu određivanja modula elastičnosti pri savijanju na osnovu čije se vrednosti i poznate korelacione zavisnosti mogu odrediti čvrstoća na savijanje i/ili ostala svojstva drveta (Senft et al. 1962; Hoyle 1968; Logan 1978). Kod električnih tehnika izdvojio se uređaj za određivanje vlažnosti drveta (elektrovlagomer) koji radi na principu utvrđene korelacione zavisnosti između električne otpornosti proticanju jednosmerne struje i vlažnosti drveta. Pored

električnih svojstava u određivanju vlažnosti, gustine i sadržaja smole istakla se i primena dielektričnih karakteristika drveta (Tomppo et al. 2009).

Ultrazvučne metode su zasnovane na bazi prostiranja i emitovanja zvučnih talasa. Kod prostiranja zvučnih talasa kroz drvo ili proizvode od drveta uspostavljen je visok koeficijent korelacije između dinamičkog modula elastičnosti određenog pomoću gustine i brzine odnosno frekvencije zvuka, i mehaničkih svojstava drveta (Pellerin 1965; Galligan i Courteau 1965; Kaiserlik i Pellerin 1977; Gerhards 1980; Vogt 1985; Casado et al. 2010; Rohanova et al. 2010; Divos i Kiss 2010–Slika 2), vlažnosti (James et al. 1982), svojstava kompozita na bazi drveta (Ross i Pellerin 1988), biološke trajnosti (Hoyle i Pellerin 1978; Rutherford 1987; Bulleit i Falk 1985), svojstava furnira i furnirskih ploča (Jung 1979; Tomppo et al. 2008).

Kod procene kvaliteta drveta na osnovu emisije zvučnih talasa značajni rezultati su postignuti u predviđanju mehaničkih svojstava (Groom i Polensek 1987), biološke trajnosti (Beall i Wilcox 1987) i u proceni pukotina u drvetu (Beall 2002; Tiitta et al. 2007).



Slika 2. Određivanje mehaničkih svojstava na osnovu brzine prostiranja zvuka kod rezane građe (Divos i Kiss 2010)

Pored akustike (Repellin i Guyonnet 2003; Garcia et al. 2012; Miettinen et al. 2005) i promene boje (Bekhta i Niemz 2003; Patzelt et al. 2003; Johanson i Morén 2006; Brischke et al. 2007; Schnabel et al. 2007; González-Peña and Hale 2009b; Todorović et al. 2012) u proceni kvaliteta netretiranog i termički modifikovanog

drveta su se izdvojile i metode zračenja. Tehnike zračenja su, prema Slici 1, najbrojnije, ali su i, s obzirom na vrstu i karakter uređaja koje koriste, najnovije nedestruktivne tehnike ispitivanja drveta. Zbog toga je najveći broj eksperimenata izveden u poslednjih deset godina i to kroz primenu tehnika refleksije i transmisije „IC“ (infracrvenog), „X“ (iks) i „Y“ (gama) zraka (Divos i Bejo 2006; Tomazello et al. 2008). Pored tehnika kakve su ESR – (*engl. electron spin resonance*) (Ahajji et al. 2009), EIS – (*engl. electrical impedance spectroscopy*) (Meittinen et al. 2005) značajnu pažnja naučne javnosti, poslednjih godina, je privukla i primena bliske infracrvene spektroskopije NIR – (*engl. near infrared spectroscopy*).

Činjenice zbog kojih je ova metoda interesantna i zbog čega se izdvaja u odnosu na druge tehnike, jeste efikasnost i brzina merenja, kao i vrednost utvrđenog koeficijenta korelacije između svojstava drveta izmerenih laboratorijskim putem i predviđenih pomoću NIR metode. Uzimajući u obzir vezu između NIR zračenja i hemijskih molekula u drvetu kao i fleksibilnost instrumenata i brzinu ispitivanja, NIR tehnika je pokazala veliki potencijal kod istraživanja drveta kao organskog materijala. Pored mogućnosti da predvidi svojstva drveta, NIR tehnika poseduje i sposobnost da indentifikuje neke veoma interesantne pojave na drvetu.

Prethodna saznanja nam govore da je kod bukovine, kao najznačajnije lišćarske vrste na Balkanu, posebno interesantno potencijalno prisustvo lažne srčevine koje, prvenstveno zbog neujednačene i drugačije boje, može značajno da utiče na smanjenje iskorišćenja sirovine i vrednost gotovog proizvoda. S obzirom na značaj termičke modifikacije, u cilju promene boje i poboljšanja svojstava, i primene bliske infracrvene spektroskopije u ispitivanju drveta, nastala je potreba za novim rezultatima istraživanja primene termičke modifikacije kod bukovog drveta sa lažnom srčevinom i ispitivanja takvog novog proizvoda pomoću bliskog infracrvenog zračenja.

2. DOSADAŠNJA ISTRAŽIVANJA

U cilju kvalitetnijeg istraživanja navedene problematike, u ovom delu ćemo pokušati da napravimo, korišćenjem dostupnih nam literaturnih podataka, presek nivoa dosadašnje istraženosti navedenih svojstava. Budući da se većina svojstava termički modifikovane bukovine iz predela lažne srčevine i primena bliske infracrvene spektroskopije u njihovom predviđanju prvi put izučavaju, čini se da je najcelishodnije izložiti njihov nivo istraženosti po svakoj oblasti posebno.

U prvom delu ovog poglavlja će biti prikazani do sada objavljeni rezultati o svojstvima bukove lažne srčevine. Vrste termičke obrade i promene koje može izazvati visoka temperatura kod drveta će biti prikazani u drugome delu, dok će osnovni koncept i rezultati dosadašnje primene bliske infracrvene spektroskopije kod drveta biti obrađeni u trećem delu ovog poglavlja.

2.1. Uzroci nastanka i osnovna svojstva bukove lažne srčevine

Bukva pripada grupi difuzno poroznih vrsta sa bakuljavim drvetom, sa i bez lažne srčevine. Crvenkasti ton boje ima drvo evropske bukve (*Fagus sylvatica* L.), a drvo domaće bukve (*Fagus moesiaca* C.) ima beli ton boje. Zbog činjenice da je to najvažnija industrijska vrsta kod nas postala je veoma interesantna za nauku i praksu. Mikroskopske karakteristike bukovine prikazuje Vilotić (2000), a makroskopske, kakva je debljina kore i širina prstena prirasta, navode Davidović i Čemerkić (1963), Šoškić i Todorović (2003) i Popović et al. (2003). Osnovnim fizičkim svojstvima su se bavili Lukić-Simonović (1953, 1964, 1967), Pavić (1967), Davidović i Čemerkića (1963), Šoškić (1984), Lukić i Šoškić (1985), Kolin (1991), Šoškić i Todorović (2003), Popović i Todorović (2004) i Todorović (2007). Rezultati ovih radova pokazuju da je prosečna gustina u

apsolutno suvom stanju vlažnosti bukovine sa ovog područja 690 kg/m^3 , a da su utvrđene vrednosti utezanja najveće u poređenju sa ostalim domaćim vrstama. Do činjenice da bukva poseduje dobra mehanička svojstva su došli Davidović i Čemerkić (1963), Popović (1990), Šoškić i Popović (2002), Popović i Todorović (2004) i Popović i Todorović (2005).

Generalno, bukovina se dobro termički obrađuje (suši i pari), ima veliku tvrdoću i čvrstoću, ali je dimenzionalno nestabilna i veoma sklona krivljenju, vitoperenju i pucanju. Zbog svoje prijatne boje i dobrih mehaničkih svojstava ovo drvo je postalo nezamenjivo u enterijerima, ali je ono često ograničeno prisustvom tzv. lažne srčevine koja zbog svoje drugačije i nehomogenije boje značajno sužava polje upotrebe i smanjuje cenu finalnog proizvoda. Iz tog razloga je, ovaj deo bukovog drveta, postao predmet interesovanja mnogih autora.

Uopšteno srčevina, kao unutrašnji deo drveta, ne doprinosi fiziološkoj aktivnosti i uglavnom poseduje manji sadržaj vode od beljike. Kod većine vrsta srčevina je tamnija od okolnog drveta, a kod drugih kojih ima mnogo manje, iako je boja ista, prisustvo živih ćelija i higroskopsnost je značajno smanjena. Kod stabala sa tamnijom srčevinom promena boje je rezultat hemijskih reakcija u toku starenja i izumiranja parenhimatičnih ćelija (Ziegler 1967; Taylor et al. 2002). Visoka koncentracija ugljen dioksida ili etilena, proces sušenja ili niski sadržaj kiseonika su razmatrani kao uzroci nastanka srčevine kod drveta (Taylor et al. 2002). Neki od njih igraju značajnu ulogu, ali ne nude dovoljno jasnu sliku o procesu kako ovo drvo nastaje. Kod smrče je u delu beljike nađena koncentracija kiseonika manja od 1 % i Eklund (2000) pokazuje da ovoliko prisustvo kiseonika u ovom delu drveta uzrokuje izumiranje parenhimatičnih ćelija. Sa druge strane, Spicer i Holbrook (2005) su našli smanjenje sadržaja kiseonika idući od kore ka centralnom delu, ali njegova koncentracija je bila previše visoka da bi mogla da dovede do izumiranja parenhimatičnih ćelija tako

da su navedeni autori zaključili da kiseonik ne može biti uzrok formiranja srčevine kod jasena i javora.

Za drvo bukve je karakteristična pojava tzv. fakultativne lažne srčevine (Torelli 1984; Hofmann 2006), koja se od okolnog drveta razlikuju uglavnom po nehomogenoj crvenoj boji koja ovo drvo čini značajno manje vrednim na tržištu. Takva obojena srž naziva se neprava (*nem. Falschkern – lažna jezgra*) ili kern (*nem. kern*).

Proučavanje uzroka nastanka lažnog srca kod bukovine traje više od 150 godina. Karadžić (1981) navodi da se ovim pitanjem prvi bavio Hartig T. još 1851. godine, a nešto kasnije i Hartig R. Oba autora su smatrala da je nastanak lažnog srca posledica prodora kiseonika u središnji deo stabla. Na pitanje o uzroku nastajanja lažnog srca kod bukovine još uvek nije dat konkretan odgovor.

Generalno postoje dve teorije. Zycha (1948) smatra da preko suvih grana i drugih ozleda dolazi do prodora vazduha u drvo, sadržaj vode pada ispod 60%, a povećano učešće vazduha dovodi do oksidacionih procesa u parenhimatičnim ćelijama i stvaranja tila i materija centralnog dela. Prodor kiseonika uzrokuje transformaciju rastvorljivih ugljenih hidrata i skroba u obojene fenolne materije u još uvek živim parenhimatičnim ćelijama (Bauch i Koch 2001). Da su oksidacioni procesi uzrok slažu se, prema Sorz-u i Hietz-u (2008) i drugi autori Kucera i Pohler, Seeling, Koch et al. i Knoke.

Necesity (1966) smatra da ne postoji razlika u procesu stvaranja pravog i lažnog srca. U oba slučaja se radi o fiziološkom procesu, dakle postepenom starenju parenhimatičnih ćelija. Kod pravog srca u pitanju je prirodno starenje, dok kod vrsta sa lažnim srcem dolazi do starenja neprirodnim putem, usled

faktora spoljne sredine (nagli mrazevi), prodora vazduha preko spoljnih ozleda ili enzimatiskog dejstva gljiva.

Postavljajući za cilj rada odgovor na pitanje da li je kiseonik uzrok nastanka lažne srčevine Sorz i Hietz (2008) su došli do interesatnih rezultata. Oni su naveli da je promena boje bila više izrađena kod manjeg prisustva kiseonika, od 20 do 50 %, nego kod učešća od 100 %. Činjenica da je diskoloracija nađena i kod odsustva kiseonika, moglo bi biti uzrok ili hemijskih reakcija ili kao razlog za prolazak kiseonika u radijalnom pravcu kao posledica potrebe enzima sa velikim afinitetom prema kiseoniku. Navedeni autori, isto tako, pokazuju da promena boje lažne srčevine nisu uzrok žive parenhimatične ćelije odnosno njihovo izumiranje, jer su spoljni i unutrašnji deo imali sličnu boju posle oksidacije sa istim procentom kiseonika.

Wernsdörfer (2005) i Nemeth et al. (2001) navode da postoje četiri oblika lažnog srca: okruglo, u obliku oblaka, nepravilno i zvezdasto (Slika 3). Sa druge strane Karadžić (1981) zapaža da, po obliku i zdravstvenom stanju, postoji pet kategorija lažnog srca. Jednolično i dvostruko lažno srce se mogu smatrati zdravim, kod mozaičnog su gljive izolovane u 50% slučajeva, dok su zrakasto i nepravilni oblici lažnog srca, po pravilu, sa visokim procentom izolovanih gljiva. Isti autor smatra da na veličinu lažne srčevine utiču i ozlede na stablu, naročito u donjim delovima, i da se njihov uticaj ispoljava do desetog metra visine.

Takođe, na veličinu lažnog srca direktno utiče i starost stabla. Odsustvo nastanka lažnog srca je povezano sa sporim starenjem parenhimatičnih ćelija (Torelli 1984). Karadžić (1981) je utvrdio da se kod stabala izdanačkog porekla ova greška javlja već oko 45 godine života, dok kod stabala semenskog porekla donja starosna granica iznosi 75 godina. Prema Wernsdörfer-u (2005) Krempf i Mark pokazuju da se srčevina javlja kod stabala starosti između 100 i 120 god. ,

a Lanier i Le Tacon kod stabala između 120 i 150 godina. Prema Wernsdörfer (2005) Redde konstatuje da sva stabla stara preko 150 godina poseduju lažno srce, dok Knoke (2003) navodi da je to na granici od 180 godina.



Slika 3. Različiti oblici lažne srčevine: okruglo (gore levo), u obliku oblaka (gore desno), nepravilno (dole levo) i zvezdasto (dole desno) (Nemeth et al. 2001)

Istraživanjem uticajnih faktora na lažno srce bavio se Rebula (2004) koji navodi da na pojavu i veličinu lažnog srca utiču prečnik, visina i starost stabla, njegova razgranatost, udeo krošnje u visini stabla i širina prstenova prirasta. Rebula konstatuje da najveći uticaj imaju dimenzije i starost stabla, dok ostali faktori utiču u znatno manjoj meri. Povećanje sadržaja lažnog srca sa prečnikom stabla su prikazali Höwecke et al. (1991) kao i Mahler i Höwecke (1991). Vezu između spoljašnjih karakteristika stabla i prisustva lažne srčevine su utvrdili Torelli (1984), Knoke (2003) i Büren Von (2002).

O uticaju povrede i oštećenja kore kao i nastalih pukotina na nastajanje obojavanja su se bavili Sachsse i Simonsen (1981) i Bauch i Koch (2001), a o uticaju izumiranja korenja Walter i Kucera (1991). Nikolić (1971) je, proučavajući bukova stabla sa Goča, naveo da na stablima tanjim od 25 cm nije konstatovano prisustvo lažnog srca, dok je varijacija velika kod stabala do 42 cm prečnika na prsnoj visini.

Iz prikazanog je vidljivo da, bez obzira na veliki broj istraživanja, uzrok nastanka lažnog srca nije jasno definisan. Mišljenja su podeljena i svode se na mogućnost nastanka lažnog srca usled dejstva kiseonika, gljiva ili kao posledica odbrane stabla od spoljašnjih uticaja. Nezavisno od uzroka nastanka i rasprostiranja ove greške, za preradu i korišćenje bukovog drveta bitna su saznanja kako o njenom uticaju na kvalitet sortimenata (Skakić 1985; Šoškić et al. 2004; Šoškić i Milić 2005; Popadić 2006) tako i o njenim svojstvima.

Zdrava lažna srčevina se, po karakteristikama, minimalno razlikuje od zdravog belog drveta bukve. Lukić-Simonović (1971) konstatuje da lažna srčevina ima veću gustinu i veće utezanje, dok Škaljić (2002) prikazuje da je drvo nepravde srži trajnije i da ima veću gustinu (u apsolutno suvom stanju za 1,0 do 9,5%), tvrdoću i toplotnu moć. Isti autor navodi da se bukovo drvo, iz ovog područja, teže cepa i impregnira, jer su mu sudovi ispunjeni tilama.

Pöhler et al. (2006) zapažaju da se beljika i lažna srčevina kod bukovine ne razlikuju u tangencijalnom bubrenju, a da postoji značajna razlika između gustine, vlažnosti, širine prstena prirasta, radijalnog bubrenja i Brinel-ove tvrdoće.

Istražujući hemijska svojstva bukovog drveta Albert et al. (2003) su prikazali da je sadržaj celuloze i ekstrakta bio niži, a učešće pepepla veće kod lažne srčevine. U sadržaju lignina nije bilo razlike, kao i u koncentraciji mikro- i makroelemenata (K, Mg, Al, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu, S i N), ali je sadržaj kalcijuma bio veći, a fosfora manji kod bukove srčevine. Isti autori pokazuju da je pH vrednost lažne srčevine veća pri čemu kod beljike iznosi 5,48, a kod lažne srčevine 5,86. Ovi rezultati se podudaraju sa rezultatima do kojih je došao Seeling (1991). Albert et al. (2003) su utvrdili da je sadržaj fenola značajno manji kod lažne srčevine i posmatrajući po radijusu stabla učešće se povećava od kore do graničnog prstena između beljike i lažne srčevine i to za dvostruko veću vrednost kada se smanjuje u predelu lažne srčevine za oko 3 do 4 puta.

Do veoma interesantnih rezultata je došao Hofmann (2006) koji je istraživao značaj hemijskih parametara u formiranju lažne srčevine. On je pokazao da je formiranje hromofora (molekul odgovoran za boju) lažne srčevine rezultat mnogih vezanih faktora, od kojih su pH vrednost, kvalitet i koncentracija fenolnih jedinjenja i kvantitet i aktivnost oksidoredukcionih enzima najvažniji. Autor je prvi zaključio da enzimi peroksidaza i polifenol-oksidaza igraju veoma važnu ulogu u fiziologiji nastanka lažne srčevine. Pored toga, Hofmann je zaključio da visoka aktivnost enzima, detektovana u lažnoj srčevini, nije posledica prisustva gljiva pri čemu je ovaj rezultat potvrdio i ranija istraživanja da lažna srčevina nastaje kao posledica fizioloških postupaka. Hofmann je izolovao i pet fenolno-glikozidnih i četiri fenolna jedinjenja iz bukove lažne srčevin i zaključio da su difuzija molekula kiseonika zajedno sa povećanjem aktivnosti enzima i povećanjem pH vrednosti osnovni faktori koji generišu hemijske uslove u formiranju lažne srčevine.

Ovde je, takođe, važno istaći da sa pojavom lažnog srca dolazi do pojave tila, a sa tim i smanjenja propustljivosti drveta za vodu i gasove, što ograničava

mogućnost ubacivanja tečnosti ili gasova u lumene ćelija radi povećanja trajnosti, otpornosti na požar, dimenzionalne stabilizacije i dr. Isto tako drugačija boja u odnosu na okolno drvo bukovine, takođe, zahteva obradu drveta parenjem ili bajcovanjem i sl.

U većini evropskih standarda za rezanu građu je ograničeno prisustvo lažne srčevine u bukovim sortimentima, tako da ovakvo drvo bez obzira na svojstva, značajno snižava cenu gotovog proizvoda. Drvo iz predela bukove lažne srčevine se, zbog svoje nehomogene boje, ne može koristiti za dobijanje kvalitetnijih proizvoda, a naročito za enterijere i dekorativne svrhe. Uglavnom se, do sada, njegova upotreba svodila na proizvodnju ambalaže, za iver ili za ogrev.

Nekoliko istraživača se bavilo procenom ekonomskog gubitka usled prisustva ove pojave kod bukovine. Prema Knoke (2002) Richter prikazuje da područje Severne Rajne-Westphalia godišnje izgubi oko 5,1 milion eura, dok Biró (2003) navodi da je, zbog prisustva lažne srčevine kod stabala starosti oko 100 god., gubitak u prihodu od prodaje bukovog drveta, iz Somogy šuma u Mađarskoj, za 2003 godinu iznosio 1,6 miliona forinti tj. oko 5470 evra.

Treba istaći da drvo nije samo kompleksan prirodni materijal koji se posmatra i proučava, već i materijal koji se može menjati i modifikovati, smišljenom i dobro odabranom metodologijom. Uz ovu činjenicu, a u cilju smanjenja gubitaka nastalih usled prisustva lažne srčevine, neophodno je primeniti određeni tretman na bukovom drvetu. Cilj ovog tretmana bi bio da, sa jedne strane, izjednači svojstva i boju beljike i lažne srčevine, a sa druge, da se dobije proizvod sa značajno poboljšanim svojstvima koja će zadovoljiti potrebe tržišta. Ono što je možda i najvažije jeste da ova modifikacija treba da doprinese kako poboljšanju iskorišćenja bukovog drveta tako i jednakoj upotrebi ova dva dela bukovine.

2.2. Termički modifikovano drvo kao „nov materijal“

Modifikacija drveta je proces koji poboljšava svojstva drveta dajući nov ekološki proizvod sa značajno većim poljem upotrebe u odnosu na proizvod od netretiranog prirodnog drveta (Hill 2006). Termički modifikovano drvo se dobija temperaturnim tretmanom na neuobičajeno visokim temperaturama (160-250° C). Kao rezultat ovakvog tretmana dobija se proizvod koga odlikuju bolja dimenzionalna stabilnost, povećana prirodna trajnost i sa estetskog aspekta postiže se prijatnija tamnija boja drveta.



Slika 4. Fasadne obloge (levo) i terasa (desno) od termički modifikovanog drveta (Foto: TimberCentre, Letonija)

Ono što čini ovo drvo posebnim, i zbog čega je njegova industrijska proizvodnja sve veća, jeste i činjenica da se proizvodi od ovog drveta, zbog svojih modifikovanih svojstava, mogu upotrebljavati u sredinama u kojima se korišćenje netretiranog drveta dovodi u pitanje (Slika 4).

2.2.1. Istorija zagrevanja drveta

Metod termičke obrade drveta je poznat od davnina. Ljudi su nagorevali površinu drveta otvorenim plamenom kako bi ga učinili što otpornijim pri upotrebi u spoljašnjoj sredini. Još su Vikinzi koristili ovaj metod kako bi zaštitili drvenu građu koju su koristili kao ogradu, a i Afrička plemena su kalila svoja

koplja zagrevanjem. Prema Sundqvist-u (2004) Tiemann je još 1920 godine prikazao da se zagrevanjem smanjuje bubrenje odnosno higroskopnost drveta. Esteves i Pereira (2009) navode da je Kollmann je koristio proces modifikacije drveta dejstvom visoke temperature i densifikacije i dobio proizvod koji je nazvao „Lignostone“ (Lignoston).

U periodu od 1930 do 1950 god. je uglavnom u Americi razvijano i istraživano termički tretirano drvo sa ciljem poboljšanja njegove higroskopnosti odnosno dimenzionalne stabilnosti (Stamm i Hansen 1937). Međutim, sem ovih istraživanja u to vreme ništa nije urađeno po pitanju komercijalizacije, jer se smatralo da termički tretirano drvo nije dovoljno pouzdano za građevinske konstrukcije zbog svojih lošijih mehaničkih svojstava (Stamm 1956; Stamm 1964).

Kasnije je, prema Estevesu i Pereiri (2009), izvedeno mnogo eksperimenata na polju utvrđivanja svojstava termički modifikovanog drveta uglavnom u Nemačkoj u vremenu od 1950 do 1970 godine. Zabeleženi su prvi rezultati o biološkoj otpornosti na napade gljiva, sorpcionim svojstvima i mehaničkim svojstvima.

Od 1980. godine je počelo veliko interesovanje za ekološki prihvatljivim procesima u industriji. Tada je termička modifikacija po prvi put krenula u svoju komercijalizaciju prvenstveno zbog dobijanja proizvoda sa značajnom otpornošću na napade gljive, jer su se do tada koristila razna hemijska sredstva sa negativnim dejstvom na životnu okolinu.

U prilog tome, Evropska unija je razvila program o poboljšanju svojstava manje trajnih vrsta drveta putem procesa pirolize. Razvoju ovog programa su značajno doprinela istraživanja koja su započeta u Holandiji, Francuskoj, Nemačkoj i Finskoj. Osnovna koncepcija razvijenih procesa je tretiranje rezane

građe na temperaturama preko 160 °C. Svi ovi procesi se međusobno razlikuju po režimima obrade i po vrsti zaštinog i grejnog medijuma, tj. da li se primenjuje azot ili para, vlažan ili suv vazduh ili ulje kao grejni medijum (Militz 2002).

2.2.2. Proizvodnja termički modifikovanog drveta

U Francuskoj su razvijene dve metode za termičku obradu drveta koje su nazvane „Retifikacija“ i „Bois Perdure“ (Bourgois i Guyonnet 1988; Dirol i Guyonnet 1993; Kamden et al. 1999). U procesu Retifikacije koristi se drvo vlažnosti 12 % i tretira u jednoj fazi na temperaturi od 200 do 240° C. Kao zaštitini gas se koristi azot sa maksimumom od 2 % kiseonika. Proces „Bois Perdure“ koristi sirovo drvo, koje se prvo suši, a zatim zagreva na temperaturi od 200 do 240° C.

U Finskoj je razvijen „Thermowood“ proces koji je verovatno najuspešniji u Evropi. Ovaj metod je patentirao Viitaniemi et al. (1997) gde se kao grejni medijum koristi prezasićena para (Viitanen et al. 1994; Viitaniemi and Jämsä 1996). Kao krajnji rezultat finskog procesa, u toku koga se termički modifikovalo drvo bora, smrče, breze i jasike, dobijeni su proizvodi koji su nazvani ThermoWood – TermoDrvo.

Generalno, proces termičke modifikacije u okviru „ThermoWood“ procesa se izvodi kroz 3 osnovne faze. U prvoj fazi se povećava temperatura, rastući ubrzano do vrednosti od 100 °C. Zatim se temperatura povećava do 130 °C gde tokom ovog procesa dolazi do sušenja drveta do apsolutno suvo stanja. Trajanje ove faze zavisi od početne vlage drveta, vrste drveta i debljine građe. U drugoj fazi se temperatura dalje povećava do 230 °C (Militz 2002) ili do 240 °C

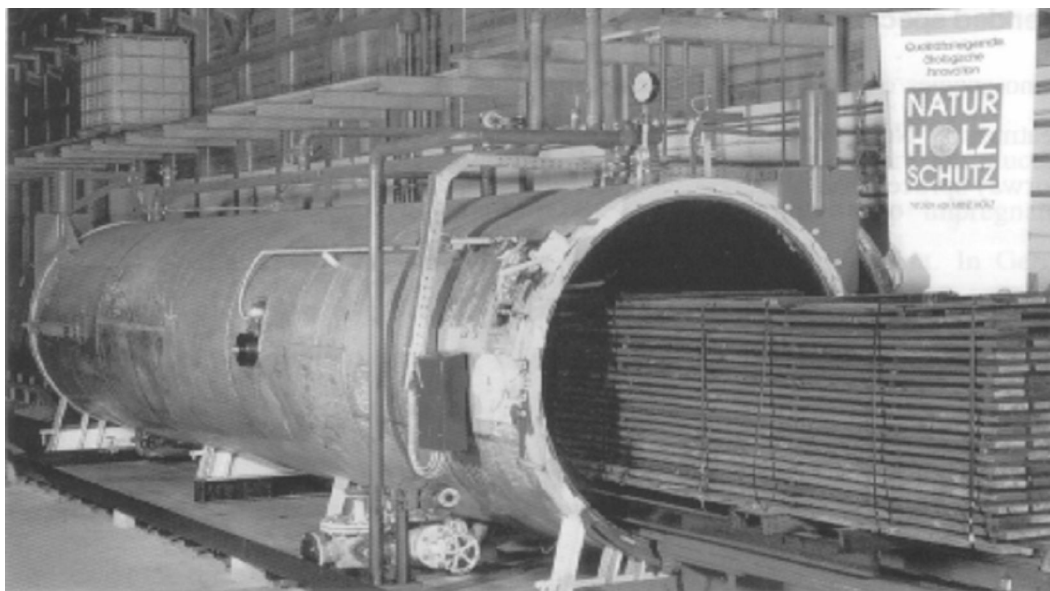
(Syrjänen i Kangas 2000). U završnoj fazi se temperatura konstantno smanjuje pomoću raspršivača vode do temperature od 80 do 90 °C (Militz 2002). Ovaj proces traje sve dok sadržaj vode u drvetu ne dostigne nivo od 4 do 7 % i potrebno ga je kontrolisati kako usled velikih razlika u temperaturi ne bi došlo do pojave pukotina.

Prema Finskom udruženju - Finnish Thermowood Association proizvodnja termodrveta se u članicama udruženja povećala od 18799 m³ u 2001 godini do 72485 m³ u 2007. godini. Prema Boonstra (2008) od ukupne količine proizvedenog termički tretiranog drveta u 2007. godini od 130800 m³, učešće finskog termodrveta je bila oko 90 %. Najveća količina proizvedenog drveta je prodana u Evropi, preko 92 %.

U Holandiji je razvijen i primenjen „Plato Wood“ (Boonstra et al. 1998; Tjeerdsma et al. 1998a). Ovaj proces koristi sirovo drvo koje se termički obrađuje u četiri koraka. Prvi korak se naziva hidrotermoliza i traje od 4 do 5 sati na temperaturi od 160 do 190° C sa vlažnim vazduhom i pod pritiskom iznad atmosferskog (Boonstra et al. 1998). U drugoj fazi drvo se suši do 10 % vlažnosti konvencionalnom metodom u toku 3 do 5 dana. U trećoj fazi drvo se opet zagreva od 170 do 190° C u toku 14 do 16 sati, ali sada u suvim uslovima (Militz 2002). U poslednjem koraku se vlažnost drveta povećava do normalnih uslova korišćenja.

Medijum za zagrevanje u ovom procesu može biti para ili vazduh. Termički modifikovano drvo, proizvedeno na ovaj način, je komercijalizovano i proizvedeno u postrojenjima fabrike „Plato International“ u Arnhemu (Holandija) sa proizvodnim kapacitetom od 15000 m³ godišnje.

U Nemačkoj je razvijen proces koji se prilično razlikuje od prethodno navedenih, jer se za zagrevanja drveta koristi biljno ulje visoke temperature – OHT (*engl. oil heat treatment*). U ovom procesu se vrelo ulje ubacuje u zatvorene komore zajedno sa sirovim drvetom pri čemu tretman na visokoj temperaturi traje od 2 do 4 h za 18 sati ukupnog trajanja tretmana zajedno sa fazama zagrevanja i hlađenja. Ulje predstavlja dobar medijum prvenstveno zbog dobrog i brzog zagrevanja i isključenja dotoka kiseonika, ali ovaj metod ima i svojih nedostataka koje se ogledaju u tome što laneno ulje ima neprijatan miris (Militz 2002) i što drvo apsorbuje veliku količinu ulja tako da se njegova masa povećava od 50 do 70 % (Sailer et al. 2000; Rapp et al. 2001). Trenutno postoji jedna fabrika u vlasništvu kompanije Menz Holz (Slika 5) u Reulbach-u, koja radi od avgusta 2000. godine.



Slika 5. Komora za termičku modifikaciju drveta pomoću biljnog ulja (*Menz-Holz, Nemačka*)

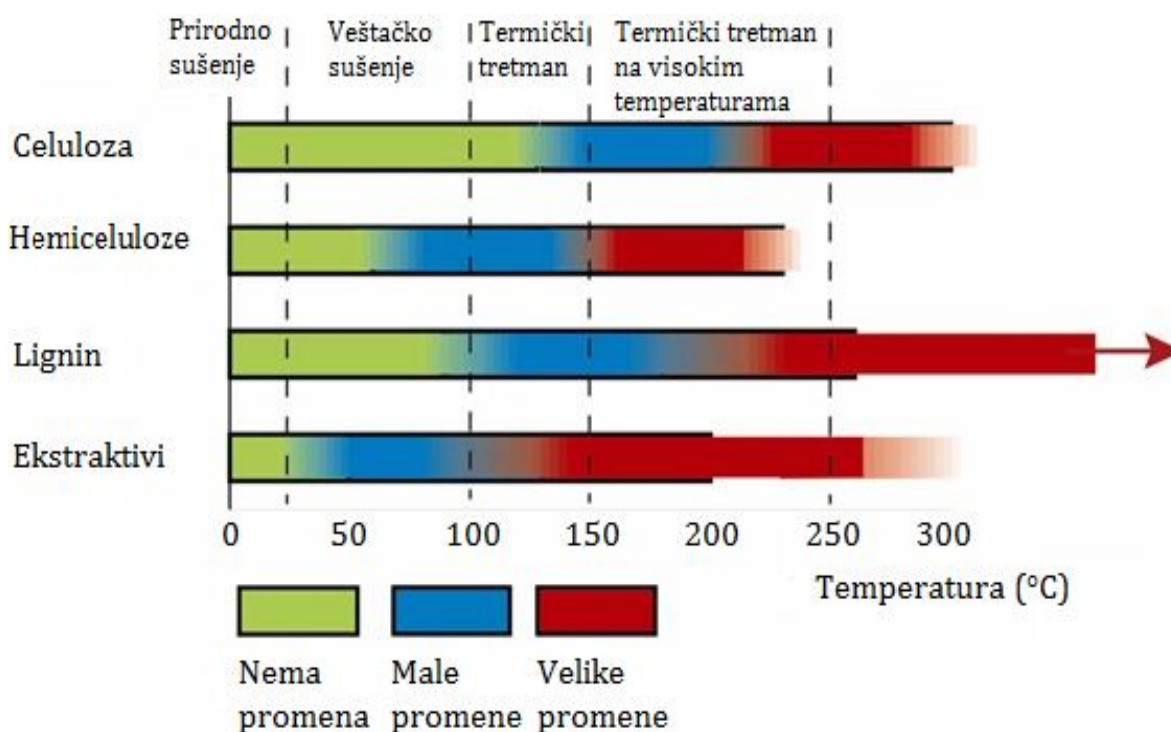
Proizvodnja termički modifikovanog drveta po prethodno navedenim procesima dostigla je nivo od nekoliko desetina hiljda kubika godišnje, ali je do sada vrlo malo podataka objavljeno o globalnoj proizvodnji i potrošnji ovakvog drveta.

2.2.3. Osnovna svojstva termički modifikovanog drveta

a) Transformacija celuloze, hemiceluloze i lignina sa povećanjem temperature

Osnovne komponente drveta (celuloza, hemiceluloze i lignin) se transformišu na različite načine pod uticajem temperature (Slika 6). Generalno, razgradnja celuloze i lignina je sporija od hemiceluloza. Ekstraktivi su dodatni sastojci koji ne predstavljaju strukturnu komponentu drveta tako da većina sastojaka polako isparava iz drveta u toku termo obrade. Zagrevanjem na nižim temperaturama između 20 i 150 °C, drvo se suši i gubi najpre slobodnu, a potom i vezanu vodu.

U eksperimentima sa termodrvetom najčešće korišćene temperature za obradu su između 180 i 250 °C. Na ovim temperaturama drvo prolazi kroz važne hemijske promene, dok na temperaturama iznad 250 °C počinje proces karbonizacije (ugljenisanja) uz stvaranje ugljen dioksida i drugih produkata.



Slika 6. Promene osnovnih hemijskih jedinjenja u drvetu pod dejstvom temperature (Sundqvist 2004)

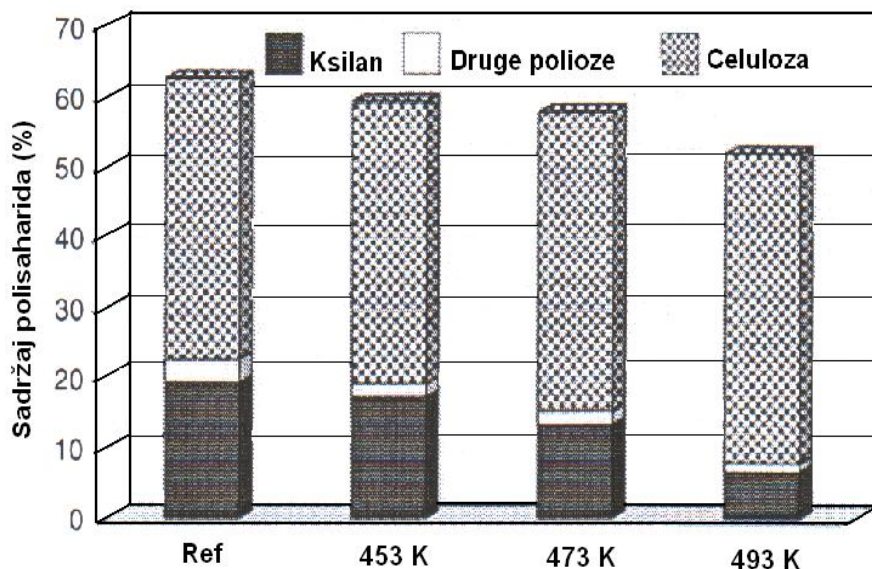
Promene koje se dešavaju u drvetu na temperaturama ispod 40° C su uglavnom praćene fizičkim promenama kakve su isparavanje vode i ekstraktiva kao što su terpeni (Manninen et al. 2002). Međutim, Manninen et al. (2002) navode da u toku eksploatacije, naročito u spoljnim uslovima drvo može biti izloženo raznim vrstama buđi ili bakterijama koje mogu izazvati proces truljenja drveta. Enzimskom degradacijom se mogu proizvesti organske kiseline koje mogu doprineti procesu daljeg truljenja.

Minorne hemijske promene se počinju dešavati u temperaturnom intervalu između 40 i 90° C, koje uglavnom potiču od nekih ekstraktiva. Sušenjem bora i smrče u ovom opsegu, nađena je velika koncentracija monoterpena (Englund i Nussbaum 2000).

Daljim povećanjem temperature od 90 do 150° C promene u svojstvima su očiglednije, prvenstveno u smanjenju čvrstoće drveta i promeni sorpcije (Schneider 1971; Schneider 1973). McDonald et al. (2000) i McDonald et al. (2002) su prikazali da kondenzat, koji je nastao sušenjem drveta kalifornijskog bora (*Pinus radiata D. Don*) na temperaturi od 100° C sadrži značajnu količinu formaldehida, sirćetne kiseline, metanola, furfurala i dr. Ugljeni hidrati lišćara i četinara se slično menjaju u toku termičkog tretmana pri čemu je značajan gubitak, u masi hemiceluloza i celuloza, zabeležen već na temperaturi od 130° C za 24 h (Kollmann i Fengel 1965).

Esteves i Pereira (2009) navode da visoka temperatura menja hemijski sastav i to tako što se kod hemiceluloza dešavaju reakcije deacetilovanja, depolimerizacije i dehidratacije, kod celuloze povećanje kristaličnosti, kod lignina strukturne promene, slobodni molekuli, reakcija kondenzacije i poprečno povezivanje i na kraju kod ekstraktiva se odigrava emisija isparljivih organskih komponenti i nastanak novih jedinjenja. Celuloza je manje podložna transformaciji prvenstveno zbog svoje kristalne prirode koja se ne menja sa

temperaturom. Windeisen et al. (2007) su prikazali da se značajno smanjenje sadržaja celuloze kod termički modifikovane bukovine dešava na temperaturi od 220° C (493 K) (Slika 7).



Slika 7. Sadržaj polisaharida pre i posle termičkog tretmana kod bukovine (Ref – netretirani, 453 K – 180° C, 473 K – 200° C i 493K – 220° C) (Windeisen et al. 2007)

Kristaličnost celuloze se povećava zbog razgradnje njenih amorfnih područja ukoliko se drvo izlaže temperaturama do 200° C (Fengel i Wegener 1989). Prema Estevesu i Pereiri (2009), Boonstra i Tjeerdsma ističu da povećanje kristalnih područja celuloze rezultira smanjenjem dostupnosti hidroksilnih grupa molekulima vode, a sve to dovodi do smanjenja ravnotežne vlažnosti drveta.

Zagrevanjem drveta dolazi do hidrolize i stvaranja sirćetne kiseline iz acetilnih grupa hemiceluloze. Oslobođena kiselina ima ulogu katalizatora u procesu hidrolize hemiceluloza do rastvorljivih šećera. Razgradnja hemiceluloza vodi do stvaranja formaldehida, furfurala i drugih aldehida (Tjeerdsma 1998a). Furfural i hidroksimetilfurfural su produkti razgradnje pentoza i heksoza (Nuopponen et al. 2004) i u isto vreme podležu reakcijama dehidratacije uz

smanjenje hidroksilnih grupa (Weiland and Guyonnet 2003). Viitaniem (1997) je prikazao da se na temperaturama većim od 230° C sadržaj ksiloze i manoze smanjuje u drvetu, dok arabinoze i galaktoze nestaju.

Niemz et al. (2010) su ispitivali pH vrednost, sadržaj ekstraktiva, ugljenih hidrata (glukoze), hemiceluloza i ukupnog fenola kod termički modifikovanog drveta bukve, duglazije, bora i smrče. Autori su utvrdili da postoji razlika između lišćara i četinara kako kod netretiranog tako i kod termički tretiranog drveta. Poređenja radi kod bukovine je sadržaj hemiceluloza smanjen za oko 2,43 puta a kod bora skoro da i nije došlo do promene (za 1,07 puta) (Tabela 1).

Tabela 1. Hemijske promene kod termički modifikovanog drveta bukve i bora (Niemz et al. 2010)

r.b.	Svojstvo	Bukva			Bor		
		0	1	2	0	1	2
1	pH	4,16	3,57	3,62	4,10	3,92	3,59
2	Ekstraktivi (%)	3,6	8,5	11,9	6,8	7,0	8,0
3	Ukupni fenol (mmol/100g)	2,59	6,95	9,78	2,25	2,62	3,72
4	Uglenihidrati (mg/g)	23,2	199,2	65,1	15,84	66,46	55,64
5	Hemiceluloze (%)	13,6	10,4	5,6	6,8	8,7	7,3

0 – netretirano; 1,2 – termički tretirano drvo

Od svih komponenti drveta lignin je jedinjenje koje najbolje podnosi visoku temperaturu. Difenil metanska kondenzacija je najčešća reakcija na temperaturi od 120 do 220 °C koja ima značajan uticaj na lignin tokom termičke obrade, kao što su njegova boja, reaktivnost i raspadanje. Veliki broj istraživanja pokazuje da se, tokom termičkog tretmana, učešće lignina povećava. Učešće se u primorskom boru (*Pinus pinaster*) povećalo sa 28 % na 41%, 54% i 84% za 0,5; 1; i 4 h, respektivno, pri temperaturi od 260° C (Bourgois and Guyonnet 1988). Slične rezultate objavio je Esteves et al. (2008b). Potrebno je napomenuti da lignin koji je određen nije zapravo čist lignin, jer je više autora primenilo

reakcije polikondezacije sa drugim komponentama ćelijskog zida, što je rezultiralo daljim poprečnim povezivanjem i povećanjem učešća lignina (Tjeerdsma and Militz 2005; Esteves et al. 2008 b). Kotilainen et al. (2000) su proučavali hemijske promene tokom termičkog tretmana u drvetu belog bora i smrče i uvideli povećanje karbonilnih grupa u ligninu.

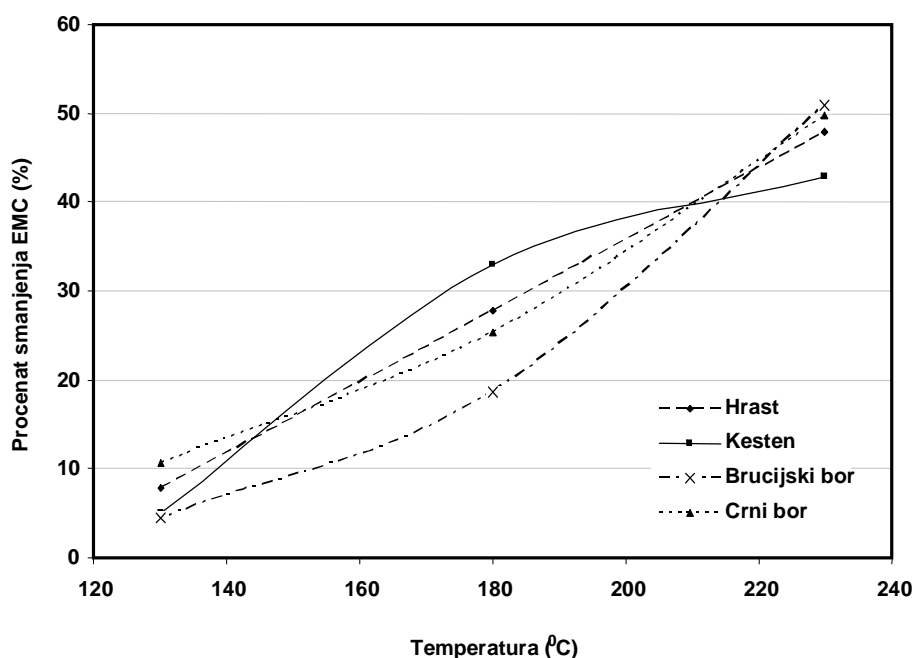
Većina ekstraktiva nestaje ili se razgrađuje tokom termičke obrade, posebno oni najisparljiviji. Tom prilikom se mogu javiti novi sastojci koji se mogu ekstrahovati iz drveta kao posledica razgradnje komponenti ćelijskog zida. Bourgois et al. (1989) su ekstrahovali voskove, tanine i smolu iz belog bora na temperaturama između 240 i 290° C.

Nuopponen et al. (2003) su objavili da su masti i voskovi prošli kroz aksijalne parenhimatične ćelije do površine beljike, a da ih iznad 180° C više nije bilo. Esteves et al. (2008b) su, uprkos činjenici da većina ekstraktiva nestaje iz drveta tokom termo obrade, prikazali da se sadržaj nekih ekstraktiva povećava proporcionalno sa gubitkom mase, a zatim dolazi do njihovog smanjenja. To povećanje se odnosi na vodene i etanolne ekstraktive.

b) Fizička svojstva termički modifikovanog drveta

Jedna od osnovnih karakteristika termičkog tretmana jeste ta što on dovodi do destrukcije zidova anatomskih elemenata i smanjenja mase drveta pri čemu taj gubitak zavisi od vrste drveta, grejnog medijuma, primenjene temperature i vremena zagrevanja. Alén et al. (2002) su ispitivali gubitak mase kod smrče na temperaturama od 180° C i 225° C od 4 do 8 h zagrevanja i dobili da on iznosi 1,5 % na 180° C (4h) i 12,5 % na 225° C (6h). Esteves et al. (2007b) su dobili veći gubitak mase za lišćarsku vrstu eukaliptus (*Eucalyptus globulus*) nego za primorski bor (*Pinus pinaster*) tretiranih pod istim uslovima. Mazela et al. (2003) su uporedili gubitak mase belog bora tretiranog u vazduhu i u atmosferi sa

vodenom parom na temperaturama od 160° C, 190° C i 220° C u toku 6 h i 24 h i konstatovali da pri 6 h nema razlike, a da je kod 24 h gubitak mase uzoraka tretiranih sa vazduhom bio veći. Kamdem et al. (2002) su tretirali bukvu i smrču na temperaturama od 200° C do 260° C i dobili malo smanjenje ravnotežne vlažnosti za smrču od 8 % do 7 % pri 66 % relativnoj vlažnosti, od 14 % do 11 % pri 86 % i od 26 % do 20 % pri relativnoj vlažnosti od 100 %. Za bukvu su rezultati bili bolji i iznosili su od 10 % do 5 %, od 14,5 % do 8 %, od 21,8 % do 12 %, pri relativnim vlažnostima vazduha od 66 %, 86 % i 100 %, respektivno.



Slika 8. Procenat smanjenja ravnotežne vlažnosti (*engl. EMC – equilibrium moisture content*) usled dejstva temperature (Akyildiz i Ates 2008)

Akyildiz i Ates (2008) su istraživali smanjenje ravnotežne vlažnosti usled povećanja temperature kod hrasta, kestena, crnog bora i brucijskog bora i došli do rezultata da pri dejstvu temperature od 230° C i vremenu od 8h smanjenje ravnotežne vlažnosti, u odnosu na netretirano drvo, iznosi 50,9 % (Slika 8). Militz (2002) je istraživao uticaj termičkog tretmana na krivu apsorpcije i desorpcije i zaključio da efekat histerezisa ostaje i da nema značajnog povećanja razlika između apsorpcije i desorpcije u odnosu na netretirano drvo. Metsä-

Metsä-Kortelainen et al. (2006) su prikazali da nema razlike u vrednosti apsorpcije između termički tretirane srčevine i beljike.

Smanjenje higroskopnosti dovodi do poboljšanja dimenzionalne stabilnosti. Tjeerdsma et al. (1998b) su prikazali da se ukupno bubrenje (od tačke zasićenosti vlakanaca do apsolutno suvog drveta) smanjilo za 7,3 % i 5,7 % kod bukve (*Fagus sylvatica*) i za 4,7 % i 2,8 % kod belog bora. Yildiz (2002) je proučavajući dimenzionalnu stabilnost termički tretiranog bukovog drveta (*Fagus orientalis*) na temperaturama od 130° C, 150° C, 180° C i 200° C u trajanju od 2, 6 i 10 h prikazao povećanje dimenzionalne stabilnosti sa povećanjem temperature za čak 50 % kod temperature od 200° C.

Poboljšanje dimenzionalne stabilnosti zavisi od vrste drveta (Millitz 2002) i anatomskog pravca (Sailer et al. 2000; Tjeerdsma et al. 1998b). Esteves et al. (2007; 2008a) napominju da iako je poboljšana dimenzionalna stabilnost u tangencijalnom pravcu, anizotropija bubrenja je još uvek prisutna.

Poboljšanje dimenzionalne stabilnosti je uglavnom uslovljeno smanjenjem higroskopnosti drveta kao posledica promene i transformacije hemijskih komponenata termički modifikovanog drveta. Prema Estevesu i Pereiri (2009) Dirol i Guyonnet navode da je osnovni razlog smanjenja bubrenja drveta u formiranju polimera od nekih šećera koji su manje higroskopni od hemiceluloza od kojih su nastali. Tjeerdsma et al. (1998) konstatuju da je verovatni razlog poboljšanja dimenzionalne stabilnosti u gubitku metil radikala od nekih gvajacil i siringil jedinica lignina. Ove hemijske promene dovode do povećanja sadržaja lignina, koji je usput rečeno hidrofoban. Isto tako, poprečnim povezivanjem molekuli postaju manje elastični i lanci celuloze imaju manje mogućnosti da se prošire ulaskom dodatne količine vode. Sa druge strane Weiland i Guyonnet (2003) i Kamdem et al. (2002) navode da razlog za

poboljšanje dimenzionalne stabilnosti ne može biti poprečno povezivanje već destrukcija hidroksilnih grupa i manji afinitet prema vodi takvog drveta.

c) Mehanička svojstva termički modifikovanog drveta

Najveći broj mehaničkih svojstava se smanjuje sa povećanjem temperature što predstavlja glavni nedostatak procesa termičke modifikacije drveta. Dobljene vrednosti čvrstoće u najvećem broju slučajeva ograničavaju primenu ovakvog proizvoda naročito u slučajevima gde drvo trpi najveća opterećenja. Zabeleženi gubici se uglavnom odnose na statičku čvrstoću na savijanje. Međutim zabeležen je i pozitivan uticaj visoke temperature na neka mehanička svojstva npr. tvrdoću i čvrstoću na pritisak. Boonstra et al. (2007) konstatuju da gubitak mehaničkih svojstava zavisi prvenstveno od hemijskih promena koje su nastale u toku tretmana i da je povećana tvrdoća posledica prisustva većeg sadržaja ekstraktivna na površini termički tretiranog drveta, dok je veća vrednost čvrstoće na pritisak posledica dodatnog umrežavanja lignina. Takođe, isti autori navode da čvrstoća drveta, generalno, zavisi od vrste primenjenog termičkog tretmana. U prilog tome Hill (2006) iznosi da je gubitak „brži“ kod zatvorenih u odnosu na otvorene sisteme, da je veći u vazduhu u odnosu na anaerobne uslove i kod hidrotermičkih u odnosu na higrotermičke tretmane.

Ispitujući dejstvo različitih termičkih tretmana na mehanička svojstva papiraste breze (*Betula papyrifera*) Poncsak et al. (2006) su došli do sledećih zaključaka: da savojna čvrstoća i otpor pri izvlačenju vijaka opada sa povećanjem temperature, naročito iznad 200° C; da nije primećen uticaj termičkih tretmana na modul elastičnosti; da se tvrdoća drveta lagano povećava iznad 200° C i da sporije zagrevanje do željene temperature i povećanje trajanja tretmana smanjuju mehanička svojstva usled dugotrajnog kontakta drveta i gasa korišćenog za zagrevanje. Slične rezultate dobili su i Poncsak et al. (2010) varirajući termičke tretmane na banksovom boru (*Pinus banksiana*). Oni su dobili da se sa

povećanjem temperature povećava dimenziona stabilnost i opada savojna čvrstoća, dok se modul elastičnosti pri savijanju ne menja bitnije. Tvrdoća (po Janki) u zavisnosti od anatomskog pravca različito reaguje na temperaturne tretmane. Poprečna tvrdoća se ne menja sa oštrinom tretmana, dok su radijalna i tangencijalna tvrdoća uglavnom manje od tvrdoće netretiranih uzoraka. Kod radijalne i tangencijalne tvrdoće je primećeno da dolazi do porasta tvrdoće na višim temperaturama, ali je ona i dalje manja od netretiranog drveta. Kao i kod prethodnog istraživanja zaključeno je da brže zagrevanje pozitivno utiče na mehanička svojstva.

Santos (2000) je prikazao povećanje modula elastičnosti kod drveta eukaliptusa, dok su suprotne rezultate prikazali Esteves et al. (2007b) za isto drvo tretirano na temperaturama između 180° C i 210° C. Oni su našli da se modul povećava u početku tretmana, a zatim se smanjuje. Sailer et al. (2000) nisu našli razliku u modulu elastičnosti između termički tretiranog drveta u lanenom ulju i vazduhu na temperaturama od 180° C, 200° C i 220° C, samo se dinamička čvrstoća na savijanje smanjila za 51 % u slučaju korišćenja ulja i 37 % kod vazduha. Prema Bengston-u et al. (2002) smanjenje čvrstoće na savijanje kod smrče je bilo u proseku za 50 %, a za beli bor 47 % posle tretmana na 220° C. U istom istraživanju modul elastičnosti se smanjio samo za 3,5 %.

Različiti zaključci o tome da li termički tretman utiče na smanjenje modula elastičnosti ili ne, mogu biti posledica reagovanja ispitivane vrste na termičku modifikaciju. Tako su Shi et al. (2007) tretirali pet različitih vrsta: smrču, bor, jelu, trepetljiku i brezu pomoću finskog „Thermowood“ procesa. Rezultati ispitivanja su pokazali da se u odnosu na netretirane uzorke, savojna čvrstoća smanjila kod smrče, bora, jele i trepetljike, ali se povećala kod breze. Modul elastičnosti se povećao kod jele, trepetljike i breze, a smanjio kod smrče i bora. Trend rasta tvrdoće je zabeležen kod smrče, bora i breze. Kod jele je izračunata tvrdoća varirala od -25 do +19% dok je kod trepetljike jedino zabeležen pad

tvrdooe u svim anatomskim pracima i to od 15 % do 39 %. Mana ovog istraživanja je u tome što tretirani uzorci nisu imali istu početnu vlagu i što su korišćeni različiti termički tretmani, pa se za dobijene rezultate ne može tvrditi da su rezultat različitog reagovanja ispitivanih vrsta na termičku modifikaciju.

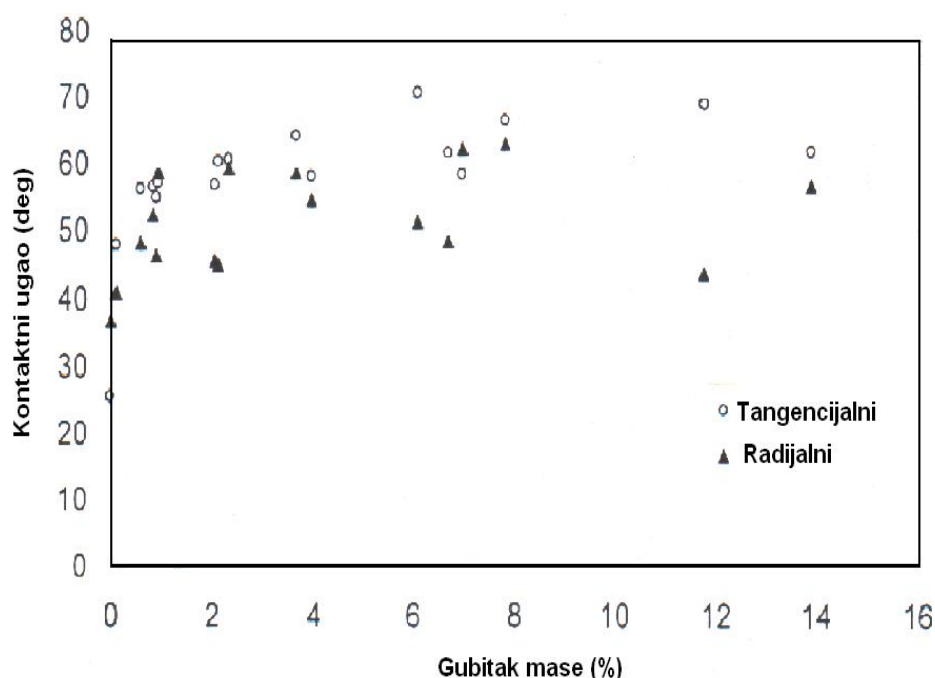
Što se tiče ostalih mehaničkih svojstava Unsal i Ayrilmis (2005) su prikazali da se čvrstoća na pritisak kljunastog eukaliptusa (*Eucalyptus rostrata*) smanjuje dejstvom termičkog tretmana. Do istog rezultata su došli i Korkut et al. (2008a) istražujući svojstva termički modifikovanog belog bora (*Pinus sylvestris*). Slične rezultate su prikazali i Korkut et al. (2008b) za javor (*Acer trautvetteri*). Kao što smo već i naveli, Boonstra et al. (2007) su došli do suprotnih rezultata u vrednostima nekih mehaničkih svojstava. Ispitujući beli bor, koji je termički tretiran prema holandskom Plato procesu, autori su došli do rezultata da se čvrstoća na pritisak paralelno sa vlakancima povećala za 28 %, a upravno u tangencijalnom pravcu za 8 %. Isti autori navode da se čvrstoća na pritisak upravno na vlakanca u radijalnom smeru smanjila za 43 %, kao i čvrstoća na zatezanje upravno na vlakanca za 39 %, ali se čvrstoća na savijanje smanjila za samo 3 %. Što se tiče poprečne Brinelove tvrdoće, ona se povećala za 48 %, a bočna za 5 %.

d) Ostala svojstva termički modifikovanog drveta

Dejstvo visokih temperatura dovodi do povećane otpornosti drveta na različite napade mikroorganizama, naročito na gljive truležnice. Ovo u velikoj meri poboljšava primenu termički tretiranog drveta u spoljnim uslovima i uslovima povećane relativne vlage vazduha. Prema Estevesu i Pereiri (2009) Dirol i Guyonnet su istraživali efekat termičke obrade na temperaturama između 200° C i 260° C manje trajnih vrsta (smrče, jele i topole) na otpornost nekoliko gljiva (*Coriolus versicolor* – bela truležnica, *Gloeophyllum trabeum* i *Coniphora puteana* –

braon truležnice). U svim slučajevima, gubitak mase je bio ispod 1 %, dok je kod netretiranog drveta zabeležen gubitak od čak 40 %.

Prema Estevesu i Pereiri (2009) Pecina i Paprzycki su došli do rezultata da se sklonost ka kvašenju (*engl. wettability*) termički modificiranog drveta smanjuje sa povećanjem temperature od 130 do 210° C pri čemu je postignut maksimum na 190° C. Esteves et al. (2008a) su istraživali kontaktni ugao kod termički modificiranog drveta primorskog bora na tangencijalnoj i radijalnoj površini (Slika 9).



Slika 9. Kontaktni ugao na tangencijalnoj i radijalnoj površini u korelaciji sa gubitkom mase u toku termičkog tretmana (Esteves et al. 2008a)

Iako je kontaktni ugao kod netretiranog drveta bio viši na tangencijalnoj površini, kod termički tretiranog ne postoji razlika između radijalne i tangencijalne površine. Povećanje hidrofobnosti sa povećanjem gubitka mase može biti povezano sa degradacijom makromolekula i razlici u sadržaju ekstraktiva između 3 % i višoj vrednosti gubitka mase (Esteves et al 2007).

Iz razloga što površina drveta postaje hidrofobna, apsorpcija lepka i laka je manja u odnosu na netretirano drvo. Vernois, prema Estevesu i Pereiri (2009) zapaža da temperatura utiče značajno na površinsku energiju i prema tome normalni završni lakovi ne mogu biti uspešno korišćeni kod termički modifikovanog drveta. Međutim, takođe prema Esteves i Pereiri (2009) Pincelli et al. pokazuju da u kvalitetu lepljenjene veze sa fenol-rezorcinol formaldehidnim, polivinil acetatnim i urea formaldehidnim lepkom, termički modifikovano drvo se ne razlikuje od netretiranog.

Neprijatan miris i pukotine su jedni od nedostataka termičkog tretmana. Prema Sundqvist-u (2004), Manniner et al. i Mc Donald et al. navode da mnoge organske kiseline i aldehidi kao što su furfurali, koji su dobro poznati da imaju jak miris, mogu biti nađeni u drvetu kao posledica degradacije hemijskih jedinjenja. Neprijatan miris termički modifikovanog drveta se smanjuje posle nekoliko nedelja njegove prerade (Syrjänen et al. 2000).

2.3. Blisko infracrveno zračenje

2.3.1. Teorija bliskog infracrvenog zračenja

Infracrveno zračenje pokriva spektar elektromagnetnog zračenja koje obuhvata talasne dužine od 780 do 500000 nm (izraženo preko talasnog broja od 12820 do 10 cm^{-1}). Naziv potiče od latinske reči *infra* što znači manje, tj. zračenje manje energije od one u vidljivom delu spektra na koji se i nastavlja. Infracrvena spektroskopija se, u zavisnosti od oblasti talasnih dužina koje koristi, deli na: blisku infracrvenu (eng. *NIR–near infrared*), srednje infracrvenu (eng. *MIR–midle infrared*) i daleku infracrvenu (eng. *FIR–far infrared*) (Tabela 2). Spektar u NIR oblasti nastaje kada blisko infracrveno zračenje vibrira na istoj frekvenciji kao i molekularne grupe u ispitivanom uzorku. Bliski infracrveni zraci, čija se

frekvencija poklapa sa prirodnom frekvencijom molekula, mogu predati svoju energiju molekulu pri čemu on prelazi iz osnovnog na više energetske stanje (Antić-Jovanović 2002). Pri tome su mogući samo oni prelazi između susednih energetskih nivoa ($\Delta v = \pm 1$).

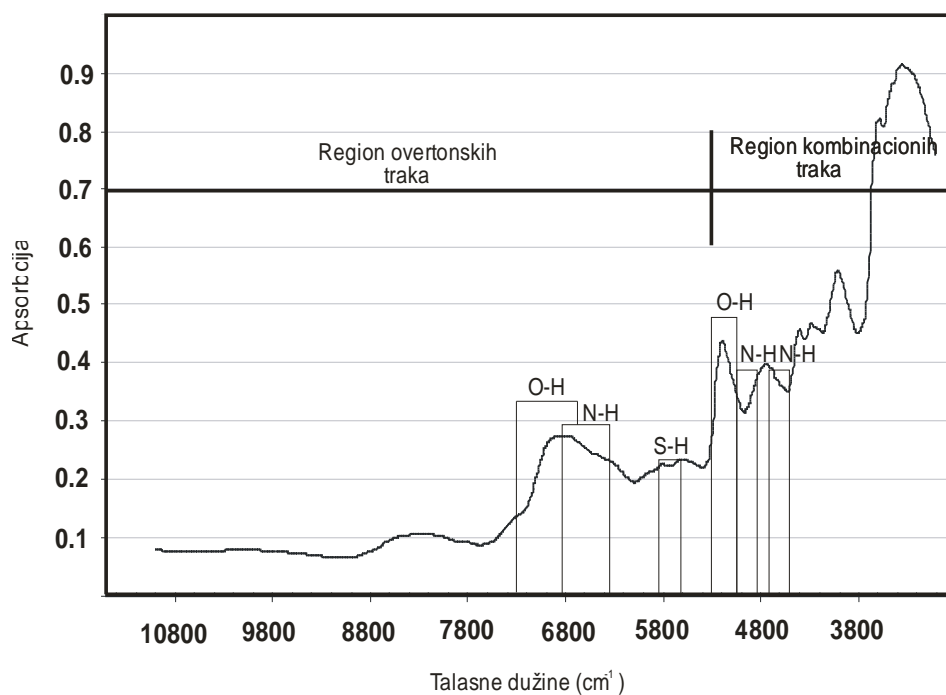
Tabela 2. Elektromagnetne oblasti infracrvenog zračenja

Infracrvena oblast	nm	cm ⁻¹
Bliska	780-2500	12820-4000
Srednja	2500-25000	4000-400
Daleka	25000-10000000	400-10

Prelaz između osnovnog stanja i prvog energetskog nivoa naziva se fundamentalna vibracija (osnovna apsorpciona traka), dok prelaze koji se dešavaju između osnovnog stanja i drugog, trećeg ili viših energetskih nivoa nazivamo overtonskim (overtonske trake – Slika 10). Overtonske trake se zapažaju kao trake opadajućeg intenziteta pri čemu je prva overtonska traka 2-10 puta slabija od osnovne trake u zavisnosti od vrste veze.

Overtonske trake, prvog i drugog reda, se u NIR spektru javljaju u oblasti od 12820 do 5555 cm⁻¹ u zavisnosti od overtorskog reda, prirode veze i njene jačine. U višeatomskim molekulima, dve ili više vibracija mogu uzajamno delovati tako da izazovu simultane energetske promene koje dovode do apsorpcionih traka koje se nazivaju kombinacione trake čija je frekvencija suma međusobnih frekvencija. NIR kombinacione trake se javljaju u oblasti od 5555 do 4000 cm⁻¹.

Vodonikov atom kao najlakši ispoljava najjače vibracije, te stoga i najveće odstupanje od modela harmonijskog oscilatora, pa se trake koje se po pravilu opažaju u NIR spektralnom regionu odnose na veze koje sadrže vodonik i to C-H, N-H, O-H i S-H veze. Ostale važne molekularne apsorpcije u NIR regionu potiču od valentnih vibracija karbonil grupe (C=O), veza sa ugljenikom (-C-C-, C=C) i metalnih halida, ali su one slabijeg intenziteta.



Slika 10. Region kombinacionih i overtonskih traka kod NIR spektra snimljenog sa površine drveta

Spektralna traka je definisana sa tri parametra: položajem trake, visinom ili intenzitetom trake i širinom. Položaj trake je određen talasnim brojem, dok visina i širina spektralne trake zavise od intenziteta rasipanja zračenja usled razlike u veličini čestica ispitivanog materijala, intenziteta refleksije sa površine i položaja osnovne linije spektra. Formirani pikovi na pojedinim talasnim dužinama treba da pokažu da li se pojedini spektri razlikuju po svom izgledu, lokaciji i širini spektralnih traka i da li se nastali vrhovi razlikuju po svom mestu i intenzitetu u smislu tvrdnje o prisustvu pojedinih hemijskih grupa ili jedinjenja u uzorku. Određivanjem oblasti talasnih brojeva apsorpcionih traka može se utvrditi kojim funkcionalnim grupama odgovaraju, dok je procena njihovih visina i širina veoma komplikovana zbog preklapanja apsorpcionih traka (Shenk et al. 2008). Uprkos ovoj složenosti NIR spektar sadrži veliki broj informacija koje se mogu iskoristiti za kvalitativne i kvantitativne analitičke svrhe (Murray i Williams, 1987; Osborne 2000; Blanco i Villarroya 2002; Pasquini 2003).

Interakcije između atoma u različitim molekulima menjaju vibraciona energetska stanja i stoga izazivaju pomeranje postojećih apsorpcionih traka i stvaranje novih usled promena u kristalnoj strukturi. Time je omogućeno da kristalne forme budu prepoznate, a svojstva materijala kao što su gustina, čvrstoća ili elastičnost budu određena (Murray i Williams 1987; Osborne 2000; Blanco i Villarroya 2002).

Različiti sastojci ispitivanog uzorka apsorbuju elektromagnetno zračenje na različitim frekvencijama i različitim intenzitetom, pa se određivanje sadržaja zraka u ispitivanom materijalu zasniva na merenju energije propuštenog ili odbijenog zračenja od strane ispitivanog uzorka. Slabljenje intenziteta upadnog zračenja je opisano Lambert-Beer-ovim zakonom po kojem je koncentracija apsorbenta direktno proporcionalna apsorbanciji uzorka (A):

$$A = \log \frac{I_0}{I_r} = \log \frac{1}{R} = a \cdot c \cdot d \quad (1)$$

gde je:

I_0 – intenzitet upadnog zraka,

I_r – intenzitet reflektovanog zračenja,

A – apsorpcija,

a - molarna apsorbtivnost,

c – molarna koncentracija apsorbujuće supstance u uzorku,

d – debljina uzorka,

R – refleksija zračenja.

Vrednost apsorpcije je različita za različite vrednosti talasne dužine (λ u nm) ili talasnog broja (ν u cm^{-1}). Talasna dužina je direktno proporcionalna energiji infracrvenog zračenja, dok je talasni broj recipročan, pri čemu su povezani pomoću sledeće formule:

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \cdot 10^7 \quad (2)$$

gde je:

λ – talasna dužina u nm,

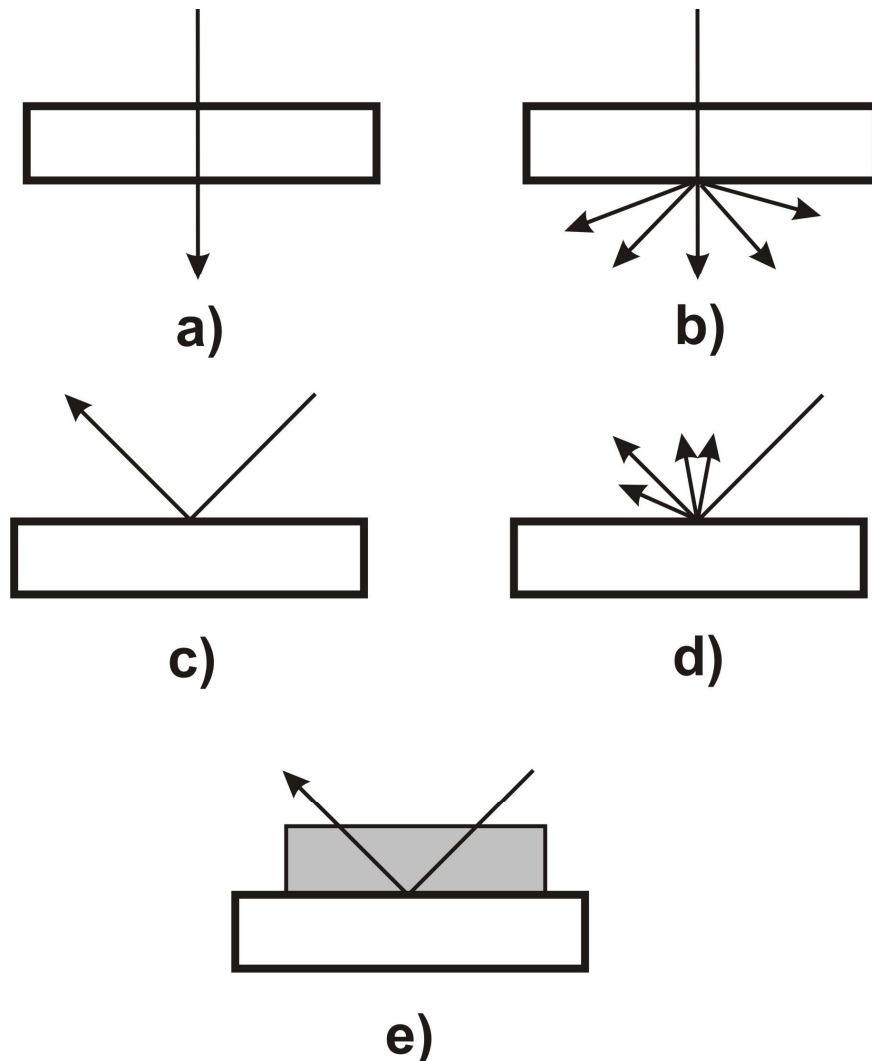
ν – talasni broj u cm^{-1}

2.3.2. Tehnike snimanja NIR spektara

Postoji nekoliko različitih tehnika snimanja NIR spektara, a to su: transmisija, difuzna transmisija, refleksija, difuzna refleksija i prigušena totalna refleksija (Slika 11). Kod transmisione spektroskopije meri se energija zračenja propuštenog kroz ispitivani uzorak ($\text{Log } 1/T$), pri čemu je monohromatski zrak sa jedne, a detektor sa druge strane ispitivanog uzorka. Postoji i difuzna transmisija gde se zrak posle prolaska kroz materijal rasipa.

Izgled transmisionog spektra ispitivanog uzorka zavisi od mnogih faktora: gustine, apsorpcije uzorka, rasipanja zračenja i refleksije sa površine materijala. Bliska infracrvena transmisiona spektroskopija je naročito pogodna za ispitivanje tečnih i zrnastih materijala, dok je difuzna transmisija korisna za ispitivanje disperznih sistema tj. smeša u kojima su jedna ili više supstanci raspršene u nekoj drugoj.

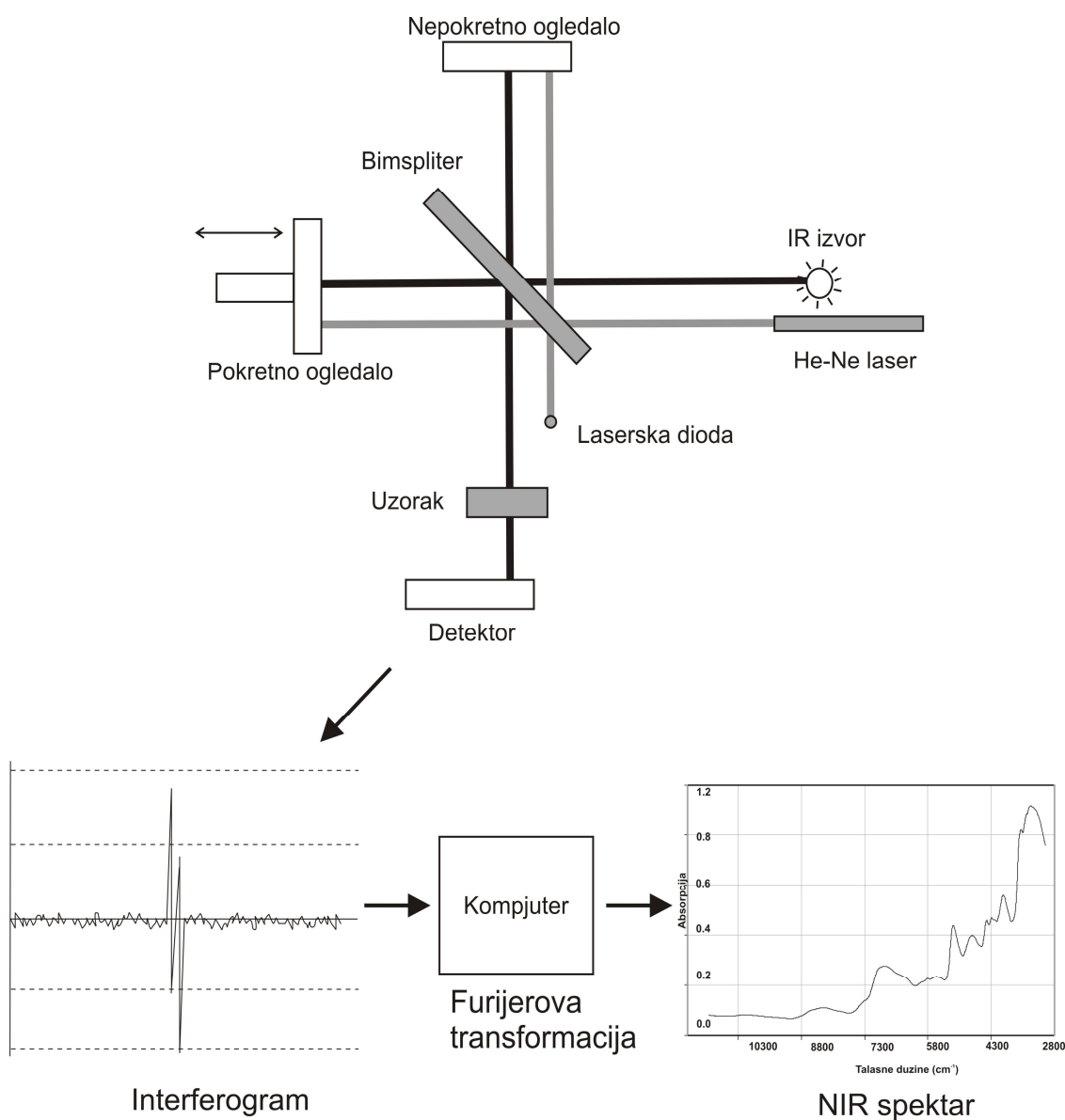
Kod merenja refleksije, elektromagnetni zrak pada na površinu ispitivanog uzorka, prodire nekoliko milimetara, reflektuje se i registruje od strane detektora. Zračenje koje reaguje sa ispitivanim materijalom i koje je reflektovano nosi u sebi informacije pri čemu izgled spektra zavisi od veličine čestica i gustine ispitivanog materijala. Što je veća apsorpcija i što su čestice veće, biće registrovane više vrednosti $\text{log } 1/R$. Iako je površinska refleksija konstantna na svim talasnim dužinama, njen rezultujući efekat je takav da u većoj meri utiče na smanjenje viših nego nižih apsorpcionih pikova.



Slika 11. Vrste NIR tehnike: a-transmisija, b-difuzna transmisija, c-refleksija, d-difuzna refleksija, e-prigušena totalna refleksija.

Refleksiona tehnika je podesna za ispitivanje praškastih materijala, ali je difuzna refleksija našla primenu kod čvrstih uzoraka. Jedan deo zračenja se, koje dospe na površinu uzorka, reflektuje, a drugi deo se delimično apsorbuje. Za tu svrhu se koristi i refleksiona tehnika koja se naziva prigušena totalna refleksija (*engleski ATR - attenuated total reflection*) (Slika 11). Refleksione tehnike imaju velike prednosti u odnosu na ostale infracrvene tehnike. Spektri se sa površine drveta mogu snimiti u čvrstom stanju bez ikakve posebne pripreme uzoraka. Ovo omogućava snimanje uzoraka bez njihovog uništavanja, a isto tako i snimanje velikog broja uzoraka za kratko vreme što je veoma važno sa stanovišta kvantitativne i statističke analize.

2.3.3. Uređaji za snimanje NIR spektara



Slika 12. Princip rada uređaja za FT NIR spektroskopiju

Uređaji za NIR spektroskopiju su slični onima koji se koriste kod UV ili MIR spektroskopa. Sastoje se od izvora, detektora i disperzionog elementa (prizma ili češće difrakcione rešetke). Disperzioni element može biti filter, prizma ili difrakciona rešetka (disperzioni NIR spektrometri) ili interferometar (spektrometri sa Furijeovom transformacijom - FT).

Furijeova transformacija je postupak kojim se vrši prevođenje IR interferograma (intenzitet u funkciji vremena, tzv. vremenski domen) u IR spektar (intenzitet u funkciji frekvencije, tzv. frekventni domen). Disperzioni uređaji su mehanički komplikovaniji, imaju slabiju rezoluciju (u proseku oko 50 cm^{-1}) čime se gube informacije i dobija relativna netačnost talasnih dužina usled upotrebe difrakcione rešetke ili prizme i složen, gotovo nemoguć, postupak transfera metode sa jednog aparata na drugi. Danas se više koriste FT-NIR uređaji koji su mehanički manje komplikovani. Srce ovih spektrometara čini interferometar (Slika 12). Delitelj snopa (*engl. "bimsplitter"*) deli zrak koji se emituje iz izvora na dva dela. Jedan deo putuje do fiksnog ogledala i reflektuje se nazad, dok drugi deo pada na pokretno ogledalo, vraća se i rekombinuje sa prvim delom svetlosti. Vrhovi i doline koji nastaju kao posledica konstruktivnih i destruktivnih interferencija, daju interferogram. Posle rekombinacije svetlosni snop se sistemom sočiva fokusira na uzorak, a drugim sistemom ogledala na detektor.

U računaru, koji je sastavni deo uređaja, korišćenjem odgovarajućeg programskog paketa vrši se Furijeova transformacija dobijenih signala i kao rezultat dobija spektar kao transparenca (T) ili apsorbanca (A) u funkciji talasnog broja (cm^{-1}) odnosno talasne dužine λ (nm). Rezolucija jednog FT-spektrometra zavisi od dužine puta pokretnog ogledala. Što je veća dužina puta ogledala to je veća i rezolucija, ali je tada produženo vreme neophodno za skeniranje.

FT-NIR spektrometri omogućavaju da se istovremeno zapažaju sve monohromatske komponente za razliku od disperzionih uređaja kod kojih se one zapažaju samo u kratkom vremenu skeniranja uzorka. Takođe, kod FT-NIR uređaja interferometri nemaju klasične ulazne i izlazne razreze, već velike otvore reda milimetara, pa je fluks zračenja koji prolazi kroz interferometar i dolazi do detektora znatno veći nego kod disperzionih uređaja. Koji će uređaj

biti korišćen zavisi od namene. Tako se u laboratorijama najčešće koriste spektrometri sa Furijeovom transformacijom koji sadrže interferometar jer obezbeđuju visoku rezoluciju i imaju veliku brzinu i veliki odnos između signala i šuma. NIR spektar nastaje kao proizvod srednje vrednosti većeg broja skeniranja uzorka, u cilju da se što je moguće više poveća odnos između signala i šuma. Sam spektar je veoma širok i nema specifičnosti i sadrži srednju informaciju unutar analiziranog regiona. Da bismo došli do željenih informacija neophodno je uraditi kvalitativnu i kvantitativnu analizu spektra, tj. primeniti neke od hemometrijskih metoda.

2.3.4. Postupci za razvoj NIR kalibracionog modela

Kalibracija predstavlja matematički proces, u užem smislu, koji je neophodan za dovođenje u vezu NIR podataka sa svojstvom koji se koristi za definisanje kvaliteta ispitivanog uzorka. Razvoj kalibracionog modela predstavlja ključni korak za uspešnu primenu NIR metode pri čemu postoji pet važnih koraka koji su od suštinske važnosti za dobijanje kalibracije zadovoljavajućeg kvaliteta, i to:

1. snimanje spektara i izvođenje referentne laboratorijske metode,
2. izbor kalibracionog skupa uzoraka,
3. obrada spektralnih podataka,
4. izvođenje regresionog modela pomoću multivarijacione analize, i
5. validacija modela.

1. Snimanje spektara i izvođenje referentne laboratorijske metode

Prilikom snimanja spektara mora se obratiti pažnja na nekoliko bitnih činjenica. Kao prvo, rad NIR spektroskopa varira iz dana u dan, a isto tako i tokom dana sa promenom temperature lampe i vremenom korišćenja uređaja, što može

uticati na dobijanje nekozistentnih rezultata merenja. Kada se temperature lampe i detektora uravnoteže uređaj dostiže maksimalnu stabilnost. Iz tog razloga, NIR uređaje ne treba postavljati u blizini klima uređaja ili grejnih tela, s obzirom da njihove performanse zavise od promena temperature i relativne vlažnosti vazduha.

Spektralne podatke je potrebno prikupljati nasumičnim izborom uzoraka iz kalibracionog skupa, što važi i za laboratorijsku kontrolu uzoraka, koju je poželjno izvoditi pri uslovima sličnim onima koji su vladali tokom razvoja kalibracije. Ukoliko se razvija kalibracioni model preporučljivo je da se spektralni podaci kalibracionih uzoraka prikupljaju tokom nekoliko dana i u nepromenljivim uslovima okoline, čime će varijacije uređaja biti svedene na najmanju moguću meru (Pojić 2010).

Za lošu tačnost kalibracija često se okrivljuje NIR uređaj, međutim u najvećem broju slučajeva razlog tome je i referentna laboratorijska metoda. Kvalitet rezultata referentnog metoda ima presudan značaj na kvalitet NIR kalibracionog modela, s obzirom da se greške referentnih analitičkih metoda unose u kalibracione podatke (Pojić 2010). Greške u referentnim laboratorijskim podacima se ne mogu ukloniti matematičkim putem, ali se može smanjiti njihov uticaj korišćenjem prosečnih vrednosti dobijenih u ponovljenim ispitivanjima za svaki uzorak (Workman 2008).

Veoma je teško napraviti razliku koji izvor grešaka ima veći doprinos na kvalitet kalibracionog modela, da li su to greške u spektralnim podacima, ili podacima referentnog laboratorijskog metoda. Činjenica da savremene NIR uređaje odlikuje izuzetno mali šum, manji od bilo kog drugog faktora koji utiče na kalibracioni proces, i može se smatrati opravdanjem za "a priori" zaključivanje da je rezultat referentnog laboratorijskog metoda dominantan izvor grešaka. Međutim, ovakav pojednostavljen zaključak ignoriše činjenicu da

ukupna greška u spektralnim podacima zavisi i od grešaka poreklom od uzorka, kao i drugih grešaka uređaja, koje mogu biti znatno više od nivoa šuma uređaja. Tu spadaju efekti koji potiču od veličine čestica, nehomogenosti uzorka, uticaja nečistoća, kao i efekti koji potiču od promene fizičkih karakteristika uzorka. Pretpostavka da je greška u spektralnim podacima uvek mala u poređenju sa greškama referentnog laboratorijskog metoda ukazuje na primenu Lambert-Beer-ov zakona, pri čemu se spektralni podaci smatraju nezavisno, a vrednosti referentnih laboratorijskih analiza zavisno promenljivim veličinama (Mark 2008).

2. Izbor kalibracionog skupa uzoraka

Kritičan korak u postupku razvoja kalibracionog modela je izbor i/ili priprema kalibracionog skupa uzoraka. On mora biti izabran tako da ga karakteriše širok opseg i ravnomerna distribucija uzoraka za koje se kalibracioni model razvija.

Robusnost i tačnost kalibracionog modela u velikoj meri je uslovljena varijabilitetom kalibracione populacije u smislu prisustva uzoraka različitih vrsta, različitog stepena zrelosti, uzoraka koji su poreklom iz različitih regiona gajenja i različitih proizvodnih godina (Tsuchikawa 2007). Populacija sa širokim rasponom različitih tipova uzoraka rezultira kalibracionim modelom sa smanjenom tačnošću, dok populacija sa malom zastupljenošću različitih tipova uzoraka rezultira kalibracionim modelom veće tačnosti, pri čemu se mali broj ekstremnih uzoraka ispituje sa smanjenom pouzdanošću (Workman 2008).

Ne postoji univerzalno pravilo koliko uzoraka je potrebno za razvoj kalibracionog modela. Idealnim kalibracionim skupom smatra se onaj koji sadrži minimalno 10-15 uzoraka. Za proizvode u agroindustriji, kalibracioni

model zasnovan na manje od 50 uzoraka je retko zadovoljavajućih karakteristika. Smatra se da je 50-100 uzoraka dovoljno za usku ili tzv. zatvorenu populaciju, a 150 ili više uzoraka se smatra dovoljnim za široku ili tzv. otvorenu populaciju (Pojić 2010). Najnovija dostignuća na polju razvoja softvera i kompjutera omogućila su uspostavljanje kalibracione populacije ili baze podataka sa stotinama ili čak hiljadama uzoraka (Shenk i Westerhaus 1991 a; Shenk i Westerhaus 1991 b; Deaville i Flinn 2001).

Razlikuju se dva osnovna metoda pri izboru uzoraka za formiranje kalibracionog skupa: klasični i spektralni. Klasični metod podrazumeva nasumično uzorkovanje iz šire populacije korišćenjem dostupnih informacija o fizičkim ili hemijskim svojstvima uzoraka, dok spektralni metod podrazumeva izbor uzoraka na osnovu njihovih spektralnih karakteristika (Williams 2008).

Klasični izbor kalibracionog skupa uzoraka najčešće rezultira modelom koji najviše pogoduje određivanju srednjih nivoa koncentracija, dok uzorci sa izuzetno visokim ili niskim koncentracijama sastojaka od interesa s obzirom na njihovu manju zastupljenost u kalibracionom skupu značajnije mogu da utiču na koeficijent pravca i y-odsečak kalibracione krive (Shenk et al. 2008; Williams 2008; Workman 2008). Najveći nedostatak klasičnog metoda za izbor kalibracionog skupa uzoraka je taj što je potrebno ispitati veliki broj uzoraka primenom referentnih analiza u cilju identifikovanja dovoljnog broja uzoraka za njegovo formiranje. Taj broj može biti i značajno veći ukoliko se kalibracija razvija za nekoliko vrsta.

Tokom poslednjih 15 godina predstavljen je alternativan metod izbora uzoraka za formiranje kalibracionog skupa, zasnovan na njihovim spektralnim karakteristikama. Ovaj metod zasniva se na pretpostavci da kalibracioni skup ne treba da sadrži uzorke jednakih spektralnih karakteristika,

već je dovoljno izabrati samo jedan od njih. U cilju obezbeđenja najbolje kalibracione populacije, spektralni izbor podrazumeva snimanje spektara iz šire populacije, nakon čega sledi odabir uzoraka zasnovanih isključivo na postojanju spektralnih razlika. Izabrani uzorci se zatim karakterišu primenom referentnih laboratorijskih ispitivanja, što značajno smanjuje troškove razvoja kalibracionih modela. Nedostatak ovog metoda je potreba za prikupljanjem i snimanjem spektara velikog broja uzoraka u cilju formiranja sveobuhvatne kalibracione populacije, pri čemu svi mogući izvori razlika (npr. fizički i hemijski sastav) moraju biti identifikovani. Kako razlike u NIR spektrima mogu u značajnijoj meri poticati od veličine čestica pre nego od razlika u hemijskom sastavu, to može rezultirati da izabrani skup uzoraka bude sa nezadovoljavajućom distribucijom svojstava uzoraka što je još jedan nedostatak ovog metoda.

Spektralni metod uključuje primenu regresione tehnike kao što je analiza glavnih komponenti (*engl. Principal Component Analysis, PCA*), koja omogućava prevazilaženje gore pomenutih nedostataka i unapređuje izbor kalibracionog skupa (Mark i Tunnell 1985; Shenk i Westerhaus 1991a; Shenk i Westerhaus 1991b).

Prilikom selekcije uzoraka u kalibracioni odnosno validacioni skup i kod utvrđivanja regresionog modela neophodno je odrediti "outlier-e". "Outlier" se definišu kao merenja koja su nekozistentna sa ostalim rezultatima. U praktičnom smislu, to su oni uzorci koji imaju jedinstvene karakteristike koje ih čine statistički različitim od određene populacije odnosno čije spektralne karakteristike odstupaju od spektralnih karakteristika uzoraka unutar izabrane populacije. "Outlier"-i mogu imati disproporcionalan efekat i mogu biti uzorci sa ekstremnim svojstvima koji su van opsega ostalih uzorka u setu uzoraka ili pogrešno označeni kalibracioni uzorci. Kao takvi "outlier"-i ne bi trebalo da ulaze u sastav skupa uzoraka namenjenog razvoju kalibracionog

modela. U praksi postoje tri osnovna razloga za nastanak "outlier-a". Prvi je kada uzorci ne pripadaju populaciji "normalnih" uzoraka. Drugi uzrok je kada instrument ne funkcioniše valjano i daje nepravilan ili "lažan" signal delujući ili na pojedinačne X-varijable ili na ceo skup. I treći važan slučaj je kada postoji greška u merenju svojstava uzorka u laboratorijskim uslovima. Takva greška će naročito doći do izražaja prilikom validacije kalibracionog modela.

U slučaju NIR metode, otkrivanje "outlier"-a je od značaja u tri koraka: kod izbora uzoraka za analizu, kod razvoja kalibracionog modela i kod validacije izrađenog modela. U fazi otkrivanja "outlier-a" kod izbora uzoraka najviše se koristi statistika Mahalanobis-ove udaljenosti. Kalibracioni "outlier-i" se pojavljuju prilikom kalibracije i uključeni su kod izrade regresione jednačine. Ako takvi uzorci prođu neopaženo mogu imati ogroman uticaj na buduće uzorke i validaciju modela. Validacioni "outlier-i", sa druge strane, su uzorci izmereni posle kalibracije i nemaju uticaja na regresionu jednačinu. U fazi validacije takvi uzorci će uglavnom biti nepravilni i uticaće na formiranje loše linearne zavisnosti između laboratorijski utvrđenih i predviđenih vrednosti putem NIR-a. U fazi kalibracije i validacije modela, postoje dve metode za identifikaciju "outlier-a" a to su *sample leverage* i *studentized residuals*. Metod *sample leverage* je mera uticaja svakog uzorka na determinisanje parametara kalibracionog modela, dok metod *studentized residuals* pokazuje koliko dobro kalibracioni model procenjuje svojstva za svaki uzorak. Uzorci sa niskim *leverage* i *studentized residuals* su tipični za kalibracioni skup, dok oni sa velikom vrednošću *studentized residuals* i malom *leverage* su sumnjivi sa stanovišta laboratorijskog ispitivanja ili snimljenih spektara. Sa druge strane, uzorci sa velikom vrednošću *leverage* i *studentized residuals* mogu imati jednake spektralne karakteristike što je veoma nepovoljno sa stanovišta izrade regresionog modela i male varijacije između uzoraka. Velika *leverages* i mali *studentized residuals* mogu biti posledica pogrešno snimljenih spektara ali i posledica toga da spektri pripadaju ekstremnim vrednostima kalibracionog skupa i pored toga što su

dobro snimljeni. Prema tome, takvi uzorci bi trebalo da budu jasnije definisani i objašnjeni pre nego što se odstrane iz daljeg procesa kalibracije.

3. Obrada spektralnih podataka

Osnovni ili neobrađeni NIR spektri ne daju vidljive vrhove pojedinih jedinjenja ili hemijskih grupa jer dolazi do njihovog preklapanja na pojedinim talasnim dužinama. Za prevazilaženje teškoća, izazvanih jakim preklapanjem overtonskih i kombinacionih traka, kao i onih koji potiču od slabog odnosa signal-šum i pomeranja osnovne linije, potrebno je dobijene spektre na određen način obraditi. U tom smislu obrađeni spektri daju jasno izdvojene vrhove što omogućuje kvalitetniju hemijsku analizu i jasan zaključak o prisustvu nekog jedinjenja u drvetu.

NIR spektri se obrađuju sa ciljem uklanjanja što je moguće veće količine irelevantnih informacija iz spektra, kako bi se omogućilo njihovo adekvatno tumačenje u daljem postupku razvoja kalibracionog modela. Matematička obrada NIR spektara podrazumeva minimiziranje svih neželjenih spektralnih varijacija nastalih usled rasipanja zračenja od strane čvrstih čestica, loše reproduktivnosti NIR spektara izazvanih odstupanjem u širini merne ćelije, promenama temperature, različitim gustina i veličina čestica ispitivanog uzorka, kao i šumova poreklom od detektora, pojačivača i pretvarača. Upravo ove spektralne smetnje mogu narušiti pretpostavke na kojima se zasnivaju hemometrijske jednačine, kao što je odstupanje od Lambert-Beer-ovog zakona. Stoga je prethodna obrada spektralnih podataka od suštinske važnosti u NIR spektroskopiji (Ozaki et al. 2007; Boysworth i Booksh 2008).

Uopšteno, metode obrade spektara se mogu podeliti u dve različite kategorije, u zavisnosti od cilja korekcije (Zeaiter et al. 2005; Ozaki et al. 2007) i to na:

- a) metode spektralne normalizacije koje se koriste za korigovanje pomeraja i zakrivljenosti osnovne linije, kao i za korekciju multiplikativnih smetnji nastalih zbog rasipanja zračenja. Ova obrada obuhvata multiplikativnu korekciju rasipanja (*engl. Multiplicative Scatter Correction, MSC*), standardnu normalnu varijablu (*engl. Standard Normal Variate, SNV*) i normalizaciju.
- b) metode derivacije i glačanja koje se koriste za redukciju šuma i diferencijaciju preklapanja pikova, kao i za konstantan ili linearan pomeraj osnovne linije. Diferenciranje osnovnog spektra se izvodi bilo snimanjem spektra "tačku po tačku" i primenom formula za numeričko diferenciranje tako dobijenih vrednosti ili digitalizacijom spektra snimanjem registrujućim spektroskopima primenom interpolacije i diferenciranja. Najčešće se koristi polinomska interpolacija, Furierova transformacija i interpolacija pomoću splajnova. Posle toga se, pomoću odgovarajućih numeričkih algoritama, ovako dobijene interpolacione formule diferenciraju potreban broj puta. Najpoznatiji algoritam, koji se koristi za derivaciju je Savitzky-Golay algoritam (Savitzky i Golay 1964). Ovde ćemo izneti neke osnovne karakteristike pomenutih metoda spektralne obrade.

a-1) Multiplikativna korekcija rasipanja (MSC)

Multiplikativna korekcija rasipanja je transformacioni metod koji se koristi u slučajevima kada je rasipanje zračenja dominantan izvor varijabilnosti (Martens et al. 1983). Spektroskopska merenja praškastih, zrnastih i čvrstih materijala različite veličine čestica, emulzija i drugih rastvora često su praćena efektima rasipanja zračenja. To se odnosi kako na NIR spektralne podatke, tako i na druge vrste spektara (Esbensen 2006). Rasipanje zračenja je u funkciji veličine i oblika čestica kao i razlike u indeksima refrakcije. Čestice manjih dimenzija prouzrokuju jače rasipanje zračenja u odnosu na čestice većih

dimenzija. Takođe, postojanje veće razlike u indeksima refrakcije utiče na intenzivnije rasipanje zračenja (Næs et al. 2004). Rasipanje zračenja može imati multiplikativan efekat na refleksioni (ili transmisioni) spektar, pri čemu će posmatrani spektar sadržati široke promenljive šumove koji potiču od različitog rasipanja na svakoj talasnoj dužini (Boysworth i Booksh 2008). Kada su uzorci pažljivo pripremljeni tako da je koeficijent rasipanja konstantan u svim slučajevima, osnovna linija spektra uvek ima konstantnu vrednost. Primena MSC metode je od velike važnosti u postupaku razvoja kalibracionih modela pošto ga pojednostavljuje (redukuje broj potrebnih komponenti), utiče na poboljšanje linearnosti i unapređenje predikcione sposobnosti modela.

a-2) Normalizacija

Normalizacija je deo spektralne transformacije koja izračunava značajne uzorke i njegova svrha je da izradi "skalu" uzoraka u cilju postizanja specifičnih svojstava. Postoji nekoliko metoda normalizacije, a to su: normalizacija površine, normalizacija jediničnog vektora, normalizacija srednje vrednosti, maksimalna normalizacija, normalizacija ranga i normalizacija traka. U ovom radu je korišćena normalizacija jediničnog vektora. Ova transformacija normalizuje spektralne uzorke u jedinični vektor i može biti korišćena za osnovnu normalizaciju koja je korisna za spektralnu obradu u nekim osnovnim prepoznatljivim primenama.

a-3) Standardna normalna varijabla (SNV)

Rasipanje zračenja usled interakcije NIR zračenja i čestica ispitivanog materijala često stvara pomak apsorbancija što može biti štetno za tumačenje spektara i za postupak razvoja kalibracija. To rezultira varijacijama u dužini putanje zraka što dovodi do pozadinskog signala koji varira u zavisnosti od talasne dužine. Ovaj efekat je odgovoran za nastanak zakrivljenja i pomeranja

osnovne linije koji se u velikoj meri razlikuje između i unutar ispitivanih uzoraka. Praktična primena SNV metoda, opisana od strane Barnes et al. (1989) i odnosi se na uklanjanje efekata rasipanja, efekata veličine čestica i multikolinearnosti u NIR spektrima ispitivanih materijala centriranjem i skaliranjem pojedinačnog spektra zračenja, slično kao kod MSC metode. Krajnji rezultat SNV spektara je sličan rezultatima dobijenim primenom MSC. Praktična razlika je u tome što SNV standardizuje svaki spektar korišćenjem samo podataka iz datog spektra, a ne korišćenjem srednje vrednosti spektra iz raspoloživog skupa. Mana ove korekcije je u pretpostavci da su multiplikativni efekti uniformni u celom spektralnom regionu pa kod ove transformacije postoji mogućnost uvođenja lažnih informacija (Zeaiter et al. 2005)

b-1) Derivacija i glačanje spektara

Derivacija (izvođenje) spektara se koristi u NIR spektroskopiji kao metod prethodne obrade spektara u cilju rešavanje preklapanja pikova odnosno povećanja rezolucije, kao i u cilju eliminisanja apsorbcije ispitivanog materijala (Zeaiter et al. 2005; Workman 2008). Zbog toga se NIR spektar proizvoda u biotehnologiji često prikazuje u svom izvedenom obliku (Shenk et al. 2008; Gierlinger et al. 2003; Hinterstoiser et al. 2003; Schwanninger et al. 2003; Schwanninger et al. 2004; Mitsui et al. 2008; Pojić 2010).

Uopšteno posmatrano, derivativni spektri neparnog reda imaju malo sličnosti sa originalnim spektrom i složeniji su od njega. Ono što je bitno, za ove izvode, je da prolaze kroz nulu (seku osu talasne dužine) apsorpcionog maksimuma što predstavlja osnovu za kvalitativnu analizu. U praksi se od neparnih izvoda najčešće koriste samo spektri prvog reda.

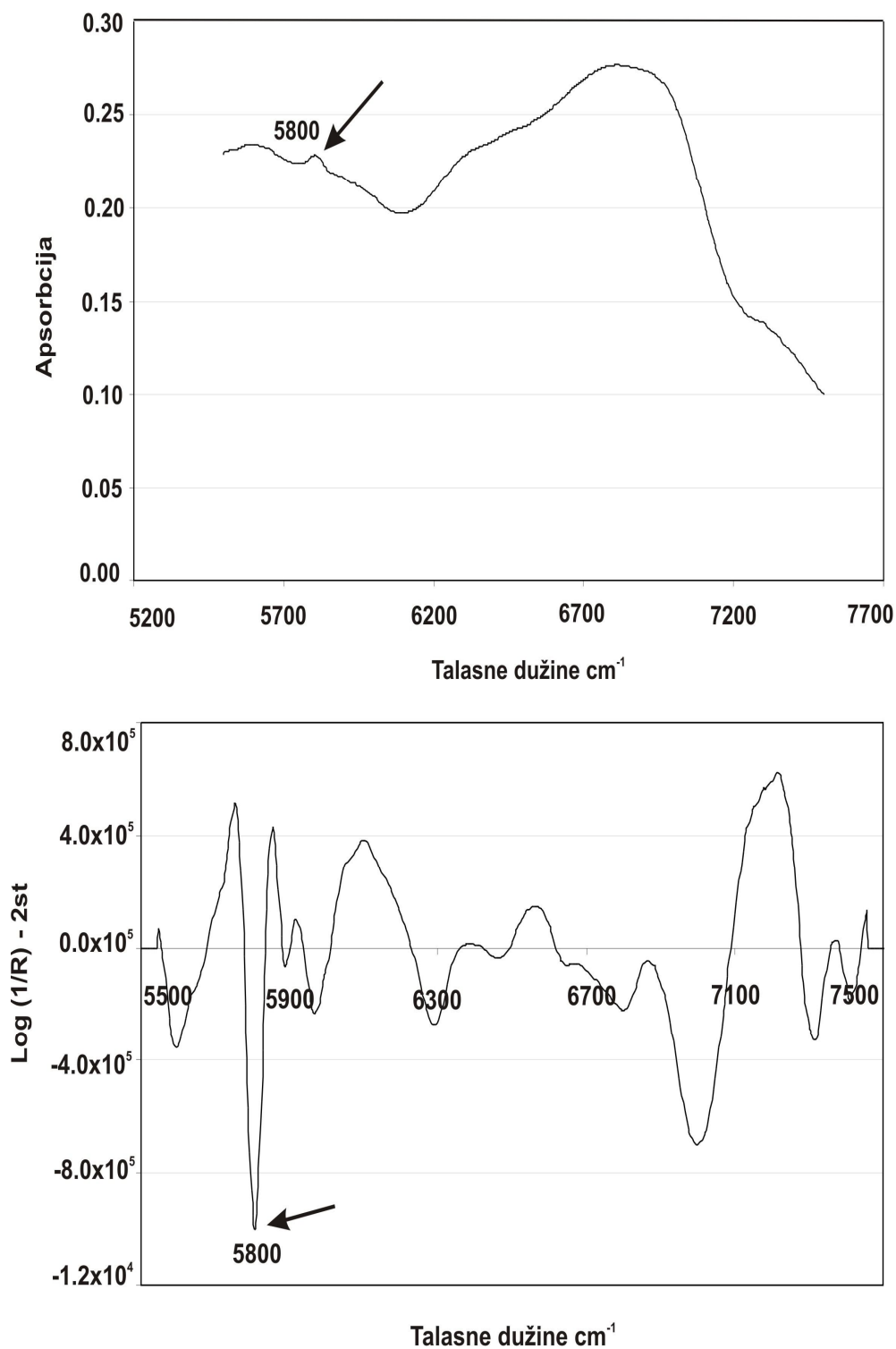
Derivativni spektri parnog reda imaju centralnu traku (pik) promenljivog znaka (u drugom izvodu negativan, u četvrtom pozitivan), koje su praćene sa

dve susedne trake suprotnog znaka i znatno manjeg intanziteta od centralne trake. Maksimumu apsorbcije u osnovnom spektru odgovara maksimum centralne trake parnog reda, pri čemu je poluširina te trake znatno manja nego u osnovnom spektru. Traka je uža ukoliko je red izvoda veći, pa parni izvodi imaju veću primenu od neparnih. Osnovna osobina izvoda spektara je da su amplitude užih traka relativno veće od amplituda širokih traka. Nedostatak metode derivatizacije spektara je u tome što odnos signal-šum postaje progresivno lošiji sa povećavanjem reda izvoda, zbog čega se javlja potreba za ravnanjem spektra kako bi se ovaj odnos signal-šum poboljšao i sveo na najmanju meru.

Efekat primene metode derivacije spektara u prethodnoj obradi NIR spektara je najuočljiviji kod drugog izvoda spektra koji je u stanju da razdvoji preklopljene apsorpcione trake. On je sličniji originalnom spektru s obzirom da obrazuje pikove na približno istim mestima iako su oni suprotnog znaka. Drugi izvod može biti veoma koristan za spektralno tumačenje s obzirom na činjenicu da u su ovom obliku intenzitet traka i položaj pikova u skladu sa $\log(1/R)$ spektralnim prikazom, uz povećanje njihove rezolucije. Međutim, često najvažnija primena metoda derivacije spektara sastoji se u prikupljanju dodatnih informacija iz NIR spektra, i to onih do kojih je nemoguće doći korišćenjem osnovnog spektra oblika (Ozaki et al. 2007; Shenk et al. 2008).

U prilog značaju drugog izvoda kod drveta, prikazani su neobrađeni i derivativni spektri drugog reda (2st) (Slika 13) sa poprečne površine bukovog drveta u opsegu od 7500 do 5500 cm^{-1} . Na prikazanim spektrima je izdvojen vrh na 5800 cm^{-1} koji je odgovoran za pojavu hemiceluloza u NIR spektru. Kod osnovnog spektra ovaj apsorbcioni pik je blago povišen i ima jedva prepoznatljiv oblik, ali je kod obrađenog u drugom izvodu (2st) vrh jasno

izdvojen i naglašen. Ovakav jasniji izgled spektrara utiče na lakšu indentifikaciju i karakterizaciju pojedinih hemijskih jedinjenja u drvetu.



Slika 13. Neobrađeni (gore) i 2st obrađeni (dole) spektri snimljeni sa poprečne površine bukove beljike u opsegu talasnih dužina 5500-7500 cm⁻¹.

Izvodi trećeg reda se retko koriste za tumačenje spektara. On pokazuje iste karakteristike kao prvi izvod spektra, ali ga je teže tumačiti. Četvrti izvod se smatra veoma korisnom matematičkom obradom spektra naročito kod poljoprivrednih proizvoda (Pojić 2010). Ovim matematičkim tretmanom naglašavaju se uske apsorpcione trake, dok pikovi širine 80 do 100 nm mogu biti teško uočljivi. Iako može pružiti nove zanimljive informacije kod drveta se ovaj matematički tretman retko primenjuje i izaziva problem u tumačenju spektara s obzirom na matematičke smetnje kao što su lažne doline i susedne trake.

4. Izvođenje regresionog modela pomoću multivarijacione analize

Hemometrija se može definisati kao disciplina koja koristi matematiku, statistiku i druge metode za dizajniranje optimalne eksperimentalne procedure, koji će obezbediti dobijanje maksimalnog broja relevantnih informacija analiziranih hemijskih podataka (Kramer 1998; Shenk 2004). Upotreba hemometrijskog regresionog modela, predstavlja metod da se nađe multivarijaciona statistička veza između nezavisno promenljivih, kao što su npr. spektralni podaci i poznatih parametara testiranih uzoraka, tj. zavisno promenljivih, kao što su npr. gustina ili čvrstoća, i da se nakon uspostavljanja korelacije kreira kalibracioni model. Ako je uspostavljena veza sistematična, tada će za nepoznati uzorak, a na osnovu snimanja NIR spektra i adekvatne kompjuterske obrade, moći da se odredi parametar od značaja.

Multivarijantna analiza podataka omogućava veliki broj fleksibilnih i prilagodljivih alata za transformaciju analitičkih podataka. Postoje tri osnovna tipa problema na koje multivarijantni alati mogu biti primenjeni: pregled podataka, klasifikacija i/ili diskriminacija između grupa određenih observacija i regresiranje između dve grupe uzoraka (Esbensen 2006). Prema Esbensenu (2006) regresiranje je generički termin za sve metode koje se bave ispitivanjem

povezanosti jedne zavisne promenljive od jedne ili više nezavisnih promenljivih s ciljem da se utvrdi korelacija, odnosno model koji služi u analitičke i validacione svrhe.

U NIR spektroskopiji nezavisne promenljive predstavljaju spektri uzoraka, koji se mogu predstaviti preko X matrice i oni su povezani putem regresionog modela sa članovima zavisno promenljivih – izmerenim vrednostima istih uzoraka Y matrica. Izrada regresionog modela podrazumeva sakupljanje podataka iz uzoraka i podešavanje unapred definisanog matematičkog odnosa sa sakupljenim podacima.

Multivarijantna regresija uzima u obzir nekoliko nezavisnih promenljivih istovremeno, te na taj način daleko pouzdanije modeluje parametre od značaja. Za kvantitativne analize najčešće se koristi hemometrijska multivarijantna regresiona metoda najmanjih parcijalnih kvadrata (*engl. Partial Least Squares – PLS-R*). Da bismo razumeli dati model neophodno je najpre definisati pojam na kojem se zasniva PLS, a to je analiza glavnih komponenti (*engl. Principal Component Analysis - PCA*).

a) Analiza glavnih komponenti (PCA)

Analiza glavnih komponenti čini osnovu multivarijacione analize podataka. Svrha ove analize je raščlanjivanje podataka u cilju otkrivanja skrivenih informacija. Osnova ove metode jeste redukcija ili kompresija podataka kod kojih se analizom linearne povezanosti većeg broja međusobno koreliranih varijabli one svode na manji broj novih ili latentnih varijabli. Ove varijable se nazivaju glavne komponente koje su međusobno nekorelirane i uz minimalan gubitak informacija sadržanih u prvobitnim podacima (Næs et al. 2004; Esbensen, 2006; Mark 2008).

Polazna tačka u analizi glavnih komponenti je matrica sa “n” objekata i “p” varijabli, koja se naziva matrica podataka (Tabela 3).

Tabela 3. Podaci za regresiju glavnih komponenti

Svojstvo	Varijable				
	λ_1	λ_2	λ_3	...	λ_p
1	A_{11}	A_{12}	A_{13}	...	A_{1s}
2	A_{21}	A_{22}	A_{23}	...	A_{2s}
..
N	A_{w1}	A_{w2}	A_{w3}	...	A_{ws}

U slučaju NIR podataka n objekti su uzorci iz kalibracionog skupa, dok su “p” varijable apsorpcije na svakoj talasnoj dužini, pri čemu su varijable međusobno korelirane i zajednički karakterišu svaki “n” objekat (Esbensen 2006; Mark 2008a; Mark 2008b). Ulazni podaci za analizu glavnih komponenti su “W” varijable i “S” uzorci koji čine matricu oblika “W x S” (Tabela 6).

Cilj analize je kreiranje “p” linearnih kombinacija izvornih varijabli koje se nazivaju glavne komponente:

$$\varepsilon_1 = W_{11}A_1 + W_{12}A_2 + \dots + W_{1s}A_s \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = W_{21}A_1 + W_{22}A_2 + \dots + W_{2s}A_s \quad (5)$$

$$\dots$$

$$\varepsilon_p = W_{w1}A_1 + W_{w2}A_2 + \dots + W_{ws}A_s \quad (6)$$

gde su $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$ glavne komponente, a W_{ij} su koeficijenti (*engl. weights*) tj. konstante koje čine koeficijente j-te varijable za i-tu glavnu komponentu.

Konstante W_{ij} procenjene su tako da:

1. Prva glavna komponenta ε_1 objašnjava maksimum varijanse iz podataka,

druga glavna komponenta ε_2 objašnjava maksimum varijanse koja je ostala neobjašnjena prvom i tako dalje.

$$2. W_{i1}^2 + W_{i2}^2 + \dots + W_{ip}^2 = 1 \quad i = 1 \dots p \quad (7)$$

Ovaj uslov je zadat zbog neophodnosti fiksiranja skale novih varijabli.

$$3. W_{i1}W_{j1} + W_{i2}W_{j2} + \dots + W_{ip}W_{jp} = 0 \quad \text{za sve } i \neq j \quad (8)$$

Ovaj uslov osigurava međusobnu nekoreliranost novih varijabli.

Konstante W_{ip} se nazivaju svojstveni ili latentni vektori, a transformirane vrednosti izvornih varijabli predstavljaju skorove glavnih komponenti (engl. *Principal Component Scores*), koji se potom koriste kao regresori u slučaju primene PCR (engl. *Principal component regression*) i/ili PLS regresije, ili kao direktni spektralni podaci kod MLR (engl. *Multiple linear regression*) tehnike (Mark 2008a; Workman 2008).

Glavne komponente se smatraju superiornijim prediktorskim varijablama od spektralnih podataka, zbog toga što su iz inicijalno formiranih glavnih komponenti otklonjene greške. Glavne komponente predstavljaju bilo koju nezavisnu pojavu koja utiče na spektar uzoraka koji čine kalibracioni skup.

Međutim, s tim u vezi javljaju se dva problema. Kao prvo, neuobičajeno je da se bilo koji sastojak uzorka kompleksnog sastava ponaša nezavisno od ostalih. Između različitih sastojaka u skupu uzoraka neminovno postoji međusobna povezanost, te će stoga bilo koja glavna komponenta predstavljati zbir efekata poreklom od koreliranih sastojaka. Drugo, čak i ako je ostvarena nezavisnost korišćenjem statistički dizajniranog skupa uzoraka, zbir svih sastojaka mora iznositi 100%, na osnovu čega će glavne komponente koje predstavljaju izvor nezavisne varijabilnosti biti predstavljene kao razlika između sastojaka od interesa i drugih sastojaka prisutnih u uzorku (Mark 2008a).

b) Regresija parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS-R)

Regresija parcijalnih najmanjih kvadrata je još jedna multivarijatna tehnika koja se koristi za razvoj NIR kalibracionih modela (Mark i Workman 2003; Kruger et al. 2008). Termin "parcijalan" ukazuje na činjenici da se različiti parametri procenjuju parcijalno, odnosno u različitim koracima modelovanja, a ne u jednom procesu (Bjørsvik i Martens 2008). Tačnije, PLS-R metod se primenjuje u situacijama u kojima broj promenljivih, koje treba analizirati, značajno prevazilazi broj dostupnih posmatranja i u slučaju postojanja kolinearnosti i/ili visoke korelacije između varijabli. PLS-R može da predvidi parametarske odnose između ovih promenljivih bez potrebe inverzije matrica, što je obično slučaj za alternativne tehnike najmanjih kvadrata. Jedna od glavnih karakteristika PLS-R multivarijatne regresione tehnike je razvoj kalibracionog modela koji će smanjiti uticaj onih varijabli koje pozitivno ne doprinose modelu, uz istovremeno povećavanje doprinosa varijabli koje pružaju korisne informacije. Izbor varijabli je važan s obzirom da prisustvo velikog broja neželjenih varijabli značajno doprinosi nastanku greške i smanjenu prediktivne sposobnosti modela. Ovo je uobičajena situacija sa spektralnim podacima za koje je karakteristično postojanje velikog broja varijabli (talasnih dužina) od kojih veliki podskup sadrži ili malo informacija ili ih čak i ne sadrži (Haswell i Walmsley 1999). Kalibracioni model se formira od rezultata merenja indirektnog metoda (X varijabla) i rezultata merenja referentnog laboratorijskog metoda (Y varijabla) (Næes et al. 2004):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_jX_j + \dots + b_mX_m + e, \quad (9)$$

gde su:

b_0 – odsečak,

$b_1 - b_m$ – regresioni koeficijenti,

m – broj varijabli, i

e – greška modela.

Tako formiran model može da se koristi za određivanje nepoznatih vrednosti (Z varijabla):

$$X + \text{kalibracioni model} = Z \quad (10)$$

S obzirom da je PLS metod pogodan za razvoj kalibracionog modela za ceo spektralni opseg, on se efikasno koristi za otkrivanje "outlier"-a, a u nekim slučajevima omogućuje hemijsko tumačenje ograničenih spektralnih informacija (Haaland i Thomas 1988). Jedan važan praktičan aspekt PLS metode je što ona uzima u obzir kako greške u proceni svojstava, tako i greške u spektrima. Mnogi tradicionalni statistički metodi se zasnivaju na pretpostavci da su sve greške sadržane u spektralnim podacima (Brereton 2000). Poređenja radi, metod kao što je PCR polazi od pretpostavke da "Y" varijable ne sadrže grešku.

5. Validacija i ocena kalibracionog modela

Cilj validacije kalibracionog modela je procena njegove sposobnosti predviđanja u rutinskoj primeni (Petersen 2007; Boysworth i Booksh 2008). Razlikujemo dve vrste validacionog postupka NIR kalibracionog modela:

- unakrsna validacija (engl. cross-validation), i
- eksterna validacija odn. testiranje sa nezavisnim setom uzoraka.

Unakrsna validacija (engl. cross-validation) je validaciona tehnika koja se isključivo izvodi na kalibracionim podacima. Postupak unakrsne validacije sastoji se u sukcesivnom isključivanju pojedinačnih uzoraka ili grupe uzoraka iz kalibracionog skupa uzoraka, razvoju kalibracionog modela sa

preostalim uzorcima u kalibracionom skupu uzoraka i proceni kvaliteta modela korišćenjem prvobitno isključenog uzorka ili grupe uzoraka koji služe kao validacioni skup. Po vraćanju prvobitno isključenih pojedinačnih uzoraka ili grupe uzoraka u kalibracioni skup uzoraka, vrši se isključivanje drugog pojedinačnog uzorka ili grupe uzoraka i postupak se ponavlja uz istovremenu proveru kvaliteta modela. Ovakav način izvođenja validacije ima prednost s obzirom da je potrebno manje podataka za izgradnju modela, a više podataka je na raspolaganju za procenu kvaliteta modela (Baumann 2003). Unakrsna validacija može biti *K-struka* i *Leave-One-Out (full cross validation)*.

K-struka ukrštena validacija izvodi se tako da se početni skup podataka podeli na k podskupova i onda k puta izvodi kreiranje modela i to tako da se jedan od podskupova koristi za proveru, a svi preostali za kreiranje modela.

Leave-One-Out (full cross-validation) unakrsna validacija je krajnji slučaj k -struke unakrsne validacije u kojoj je broj podskupova „ k “ jednak broju elemenata u kalibracionom skupu podataka. Time se model u svakoj od „ N “ iteracija kreira na gotovo celom skupu, a proverava se samo na jednom podatku.

Eksterna validacija podrazumeva da se rezultati koje daje NIR spektroskopija provere poređenjem sa nekom drugom referentnom analitičkom tehnikom (Esbensen 2006). Eksternom validacijom se utvrđuje tačnost razvijenog NIR kalibracionog modela korišćenjem skupa uzoraka koji nisu korišćeni u postupku razvoja modela. Validacioni skup uzoraka za postupak eksterne validacije može biti izabran na dva načina: slučajnim izborom uzoraka iz kalibracionog skupa uzoraka pre izvođenja postupka kalibracije, ili kao zasebni skup uzoraka. Kao i kod izbora kalibracionog skupa uzoraka, mora se voditi računa o njegovoj reprezentativnosti za nameravanu rutinsku primenu. Kalibracioni i validacioni skup uzoraka moraju biti slični u pogledu uslova uzorkovanja i pripreme uzoraka. Pogrešna je tvrdnja da

validacioni skup mora biti u potpunosti nepoznatih karakteristika. Naime, ukoliko se ništa ne zna o njegovim karakteristikama, ne može se znati ni da li je on reprezentativan za nameravanu rutinsku primenu.

2.3.5. Primena NIR-a kod drveta

Istorija NIR-a počinje još 1800 god. sa Herschel-om, koji je našao svetlosno zračenje iza vidljivog dela spektra (Barton 2002). Ali ekspanzija i njegova primena u industriji nije krenula pre 1950 god. kada počinju prva laboratorijska ispitivanja u poljoprivredi, farmaciji, u proizvodnji hrane i dr. (Osborne et al. 1993). Prema So et al. (2004) prvi objavljeni rezultati o primeni NIR-a kod drveta su zabeleženi 1988 i 1990 godine. Autori su zabeležili da su Birkett i Gambino, Schultz i Burns i Wright et al. prikazali mogućnost procene sadržaja hemijskog sastava (celuloze, hemiceluloze, lignina i ekstraktiva) drveta putem bliske infracrvene spektroskopije. Među inicijalnim istraživanjima su prema Kelley et al. (2004) bila i primena NIR u analizi karakteristika iglica četina i lista. Ove eksperimente su, kako navode autori izveli Newman et al., Aber et al., Martin i Aber, McLellan et al. Couteaux i Hiukka. Sva istraživanja su prikazala da se NIR spektri, uz pomoć višestruke regresije i multivarijacione analize, mogu koristiti u proceni azota, celuloze, lignina, sirovih i suvih iglica i lišća.

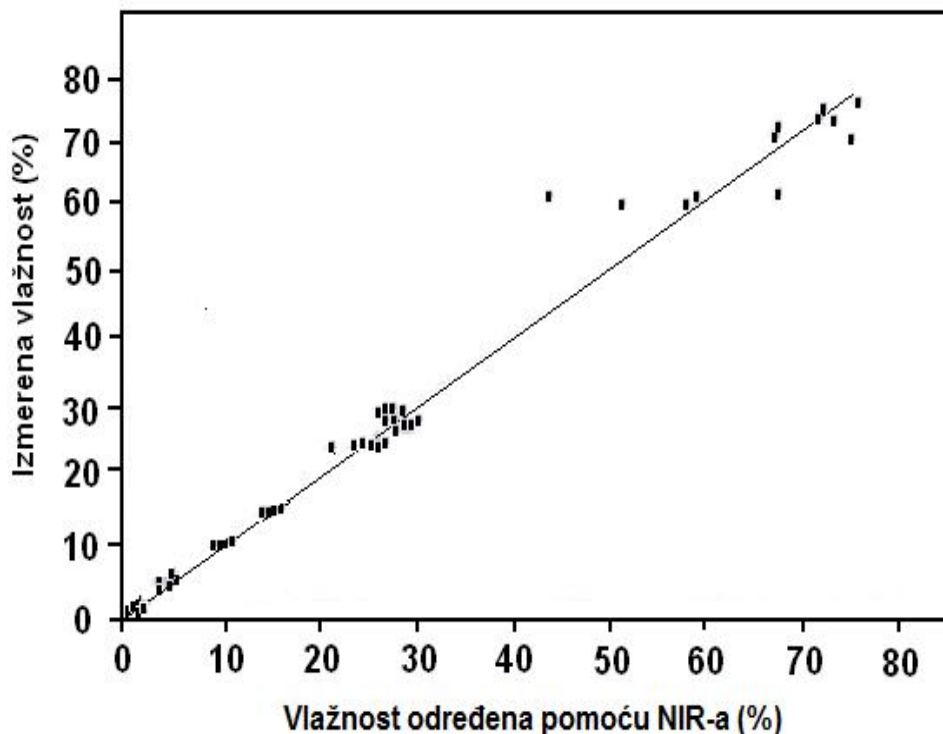
Gledajući rezultate svih radova Kelley et al. (2004) navode da se najbolji rezultati postižu u proceni azota ($r > 0,95$), zatim celuloze, skroba i lignina ($r > 0,90$), a koeficijenti korelacije umerene jačine su postignuti u predviđanju glukoze, fruktoze, pinitola, sorbitola i inositola. Od ovih istraživanja broj eksperimenata se u primeni NIR-a u šumarstvu i drvnoj industriji stalno povećavao. Ovde ćemo izneti neke rezultate primene ove metode u određivanju fizičkih svojstava drveta, dok će rezultati o proceni mehaničkih svojstava biti diskutovani i analizirani u poglavlju u kome će biti prikazani rezultati istraživanja.

Određivanjem gustine pomoću NIR-a bavili su se Thygesen (1994), Hoffmeyer i Pedersen (1995), Schimleck i Evans (2003), Via et al. (2003), Jones et al. (2005), Defo et al. (2007), Hein (2010) i dr. U proceni mehaničkih svojstava izdvajaju se istraživanja koje su publikovali Hoffmeyer i Pedersen (1995), Gindl-a i Teischinger (2001), Schimleck et al. (2002), Kelley et al. (2004) i dr.

U predviđanju utezanja drveta i tačke zasićenosti vlakanaca izdvojio se rad Kokutse et al. (2010). Autori su prikazali mogućnost predviđanja navedenih svojstava pomoću NIR spektroskopa kod tikovine. Oni su naveli da su se, primenom NIR-a kod određivanja utezanja, ranije bavili Baillères et al. i Taylor et al., ali da nije bilo publikovanih rezultata o primeni NIR-a kod predviđanja tačke zasićenosti vlakanaca. Stavljajući u regresionu zavisnost snimljene NIR spektre sa radijalne i poprečne površine i istraživana svojstva Kokutse i saradnici su dobili da je kod određivanja utezanja najveća vrednost RPD-a (*engl. ratio performance to deviation*) dobijena kod procene tangencijalnog utezanja, pomoću spektara snimljenih sa poprečne površine (RPD=2,4), kao i kod tačke zasićenosti vlakanaca, isto tako, sa poprečne površine, pri čemu je vrednost RPD bila nešto veća i iznosila 2,8.

Tsuchikawa et al. (1991) su prvi objasnili nedestruktivnu procenu vlažnosti drveta putem NIR spektroskopa pri čemu su naveli da se NIR apsorbanca povećava sa povećanjem vlažnosti.

Kasnije su istraživanja nastavili Hoffmeyer i Pedersen (1995), Berthold et al. (1998) i Svedas (2000), dok su Adedipe i Andoh (2008) ispitivali primenu NIR-a za određivanja vlažnosti furnira izrađenog iz lirinog drveta (*Liriodendron tulipifera* L.) (Slika 14).



Slika 14. Korelacija između izmerene i predviđene vlažnosti furnira u NIR regionu od 1400 do 1940 nm (Adedipe i Andoh 2008)

3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Analiza dosadašnjih rezultata pokazuje da je bukovina, bez obzira na dobra mehanička svojstva, veoma neotporna na napade gljiva i podložna deformacijama u varijabilnim i spoljašnjim klimatskim uslovima. U cilju prevazilaženja ovih problema, a uzimajući u obzir karakteristike termičke modifikacije (smanjena higroskopnost, bolja biološka trajnost i dimenzionalna stabilnost), primena visoke temperature na ovom drvetu dovela bi do poboljšanja i nastanka niza novih mogućnosti primene ove vrste. Posebno je interesantno sa gledišta prerade i upotrebe bukovog drveta prisustvo crvenog lažnog srca. Publikovani rezultati su do sada uglavnom pokazali da postoji nekoliko razloga nastanka ove pojave. Ono što je bitno za tržište, jeste da su proizvodi sa sadržajem ovakvog drveta veoma slabo cenjeni. Prvo zbog boje, a drugo, što je možda i važnije, zbog eventualnog prisustva gljiva. Kako u procesu termičke modifikacije dolazi do promene boje, a visoka temperatura

steriliše drvo, veoma je interesantno ustanoviti nova saznanja kako o svojstvima termički modifikovane beljike tako i o svojstvima termički tretirane lažne srčevine. Izučavanje i poznavanje svojstava takvog drveta, doprinelo bi razvoju novih proizvoda iz manje vrednog drveta, a isto tako i boljem iskorišćenju bukovine.

Pored toga što sadrži informacije od značaja za određivanje hemijskog sastava, NIR spektar sadrži i informacije neophodne za određivanje fizičkih i mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka. NIR tehnika je indirektna analitička metoda čija je primena uslovljena postojanjem odgovarajućeg kalibracionog modela na osnovu kojeg se spektralne karakteristike ispitivanog uzorka, pomoću multivarijacione analize, dovode u vezu sa njegovim sadržajem i/ili funkcionalnim svojstvom. Spektri se sa površine drveta mogu snimiti u čvrstom stanju bez posebne pripreme uzorka što omogućava snimanje bez uništavanja materijala, a isto tako i velikog broja uzoraka za kratko vreme što je veoma bitno sa stanovišta kvantitativne i statističke analize.

Međutim, ono što je mana NIR metode jeste ta što se ne može izraditi generalan model koji je isti za sve vrste drveta. Ono što ovu metodu čini dominantnom u odnosu na druge jeste vrednost uspostavljenog koeficijenta determinacije (korelacije) između laboratorijski utvrđenih vrednosti i onih predviđenih pomoću bliske infracrvene spektroskopije. Poređenja radi, prema Kollmanu i Coteu (1984) koeficijenti determinacije između nekih fizičkih i mehaničkih svojstava ne iznose više od 0,50 odnosno 0,55. Između predviđenih vrednosti svojstava izmerenih u NIR oblasti i onih izmerenih klasičnim destruktivnim laboratorijskim metodama koeficijenti determinacije dostižu vrednosti i do 0,98 (Esteves i Pereira 2008).

Sa aspekta sve veće primene termički tretiranog drveta, interesantna je analiza korišćenja NIR metode u određivanju svojstava termički modifikovanog

bukovog drveta. Polazeći od ranije prikazanih rezultata da termičkom obradom, u zavisnosti od režima termičke obrade, dolazi do znatne promene u građi i svojstvima, snimanjem spektara sa površine drveta mogli bi se izraditi modeli koji predviđaju osnovna fizička i mehanička svojstva drveta pre i posle njegovog tretmana. Prema analizi literaturnih navoda, zaključeno je da do sada nije ispitivano predviđanje svojstava netretirane i termički modifikovane bukove lažne srčevine. Isto tako, do sada nije detaljnije analizirano predviđanje svojstava termički modifikovanog drveta, a na osnovu spektara snimljenih sa netretiranog drveta, što bi sa naučne strane bilo veoma interesantno, a sa praktične bi doprinelo boljem sortiranju bukovog drveta pre tretmana i značajnom povećanju njegovog iskorišćenja. Ovo se posebno odnosi na bukovo drvo iz predela lažne srčevine. Iz svega navedenog je vidljivo da postoji velika prednost u određivanju i proceni svojstava drveta pomoću infracrvenog zračenja kao nedestruktivne metode.

Imajući u vidu da bi dobijeni rezultati doprineli kako boljem i racionalnijem korišćenju bukovine tako i razvoju primene nedestruktivnih metoda u određivanju kvaliteta termodrveta, osnovni cilj ovog rada je da se utvrde mogućnosti određivanja svojstava termički modifikovanog drveta bukve sa sadržajem lažne srčevine na osnovu snimljenih spektara iz oblasti bliskog infracrvenog zračenja.

S obzirom na činjenicu da su savojna svojstva značajan pokazatelj kvaliteta drveta (Kollman i Cote 1968; Green et al. 1999; Popović 1990) i na skoriji početak primene nedestruktivnih metoda u istraživanju svojstava, osnovni cilj rada je utvrđivanje mogućnosti primene NIR spektroskopa u određivanju čvrstoće na savijanje i modula elastičnosti termički modifikovanog drveta. Pored ovog osnovnog cilja, rad treba da pruži odgovore i na sledeća pitanja:

- kakva su i koliko iznose osnovna fizička svojstva (gustina, gubitak mase i boja) i savojna svojstva (čvrstoća na savijanje, napon na granici proporcionalnosti i modul elastičnosti pri savijanju) netretiranog i termički modificiranog bukovog drveta iz predela beljike i lažne srčevine,
- kakav je i koliki uticaj režima termičke modifikacije na svojstva beljike i lažne srčevine,
- da li postoji razlika između NIR spektara sa površine netretirane i termički tretirane bukovine i kakve su mogućnosti predviđanja hemijskih promena i klasifikacije netretirane i termički modificirane beljike i lažne srčevine pomoću NIR spektara,
- kakvi su i koliko iznose statistički pokazatelji izrađenih modela u predviđanju svojstava netretiranog i termički tretiranog bukovog drveta na osnovu snimljenih spektara sa radijalne i poprečne površine,
- da li je moguće proceniti kakva su svojstva termički tretiranog drveta na osnovu spektara snimljenih na netretiranom bukovom drvetu,
- kakav je i koliki uticaj poprečne i radijalne površine drveta na uspostavljanje veze između snimljenih spektara i istraživanih svojstava netretirane i termički tretirane bukovine,
- da li su dobijeni modeli robustni i mogu li se smanjenjem broja nezavisnih varijabli dobiti model zadovoljavajućeg kvaliteta,
- da li je moguće predvideti svojstva termički modificiranog bukovog drveta pomoću boje i kakvi su dobijeni rezultati u poređenju sa primenom bliske infracrvene spektroskopije.

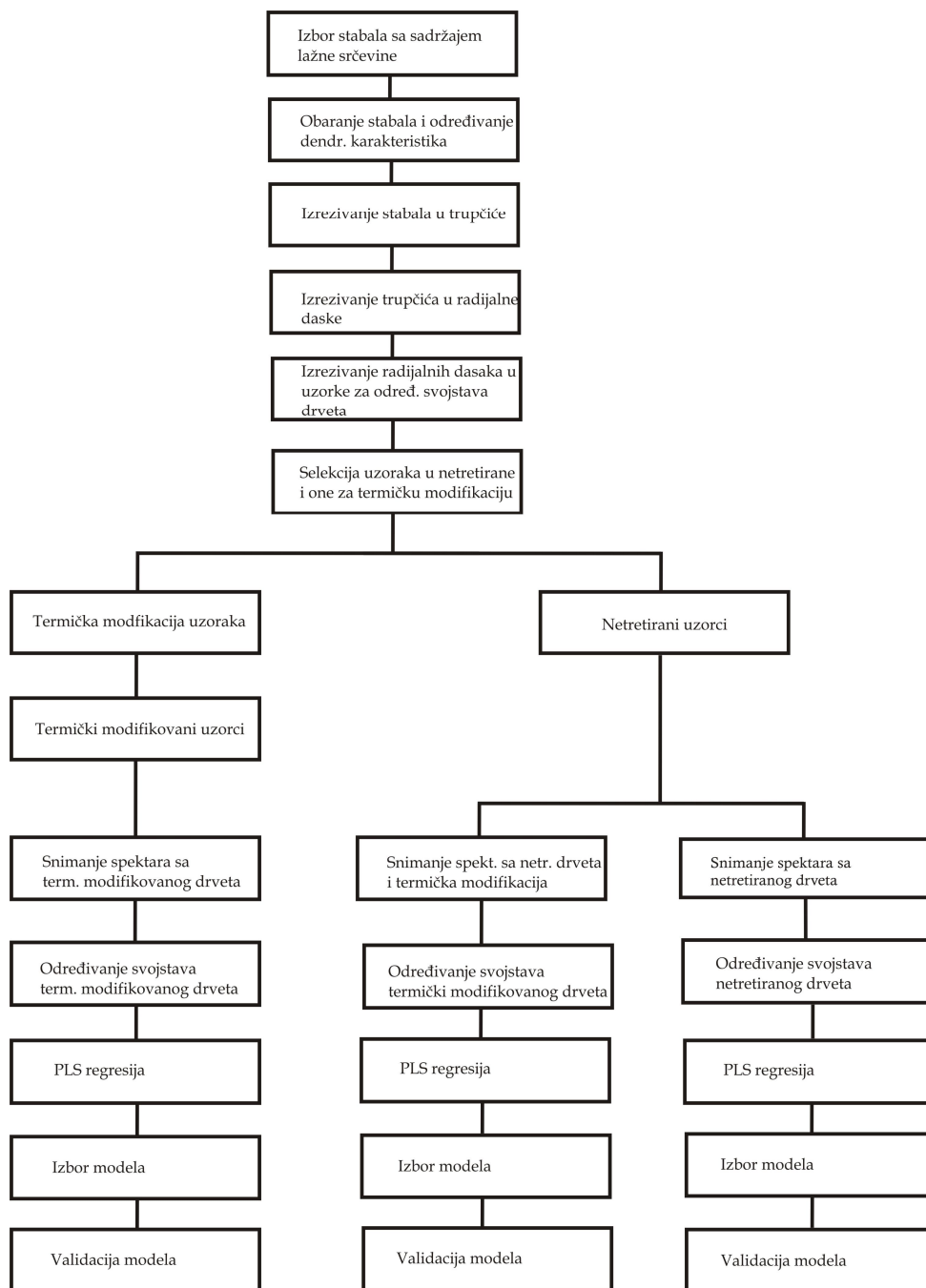
4. PROGRAM ISTRAŽIVANJA

Istraživanje je obavljeno u Laboratoriji za svojstva drveta na Šumarskom fakultetu Univerziteta u Beogradu i u Laboratoriji za infracrvenu spektroskopiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, a na uzorcima dobijenim iz stabala bukve sa planine Goč po predviđenom programu (Slika 15).

Izabrano je ukupno jedanaest stabala bukve sa sadržajem zdrave lažne srčevine po metodi slučajnog uzorka. Na svakom oborenom stablu je izmeren prečnik i učešće lažne srčevine, a zatim se pristupilo njegovom krojenju u trupce. Iskrojena su tri trupca po visini (kod prsne visine, na sredini i kod prve zelene grane). Iz svakog trupca su, u pilani, izrezane radijalne daske, a iz dasaka, u radionici, epruvete sa pravilnim položajem prstenova prirasta i jasno definisanim anatomskim pravcima.

Epruvete su odvojene u dve grupe, beljiku i lažnu srčevinu, a iste u 4 grupe (1 grupa netretiranih i 3 grupe za termički tretman). Termička modifikacija uzoraka je izvedena u laboratorijskoj komori za termički tretman po režimu koji se najčešće primenjuje za industrijsku modifikaciju bukovine. Primenjene su temperature od 170° C, 190° C i 210° C u toku 4 h. Na pripremljenim epruvetama su snimljeni NIR spektri na poprečnoj i radijalnoj površini i određena osnovna fizička (vlažnost, gustina, gubitak mase i promena boje) i savojna svojstva (čvrstoća na savijanje, modul elastičnosti pri savijanju i napon na granici proporcionalnosti) bukovog drveta. Ukupno je pripremljeno 380 uzoraka beljike (95 netretiranih i 3x95 za termički tretman) i 364 uzoraka lažne srčevine (91 netretiranih i 3x91 za termički tretman). NIR spektri su snimljeni sa poprečne (4 merna mesta) i sa radijalne površine (8 mernih mesta) sa 84 netretirana uzorka beljike i 84 netretirana uzorka lažne srčevine i na 106 termički modifikovanih uzoraka beljike i na 96 termički modifikovanih uzoraka

lažne srčevine. Kod termički modificiranih uzoraka spektri su snimljeni pre i posle tretmana.



Slika 15. Program istraživanja

Ukupno je snimljeno 2288 ($84 \times 4 + 106 \times 4 \times 2 = 1184$ beljika i $84 \times 4 + 96 \times 4 \times 2 = 1104$ lažna srčevina) spektara sa poprečne i 4576 ($84 \times 8 + 106 \times 8 \times 2 = 2368$ kod beljike i $84 \times 8 + 96 \times 8 \times 2 = 2208$ kod lažne srčevine) spektra sa radijalne površine bukovog

drveta. Dobijeni rezultati su prikazani tabelarno i grafički, a analiza podataka je urađena statistički. U izgradnji kalibracionih modela primenjena je multivarijaciona PLS-R analiza čija je matrica imala 2075 „X“-varijabli, kao vrednosti apsorbanci na pojedinim talasnim dužinama, dok su „Y“ varijable činile vrednosti dobijenih svojstava drveta. Pri tome su izrađeni kalibracioni modeli između:

- NIR spektara snimljenih sa netretiranog drveta i utvrđenih svojstava netretiranog drveta (ista matrica oblika 2075x84 kod beljike i lažne srčevine),
- NIR spektara sa snimljenih sa netretiranog drveta i utvrđenih svojstava termički modifikovanog drveta (matrica oblika 2075x106 kod beljike i 2075 x 96 kod lažne srčevine),
- NIR spektara snimljenih sa termički modifikovanog drveta i utvrđenih svojstava termički modifikovanog drveta (matrica oblika 2075x106 kod beljike i 2075 x 96 kod lažne srčevine), i
- NIR spektara snimljenih sa netretiranog i termički modifikovanog drveta i utvrđenih svojstava termički modifikovanog drveta (matrica oblika 2075x190 kod beljike i 2075 x 180 kod lažne srčevine).

U delu koji se odnosi na rezultate istraživanja izneti su podaci o osnovnim fizičkim i savojnim svojstvima termički modifikovanog bukovog drveta iz predela beljike i lažne srčevine, a u posebnom delu su naglašeni pokazatelji izrađenih kalibracionih modela u predviđanju ispitivanih svojstava pomoću NIR spektroskopije. Takođe, prikazani su i načini primene NIR spektara u predviđanju hemijskih promena i klasifikaciji netretiranog i termički modifikovanog bukovog drveta, kao i uticaj smanjenja broja varijabli odnosno spektralnog ranga na kvalitet kalibracionih modela. Pored NIR-a, korišćena je i promena boje, kao jeftina, brza i nedestruktivna metoda, u proceni kvaliteta bukovog drveta i dobijeni rezultati su upoređeni sa onim prikazanim kod NIR-a.

5. MATERIJAL I METOD RADA

5.1. Areal bukve (*Fagus moesiaca* C.)

Bukva je najzastupljenija lišćarska vrsta u Srbiji i Evropi, a areal njenog rasprostranjenja je centralna i južna Evropa. Njena visinska rasprostranjenost je



od 750 m/nv na severu pa do 1540 m/nv na Tirolskim Alpima i oko 1600 m/nv na Apeninima i bosanskim planinama. Stablo bukve je visoko od 20 do 40 metara, dužina debla 15 – 20 metara (Slika 16), a prsni prečnik od 0,9 do 1,0 i više metara. Srbija spada u srednje šumovite zemlje gde od njene ukupne površine 30,7 % se nalazi pod šumom (Banković et al. 2009). Ukupna površina bukovih šuma u Evropi iznosi oko 12 miliona ha (Pöhler et al. 2006), a u Srbiji se bukva rasprostire na 660.400 ha (Banković et al. 2009).

Slika 16. Deblo bukovine

U odnosu na 1979. god. šumovitost je povećana za 5,2 %. U šumskom fondu dominira bukva koja u ukupnoj zapremini učestvuje sa 40,5 %, a u zapreminskom prirastu sa 30,6 %. Bukva ima široku amplitudu vertikalnog rasprostranjenja od 750 do 1600 m nadmorske visine, javlja se u velikom broju tipova šuma, u različitim strukturnim oblicima, u čistim i mešovitim sastojinama različitog porekla na različitim staništima. Prosečne vrednosti osnovnih proizvodnih pokazatelja, bukovih šuma u Srbiji, su sledeće: prosečna

zapremina iznosi 232,9 m³/ha, prosečan prirast od 4,4 m³/ha, a procenat prirasta od 1,9 % (Banković et al. 2009).

Medarević et al. (2003) daju podatke o stanju bukovih šuma u državnim šumama. Iz navedenih podataka, se vidi da najviše bukovih šuma ima u severnokućajskom području (39 305,99 ha), što iznosi 10,60 %, južnomoravskom (37 353,57 ha), sa 10 %, timočkom (33 166,20 ha) što čini 8,90 % i rasinskom (31 657,88 ha) što je 8,50 %.

S obzirom na široku rasprostranjenost bukve u Srbiji, razumljivo je da se ona nalazi u veoma različitim ekološkim uslovima, odnosno posebnim fitocenozama, gde se javlja u čistim i mešovitim zajednicama.

U Srbiji, po Jovanoviću (2000), iz roda *Fagus*, pored mezijske bukve (*Fagus moesiaca* Domin, Maly/Czeczott.), koja je najzastupljenija, javljaju se još evropska bukva (*Fagus sylvatica* L.) i istočna bukva (*Fagus orientalis* L.).

Areal evropske bukve je u većem delu Evrope, sem krajnjih severnih i južnih delova. Severna granica je u Skandinaviji, istočna je na Balkanskom poluostrvu (u Bugarskoj), južna je na Siciliji, a zapadna u severnoj Španiji i Škotskoj. U Srbiji evropska bukva je više zastupljena u zapadnim područjima gde je pomešana sa mezijskom bukvom i u tom području je teško razdvojiti ove dve vrlo slične vrste drveća. Areal istočne bukve je na Kavkazu, u Aziji na istok ide do severnog Irana, javlja se u zapadnoj Aziji i to u Maloj Aziji i Siriji. Zapadna granica je na Balkanskom poluostrvu u Rumuniji (Dobrudža), Bugarskoj i Srbiji gde je zabeležena na Staroj Planini, Suvoj planini i Miroču (Jovanović i Tucović 1967).

Drvo bukve je, sve do polovine XIX veka, odnosno do početka izgradnje železničkih pruga, smatrano drvetom manjeg kvaliteta, u odnosu na druge lišćarske i četinarske vrste. Nešto šire korišćenje ovog drveta se prvo povezuje

sa uvođenjem impregnacije i parenja, a kasnije i sa razvojem novih tehnologija za proizvodnju: parketa, ploča, nameštaja i hemijske prerade.

Primenom termičkog tretmana drveta na visokim temperaturama, kao novog tehnološkog i ekološkog procesa, upotreba bukovine se značajno povećala u poslednjih nekoliko godina. Ovaj način modifikacije drveta, bez upotrebe hemijskih sredstava, mogao bi da utiče na uklanjanje značajnijih nedostataka netretirane bukovine, kao što su prisustvo lažne srčevine i mala trajnost u spoljašnjim uslovima.

5.2. Način izbora i poreklo materijala

Pre svakog istraživanja svojstava drveta uvek se postavlja pitanje izbora veličine i broja uzoraka na kojima će se obaviti ispitivanje. Pri tome se uvek postavlja pitanje da li je prihvatljivije sva ispitivanja obaviti na jednom stablu ili pak uzeti veći broj stabala. Ili sa druge strane, pojavljuje se problem koji deo stabla izabrati, da li samo centralni deo, kao najhomogeniji, ili uzeti u obzir i delove pri dnu stabla i kod krošnje (kod lišćara) odnosno pri vrhu stabla (kod četinara). Veoma je teško doneti bilo kakvu odluku bez prethodne detaljne analize dosadašnjih istraživanja o varijaciji ispitivanih svojstava.

U prvom slučaju, ako izaberemo jedno stablo, kao modelno, i pravilno odredimo deo stabla iz koga će se izraditi uzorci, obezbeđujemo u određenoj meri homogenije rezultate istraživanja kao posledicu relativno malih promena gustine drveta u izabranom delu, a istovremeno eliminišemo i različite uticaje stanišnih uslova koja se mogu pojaviti (Popović 1990). Kao loša strana ove alternative nameće se i ta da jedno stablo ne mora, mada u nekim slučajevima i može, dovoljno tačno predstavljati jednu sastojinu ili čak vrstu drveta. Međutim, ako se strogo pridržavamo stanišnih uslova, u smislu kvaliteta zemljišta, položaja i nagiba terena i spoljašnjih osobina debla onda se može

pretpostaviti da je uticaj staništa zanemarljiv. Međutim u tom slučaju se može desiti da je npr. varijacija između gustine u okviru stabla veća od varijacije između stabala (Todorović 2007).

Drugi slučaj zahteva obaranje većeg broja stabala od kojih bi se izabrala odgovarajuća tzv. modelna iz kojih bi se izrađivali uzorci. Dobra strana ove metodologije je u tome što bi, obuhvatajući veći broj stabala jedne sastojine, sigurno došli i do reprezentativnijih vrednosti ispitivanih osobina za tu sastojinu. Loša strana je što postoji realna mogućnost da dođe, ako se ne ispoštuju gore pomenute karakteristike sastojine, do velike varijabilnosti rezultata kako unutar, tako i između pojedinih stabala. Pri ovome je vrlo moguće da se značaj nekog faktora na ispitivana svojstva relativizuje ili marginalizuje.

Prema mišljenju mnogih autora broj stabala i broj uzoraka se mora saobraziti i udovoljiti osnovnom cilju i predmetu istraživanja. U ovom radu cilj je da se istraži primena NIR zračenja u predviđanju svojstava termički modifikovanog bukovog drveta sa sadržajem lažne srčevine. Kao što smo konstatovali prisustvo i kvalitet zdravog lažnog srca u drvetu bukve značajno varira od sastojine do sastojine, a isto tako, i u okviru i između stabala. Prema Biró (2003) formiranje ovog dela drveta kod bukovine počinje od 60 godine. Kod 80 godine oko 80 % stabala ima srčevinu, a sa 100 godina svako stablo sadrži ovakav deo drveta u manjem ili većem procentu.

Postoji veliki broj faktora koji utiču na nastanak i rasprostranjenje ove pojave. Prema istom autoru aksijalno prisustvo lažne srčevine počinje od trećeg metra sa učešćem od 17 do 29 %, a kod petog metra dostiže svoj maksimum. Međutim, pored prečnika i starosti stabala veliki uticaj na formiranje i oblik lažne srčevine igra i tip, debljina i kvalitet zemljišta. Posmatrajući po visini stabla, odnosno debla, najveći problem može praviti i nejednaka boja lažnog

srca, a kao posledica njegovog nastanka. Ovo naročito može biti izraženo prilikom termičke obrade, jer onda uzorci nemaju početnu ujednačenu boju što može navesti na pogrešne zaključke o promeni boje dejstvom visoke temperature. Takođe, zbog položaja i svojstava lažnog srca (centralni deo sadrži i juvenilno drvo), deformacije i pukotine koje mogu nastati posle veštačkog sušenja ili termičke modifikacije nam ukazuju na to da može veći broj uzoraka biti nezadovoljavajućih karakteristika.

U primeni NIR spektroskopije u predviđanju svojstava drveta mora se voditi računa, ne toliko o broju uzoraka (u najvećem broju dosadašnjih istraživanja taj broj je od 50 do 140), koliko o varijabilnosti ispitivanih svojstava. Smatra se da će u većini slučajeva, ako je uzorak sa izuzetno malom varijacijom svojstava, kvalitet kalibracionog modela biti veoma loš i da je poželjnije u tom slučaju da ta varijacija bude što veća. Međutim, sa druge strane se iz izabranog broja stabala mora proizvesti dovoljan broj uzoraka sa dovoljnom varijacijom koji treba da zadovolje planirana istraživanja svojstava drveta.

Uzimajući u obzir gore navedeno, u ovom radu je doneta odluka da se izvrši obaranje većeg broja stabala kako bi se izabrala ona koja imaju ravnomerno učešće i manje-više pravilan oblik zdrave lažne srčevine. Drugim rečima odlučili smo se za veću reprezentativnost lažnog srca i da, sa jedne strane, svesno izbegnemo rizik malog broja uzoraka bez prisustva grešaka, a da sa druge, izbegnemo preveliku homogenost uzoraka koja bi mogla da dovede do lošeg predviđanja svojstava drveta. Takođe, cilj je da utvrđena varijabilnost ne bude toliko velika da bi mogla da dovede do pogrešnih tumačenja dobijenih rezultata ispitivanih svojstava.

U okviru ove diskusije se uvek mora postaviti i pitanje položaja trupaca iz kojih će se izraditi uzorci. To pitanje je isključivo vezano za varijabilnost gustine drveta po visini stabla (Popović 1990; Todorović 2007), a preko nje i na ostala

mehanička svojstva (Popović 1990). Pomenuti autori se slažu da je ta varijabilnost najmanja u predelu između prsne visine i nešto ispod krošnje, odnosno u najvećem delu tehnički najvrednijeg dela debla. Iz tog razloga smo se odlučili da naša ispitivanja obavimo u ovom delu i to na tri trupca po visini (jedan kod prsne visine, drugi u centralnom delu, a treći kod krošnje).

Na osnovu prethodnog pristupilo se izboru i obaranju stabala. Materijal za ovo istraživanje je izabran sa šumskog područja Nastavno-Naučne baze Šumarskog fakulteta koja se nalazi na Goču. Goč je planina koja se nalazi u jugozapadnoj Srbiji u sklopu severnokopaoničkih planina i udaljena je 200 km od Beograda i 31 km od Kraljeva. Izabrana su stabla iz XIV-A i XIII-A odeljenja u okviru gazdinske jedinice Goč „A“ koja se nalazi na 1198 m nadmorske visine i 43° 32' 56'' severne i 20° 46' 51'' istočne geografske širine.

Tabela 4. Osnovni podaci o istraživanim stablima

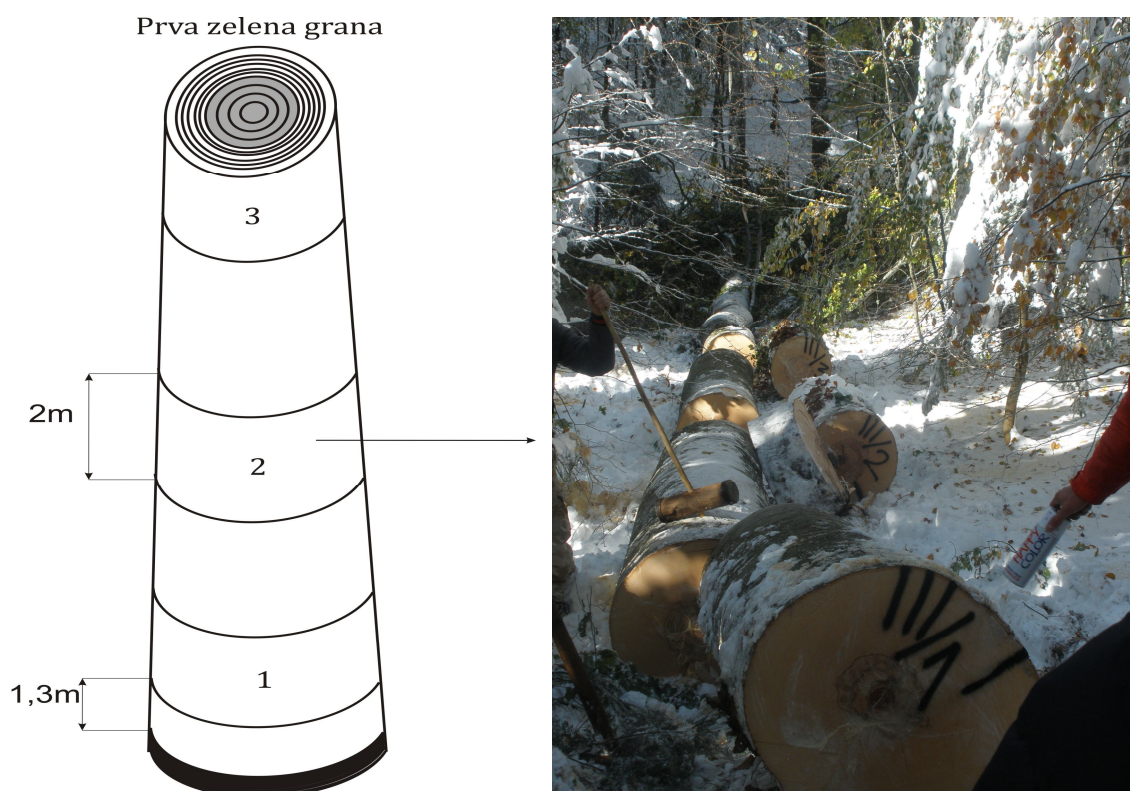
Oznaka stabla	Prečnik na 1,3 m (cm)	Visina kod prve zelene grane (m)	Površinsko učešće lažne srčevine (%)
I	55,5	11,4	41,0
II	71,0	12,3	48,6
III	71,3	12,3	41,4
IV	62,0	13,0	39,5
V	62,3	9,90	45,0
VI	68,0	14,8	49,5
VII	75,0	11,8	40,7
VIII	52,5	10,5	42,9
IX	47,0	11,8	63,3
X	53,0	12,8	72,6
XI	50,0	13,5	46,0

Seča stabala je obavljena u oktobru 2009. god. kada je oboreno ukupno jedanaest stabala bukve prosečnog prečnika na prsnoj visini (1,3 m) od 60 cm i sa prosečnom zastupljenošću lažne srčevine od oko 48,2 % (Tabela 4). Sva stabla

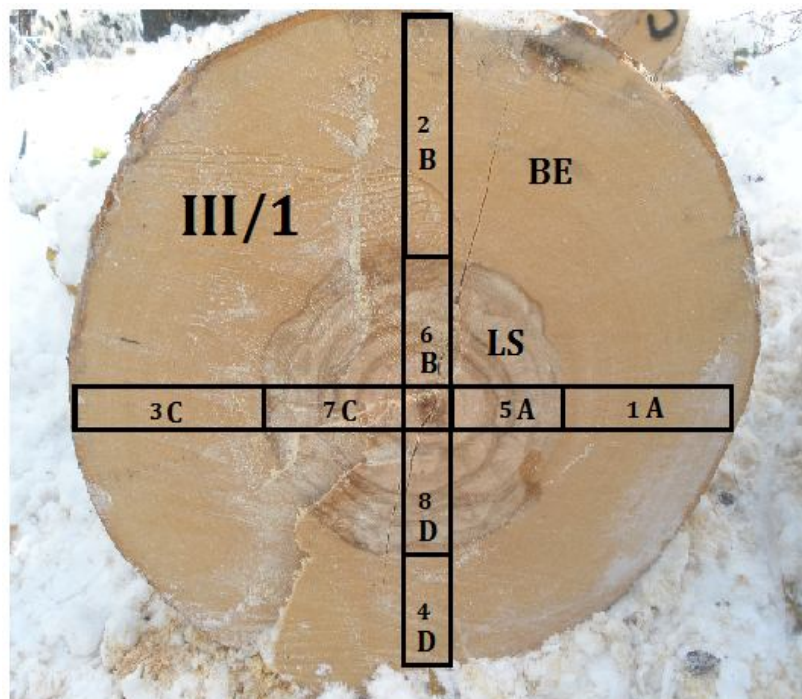
su bila bez vidljivih oštećenja i višestruke zakrivljenosti i imala su uglavnom okruglu lažnu srčevinu sa odsustvom vidljive truleži.

5.3. Način izrade probnih dasaka i epruveta

Iz čistog dela stabala (debla) su u šumi iskrojena po tri trupca dužine 2 m i to: iznad prsne visine, na sredini i kod prve zelene grane (oznake 1, 2 i 3 – Slika 17). Ukupno je izrezano i pripremljeno 33 trupca koji su zatim transportovani na pilanu Šumarskog fakulteta na Goču. Svaki trupac je bio obeležen rimskim i arapskim brojem (npr. III/1 – prvi broj označava broj stabla, a drugi broj trupca u stablu).



Slika 17. Postupak razrezivanja stabala u trupce (levo) i obeleženi trupci u šumi pripremljeni za transport na pilanu (desno)



Slika 18. Način obeležavanja i razrezivanja trupaca u radijalne daske (BE – beljika, LS – lažna srčevina, 1A, 2B, 3C, 4D – radijalne daske iz područja beljike, 5A, 6B, 7C i 8D – radijalne daske iz područja lažne srčevine).

Trupci su u pilani, pomoću primarne mašine - vertikalne tračne pile i sekundarnih mašina – prerezivača i jednoslisnog parača, razrezani u osam radijalnih dasaka debljine oko 30 mm (četiri iz beljike i četiri iz lažne srčevine) (Slike 18 i 19).



Slika 19. Izrezana bukova radijalna daska sa lažnom srčevinom iz dela A ili C (levo) i iz pravca B-D (desno)

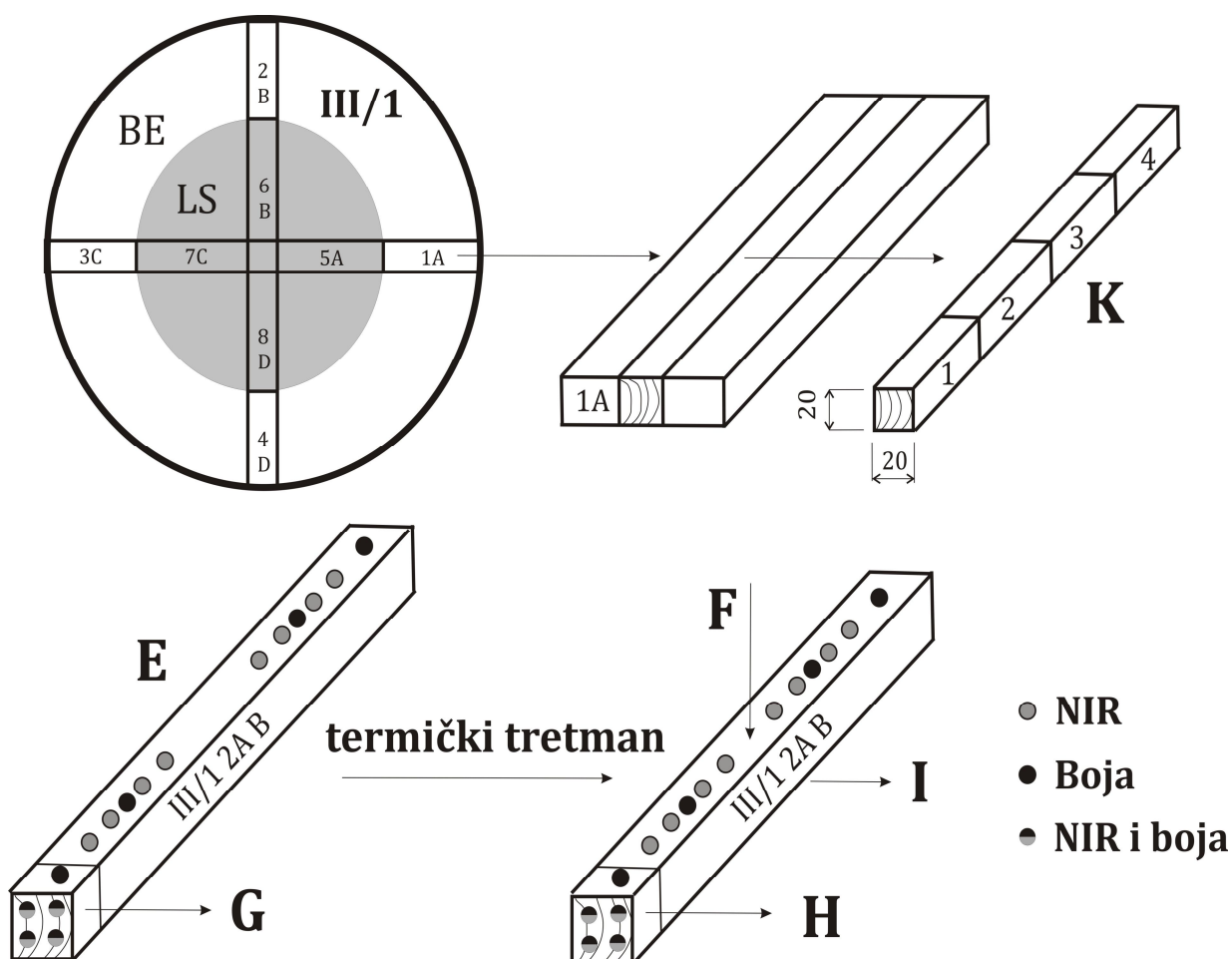
Ovako pripremljene daske (Slika 20) su dopremljene u Laboratoriju za hidrotermičku obradu drveta na Šumarskom fakultetu gde su u laboratorijskoj sušari, zapremine 0,8 m³, veštački osušene do konačne vlažnosti od 10 %. Posebno su sušene daske iz područja beljike, a posebno iz dela lažne srčevine. Proces zagrevanja, sušenja i kondicioniranja je trajao oko 10 dana po šarži.



Slika 20. Izrezane radijalne daske iz područja lažne srčevine (levo) i beljike (desno) pripremljene za proces veštačkog sušenja

Od ukupno osušenih 264 daske, izabrano je 95 iz područja beljike i 91 iz područja lažne srčevine koje su bile bez vidljivih grešaka i deformacija. Izrada uzoraka iz dasaka je obavljena u Laboratoriji za mašine i uređaje na Šumarskom fakultetu u Beogradu. Sve daske su prvo, na mašinama za rendisanje (ravnalici i debljači) egalizirane na jednaku debljinu. Posle ovoga su se iz njih, na kružnoj testeru, podužno izrezali štapovi (K-Slika 21) poprečnog preseka 20x20 mm. Podužni štapovi su bili iz centralnog dela svake daske (1A-Slika 21) da bi se izbeglo eventualno prisustvo reakcionog i juvenilnog drveta. Iz izrezanih štapova su po dužini vlakanaca izrezna četiri uzorka (označeni sa 1, 2, 3 i 4) dimenzija 20x20x340 mm (jedan za netretirane i tri za termičke tretmane) (K-Slika 21). Uzorci su bili sa jasno definisanim anatomskim pravcima i nisu imali vidljivih grešaka. Ovi uzorci su, dalje, bili izrezani u epruvete za određivanje fizičkih i mehaničkih svojstava drveta (Oznaka E - Slika 21). Sve epruvete su imale svoju oznaku koja je pokazivala njen položaj u stablu odnosno trupcu i za

koju vrstu tretmana je namenjena. Tako oznaka npr. III/1 2A B ima sledeće značenje: prvi broj pokazuje iz kog je stabla epruveta (te oznake mogu biti od I do XI), drugi iz kog je trupca (1, 2 ili 3), treća oznaka pokazuje za koji tretman je namenjena (1 - netretirani, 2 – 170° C, 3 – 190° C ili 4 – 210° C), četvrta oznaka pokazuje položaj epruvete na poprečnom preseku trupca (oznaka A) i peta oznaka pokazuje da li je epruveta iz područja beljike ili lažne srčevine (B ili S).



Slika 21. Načini izrezivanja uzoraka i obeležena mesta na kojima su snimljeni NIR spektri i boja pre i posle termičkog tretmana (1- netretirani uzorci, 2 – 170° C, 3 – 190° C, 4 – 210° C, E – uzorci pre tretmana (20x20x340 mm), G – uzorci za određivanje gubitka mase (20x20x20 mm), I – uzorci za određivanje čvrstoće na savijanje i modula elastičnosti pri savijanju (20x20x320 mm), F – primenjena sila, H – uzorci za određivanje vlažnosti i gustine (20x20x20 mm)).

Epruvete za određivanje vlažnosti, gubitka mase i gustine su imale dimenzije 20x20x20 mm (oznake G i H – Slika 21), a epruvete za određivanje čvrstoće na savijanje i modula elastičnosti pri savijanju su imale dimenzije 20x20x320 mm (oznaka I – Slika 21),. Ukupno je pripremljeno 744 uzorka: 380 beljike (95 + 95x3) i 364 lažne srčevine (91 + 91x3).

Posle razrezivanja, svi uzroci (netretirani i oni planirani za termički tretman) su kondicionirani do konstantne mase na temperaturi od $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ i relativnoj vlažnosti vazduha od $50\pm 2\%$. Kondicioniranje je obavljeno u laboratorijskoj klima komori tipa GC 300 (JeioTech, Korea) koja je smeštena u laboratoriji za zaštitu šuma na Šumarskom fakultetu u Beogradu.

5.4. Termički tretman

Uzorci namenjeni za termički tretman su dopremljeni u preduzeće „Tarket“ doo u Bačkoj Palanci. Termički tretman je izveden u njihovoj laboratorijskoj komori (Slika 22, Baschild, model ATK; 1m^3 , $\pm 1^{\circ}\text{C}$) sa vodenom parom kao medijumom za zagrevanje.



Slika 22. Laboratorijska komora za termički tretman
(Tarkett doo – Bačka Palanka)

Preporuka proizvođača je da se koristi drvo, koje je već prošlo proces klasičnog sušenja. Postrojenje može da radi manuelno ili automatski pri čemu elektronski sistem kontroliše i upravlja glavnim parametrima procesa termo obrade drveta.

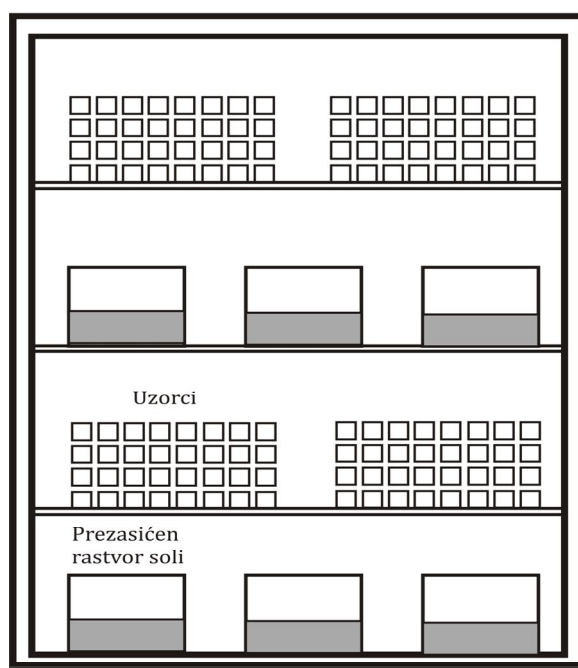
Komora je izrađena od čelične konstrukcije na koju su montirani posebni paneli koji čine zidove i tavanicu komore. Osnovu konstrukcije čini betonski temelj koji je čvrsto povezan sa komorom, tako da komora praktično „pliva“ na temelju. Ovakav vid postavljanja je neophodan da bi se izbegla oštećenja i deformacije delova komore usled toplotnih dilatacija, s obzirom da maksimalna temperatura koja u komori vlada tokom tretmana može biti i veća od 200 °C.

Na konstrukciju su postavljeni paneli sastavljeni od unutrašnjeg čeličnog lima, staklene vune i spoljašnjeg aluminijumskog lima. Svi čelični elementi, kao i kompletna unutrašnjost komore izrađena je od prohroma. Uzorci su u ovoj komori tretirani na temperaturama od 170°C, 190°C i 210°C u trajanju od 4 h (Slika 23). Faza zagrevanja uzoraka, od sobne do zadate temperature, je trajala 43 h, posle čega su uzorci bili 4 h izloženi traženoj temperaturi. Ceo proces, zajedno sa hlađenjem i kondicioniranjem je trajao 78,3 h.



Slika 23. Epruvete beljike (levo) i lažne srčevine (desno) pre i posle tretmana (s leva na desno: netretirani, termički tretirani na 170°C, 190°C i 210°C – 4h).

Svi uzorci su posle termičke modifikacije kondicionirani, ali zbog tehničkih problema izjednačavanje vlage nije obavljeno u klima komori kao za netretirane uzorke, već je proces kondicioniranja obavljen iznad prezasićenih rastvora soli natrijum-dihromata ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Pomoću destilovane vode rastvor soli (73 g/100 g H_2O) je pripremljen u plastičnim posudama dimenzija 36x26x16 (dxbxh) cm. Uzorci su zajedno, sa pripremljenim rastvorima, ubačeni u komoru koja se nalazi u Laboratoriji za svojstva drveta na Šumarskom fakultetu. Komora omogućava dobru zaptivenost i poseduje nekoliko perforiranih polica po visini tako da su uzorci i rastvor soli slagani naizmenično (Slika 24). Na ovaj način relativna vlaga vazduha u komori je bila u intervalu od 49 do 53 %, a temperatura je odgovarala temperaturi u laboratoriji i iznosila je u toku kondicioniranja od 21 do 25° C.



Slika 24. Kondicioniranje uzoraka iznad prezasićenih rastvora soli

Na ovaj način su obezbeđeni isti uslovi izjednačavanja vlage kao i pre tretmana. Merenje relativne vlage i temperature vazduha je obavljena pomoću uređaja sa oznakom PCE-555. Kondicioniranje termički modifikovanih uzoraka na ovakav način je trajalo oko 2 meseca.

5.5. Određivanje fizičkih svojstava drveta

5.5.1. Vlažnost i gustina drveta

Posle kondicioniranja i ispitivanja savojnih svojstava (epruvete označene sa I - Slika 21.) su izrezane epruvete dimenzija 20x20x20 mm za određivanje vlažnosti i gustine u prosušenom i apsolutno suvom stanju vlažnosti (epruvete označene sa H – Slika 21).



Slika 25. Uzorci za ispitivanje fizičkih svojstava drveta

Na epruvetama je odmah posle izrezivanja izmerena masa i dimenzije. Masa je izmerena na analitičkoj digitalnoj vagi tačnosti 0,1 g, a dimenzije u sva tri atomska pravca (radijalnom, tangencijalnom i aksijalnom) su izmerene pomoću pomičnog kljunastog merila tačnosti $\pm 0,01$ mm. Epruvete su zatim ubačene u laboratorijsku sušnicu i sušene do apsolutno suvog stanja vlažnosti na temperaturi od 103 °C.

Posle uspostavljanja apsolutno suvog stanja (posle 24 h) na epruvetama su ponovo izmerene masa i dimenzije. Na osnovu dobijenih podataka izračunati su vlažnost i gustina u prosušenom i apsolutno suvom stanju vlažnosti pomoću sledećih formula:

$$v_a = \frac{m_v - m_0}{m_0} \cdot 100(\%), \quad (11)$$

gde je:

v_a – vlažnost u (%), m_v – masa epruveta u prosušenom stanju vlažnosti u g, m_0 – masa epruveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti u g.

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p}, \quad (12)$$

gde je:

ρ_p – gustina epruvete u prosušenom stanju vlažnosti u g/cm³, m_v – masa epruvete u prosušenom stanju vlažnosti u g, V_p – zapremina epruvete u prosušenom stanju vlažnosti u cm³.

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0}, \quad (13)$$

gde je:

ρ_0 – gustina epruvete u apsolutno suvom stanju vlažnosti u g/cm³, m_v – masa epruvete u apsolutno suvom stanju vlažnosti u g, V_p – zapremina epruvete u apsolutno suvom stanju vlažnosti u cm³.

5.5.2. Gubitak mase

Iz uzoraka označenih sa E (Slika 21) su pre tretmana izrezane epruvete dimenzija 20x20x20 mm – uzorci G (Slika 21). Epruvete su osušene do apsolutno suvog stanja vlažnosti, kada im je izmerena masa - m_0 , a zatim su kondicionirane (23°C i 50 %) i termički tretirane zajedno sa svim ostalim uzorcima. Posle tretmana uzorci su ponovo osušeni do apsolutno suvog stanja

vlažnosti kada im je ponovo izmerena masa. Gubitak mase je određen prema sledećoj formuli (Toung i Li 2010):

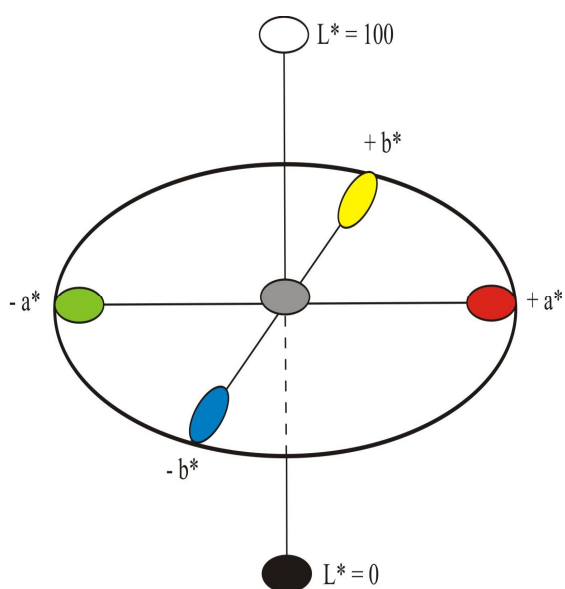
$$ml = \frac{m_0 - m_{ht}}{m_0} \cdot 100(\%), \quad (14)$$

Gde je:

ml – gubitak mase u %, m_0 – masa apsolutno suvog drveta pre tretmana u g, m_{ht} – masa apsolutno suvog drveta posle termičkog tretmana u g.

5.5.3. Boja drveta

Jedan od najčešćih načina kvantitativnog iskazivanja boje kod drveta je pomoću CIEL*a*b* koordinatnog sistema (Slika 26). U tom sistemu L^* predstavlja intenzitet boje (sjajnost ili svetlinu), a koordinate a^* i b^* boju. Negativna vrednost koordinate a^* je zelena boja, a pozitivna crvena. Negativna vrednost b^* je plava, a pozitivna žuta.



Slika 26. CIEL*a*b* koordinatni sistem



Slika 27. BYK kolorimetar

Ispitivanje boje je obavljeno u kompaniji „Tarket“ doo – Bačka Palanka u njihovoj Laboratoriji za kontrolu kvaliteta. Koordinate boje (L^* , a^* i b^*) su izmerene na radijalnoj i poprečnoj površini (Slika 21) korišćenjem BYK (BYK Gardner GmbH) kolorimetra (Slika 27). S obzirom da je varijacija između podataka (kod sve tri izmerene koordinate) bila veoma mala, za dalji proračun je korišćen prosek od četiri merenja i sa radijalne i sa poprečne površine. Merenje je obavljeno u opsegu talasnih dužina od 400 do 700 nm sa prečnikom senzora od 11 mm. Uređaj je podešen tako da je snimanje obavljeno korišćenjem D65 osvetljenja i ugla posmatrača od 10° . Koordinate L^* , a^* i b^* , izmerene pre i posle tretmana, su korišćene za određivanje sledećih parametara promene boje usled termičke modifikacije:

$$\Delta L = L_t^* - L_0^*, \quad (15)$$

$$\Delta a = a_t^* - a_0^*, \quad (16)$$

$$\Delta b = b_t^* - b_0^*, \quad (17)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}, \quad (18)$$

gde su:

ΔL – promena koordinate L^* , Δa – promena koordinate a^* , Δb – promena koordinate b^* , ΔE – promena boje, L_t^* – koordinata L^* posle tretmana, a_t^* – koordinata a^* posle tretmana, b_t^* – koordinata b^* posle tretmana, L_0^* – koordinata L^* pre tretmana, a_0^* – koordinata a^* pre tretmana, b_0^* – koordinata b^* pre tretmana.

Za poređenje utvrđene razlike u boji korišćena je Tabela 5. (npr. Allegretti et al. 2008). U tabeli je prikazana klasifikacija boje na osnovu izračunate vrednosti promene boje - ΔE . U cilju primene boje za procenu istraživanih svojstava drveta, korišćena je multivarijaciona PLS analiza. Ova analiza se zasniva na izgradnji kalibracionog modela koji sadrži veći broj X varijabli, a jednu Y varijablu.

Tabela 5. Klasifikacija razlike u boji na osnovu ΔE (Allegretti et al. 2008)

r.b.	Promena boje ΔE	Opis
1.	$\Delta E < 0,2$	Nema vidljive razlike
2.	$0,2 \leq \Delta E < 2$	Mala razlika
3.	$2 \leq \Delta E < 3$	Razlika u boji vidljiva na ekranu visokog kvaliteta
4.	$3 \leq \Delta E < 6$	Razlika u boji vidljiva na ekranu srednjeg kvaliteta
5.	$6 \leq \Delta E < 12$	Velika razlika u boji
6.	$\Delta E \geq 12$	Različite boje

U ovom slučaju Y varijabla je ispitivano svojstvo, a X su parametri boje. Pored L^* , a^* , b^* , ΔL , Δa , Δb i ΔE , kao X varijable su korišćeni i sledeći parametri (što je ukupno činilo dvanaest X varijabli):

$$h_t = ar \tan\left(\frac{b_t^*}{a_t^*}\right), \quad (19)$$

$$C_1 = \sqrt{(a_{0^*}^2 + b_{0^*}^2)}, \quad (20)$$

$$C_2 = \sqrt{(a_t^{*2} + b_t^{*2})}, \quad (21)$$

$$\Delta C = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2}, \quad (22)$$

$$H_{ab} = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + (C_2 - C_1)^2}. \quad (23)$$

gde su:

h_t – sjaj posle tretmana, C_1 – zasićenje pre tretmana, C_2 – zasićenje posle tretmana, ΔC – promena zasićenja, H_{ab} – promena sjaja.

5.6. Određivanje mehaničkih svojstava drveta

Epruvete dimenzija 20x20x320 mm (I-Slika 21) su posle kondicioniranja (23° C i 50%) postavljene u mašinu za ispitivanje mehaničkih svojstava drveta tipa „WT 4“ (2010) na oslonce čije je međusobno rastojanje bilo 280 mm (Slika 28). Savojna

svojstva su određena pri dejstvu jedne sile (F-Slika 21) i brzini opterećenja od 2 mm/min.

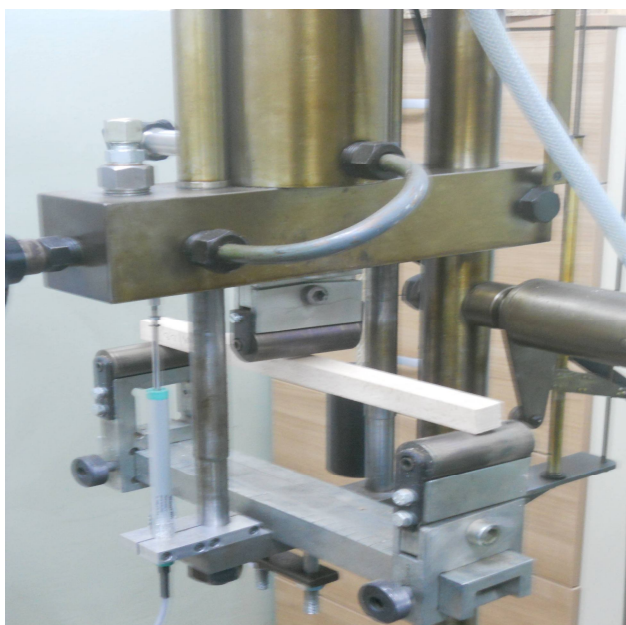
Uređaj na kome je obavljeno ispitivanje navedenih mehaničkih svojstava ima mogućnost direktnog automatskog obračunavanja maksimalne sile loma (F_{\max}), maksimalnog ugiba (f_{\max} – u mm), čvrstoće na savijanje (σ_s – u N/mm²) i modula elastičnosti pri savijanju (E_s – u N/mm²) prema sledećim obrascima:

$$\sigma_s = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \left(\frac{N}{\text{mm}^2} \right), \quad (24)$$

$$E_s = \frac{F_e \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot f_e} \left(\frac{N}{\text{mm}^2} \right), \quad (25)$$

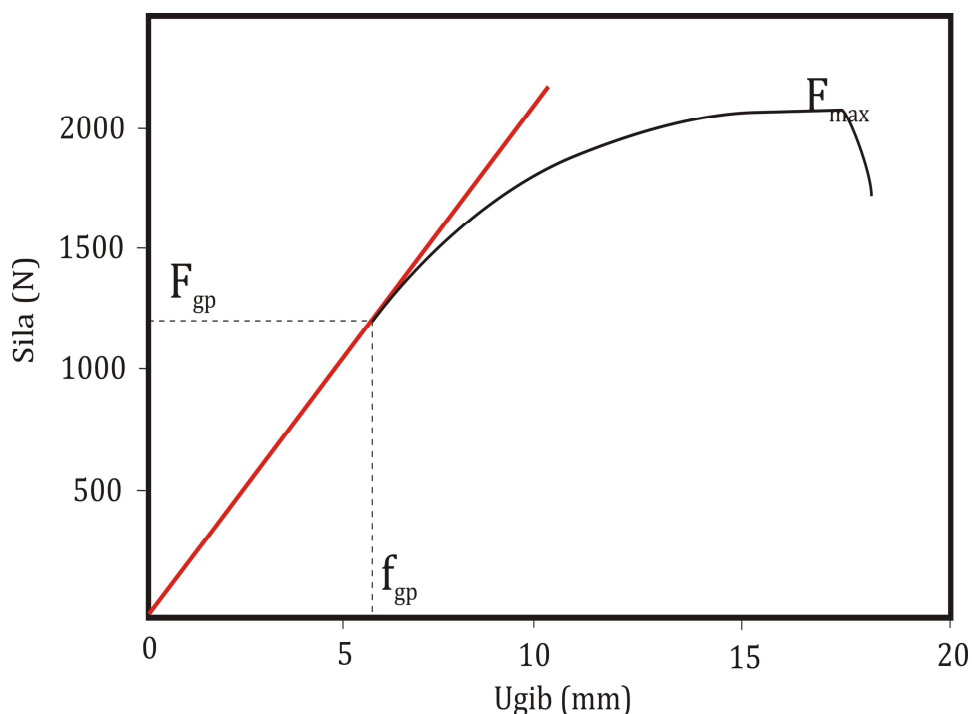
Gde su:

F_{\max} – maksimalna sila loma (N), l – rastojanje između oslonaca (280 mm), b – širina epruvete (mm), h – visina epruvete (mm), F_e – sila iz područja elastičnosti (N), f_e – ugib iz područja elastičnosti (mm).



Slika 28. Ispitivanje savojnih svojstava bukovog drveta na mašini tipa „WT 4“ (2010)

U toku opterećenja epruvete uređaj memoriše dovoljan broj vrednosti sila i odgovarajućih ugiba na osnovu kojih vrši konstruisanje dijagrama sila-ugib. Tako je za svaku ispitivanu epruvetu dobijen dijagram koji je služio za određivanje granice proporcionalnosti, odnosno veličine područja elastične i plastične deformacije. Sila (F_{gp}) i ugib (f_{gp}) na granici proporcionalnosti su određeni grafičkim putem (Slika 29).



Slika 29. Primer dijagrama sila-ugib za savojno opterećenje epruvete od bukovog drveta i način određivanja granice proporcionalnosti.

5.8. Metodologija izrade NIR kalibracionog modela

Snimanje NIR spektara je obavljeno u laboratoriji za IR spektroskopiju koja se nalazi u okviru Katedre za Fizičku-hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Difuzno-refleksioni spektri su snimljeni korišćenjem Nicolet Nexus 670 FT-IR spektroskopa opremljenog sa Termo Nicolet Smart Near-IR UpDrift-om. FT-NIR spektri su snimljeni u opsegu

talasnih dužina od 11000 do 3300 cm^{-1} korišćenjem uobičajenih parametara. Prečnik otvora kroz koji je prolazio zrak je bio 7 mm. Spektri su snimljeni u rezoluciji od 100 skenova (scans) i na svakih 4 cm^{-1} . Na svakoj epruveti je snimljeno 8 spektara sa radijalno-aksijalne (Slika 21 i 31) i 4 spektra sa poprečne površine bukovog drveta (Slika 21 i 30). Za razvoj kalibracionih modela sa svake epruvete je korišćen po jedan prosečan spektar sa radijalne (prosek od osam spektara) i jedan sa poprečne površine (prosek od četiri spektra).



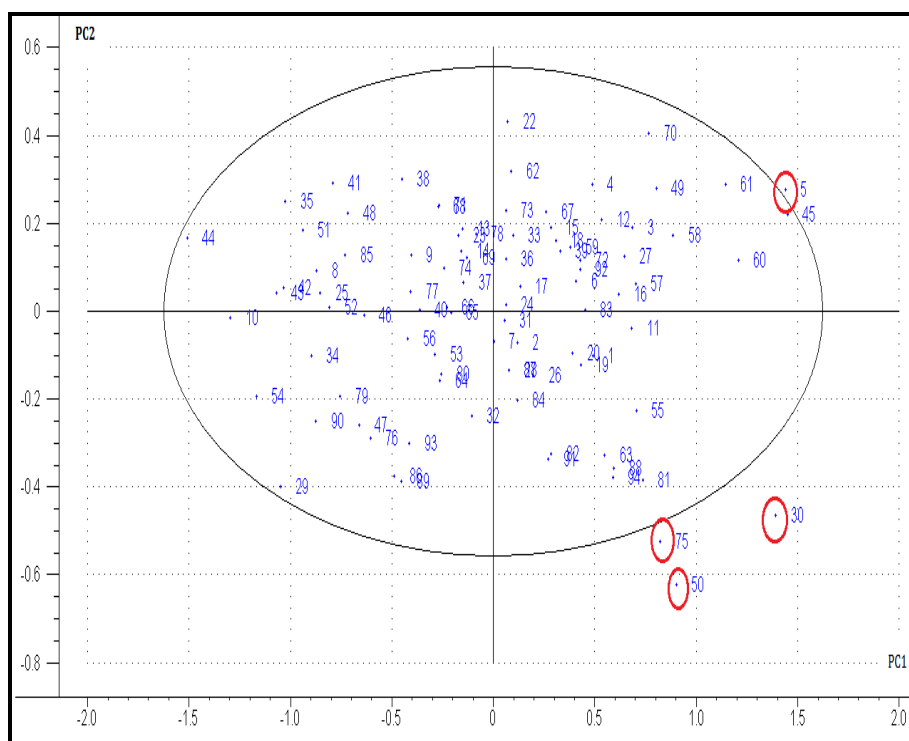
Slika 30. Način snimanja NIR spektara sa poprečne površine termički modifikovanog bukovog drveta



Slika 31. Način snimanja NIR spektara sa radijalne površine termički modifikovanog bukovog drveta

Ukupno je snimljeno 2288 spektara sa poprečne i 4576 spektara sa radijalne površine bukovog drveta. U ovom radu je za obradu spektara i izvođenje PCA i PLS-R analize korišćen softver The Unscrambler 9.7 (CAMO, Norway) pri čemu je za izbor uzoraka u kalibracioni i validacioni skup korišćena spektralna metoda. Postupak formiranja kalibracionog i validacionog skupa se sastojao od sledećih koraka:

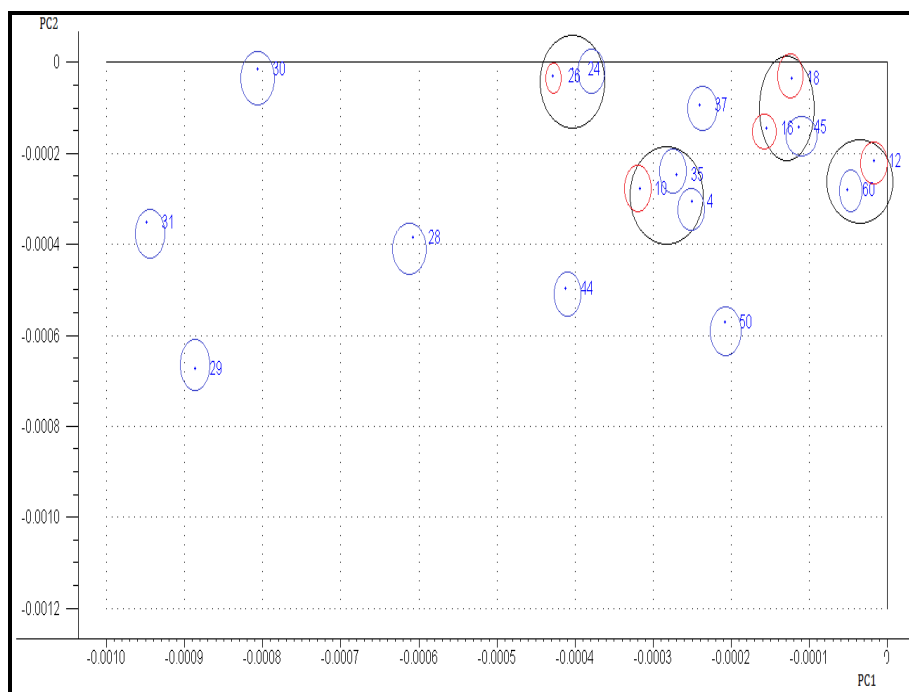
- izrada PCA dijagrama i primena *Hotelling T2 ellipse* metode koja je slična postupku Mahalanobis-ove udaljenosti. Outlier-i predstavljaju spektre koji su od centroida grupe spektara udaljeni više od 3 Mahalanobisove udaljenosti (Workman 2008). Ovi uzorci su dalje ili odstranjeni iz kalibracije ili su korišćeni pri formiranju validacionog skupa (Slika 32),



Slika 32. Primena *Hotelling T2 ellipse* kod determinisanja outlier-a (spektre su snimljeni sa radijalne površine netretiranog bukovog drveta)

- dalje su u svakom kvadrantu prvo grupisani uzorci sa sličnim spektralnim karakteristikama, a zatim su iz svake grupe izdvojeni uzorci za kalibraciju i

validaciju. Ova analiza je urađena u svakom kvadrantu pri čemu je iz svakog izabran približno isti broj uzoraka. Primer za ovaj korak je prikazan na Slici 33.

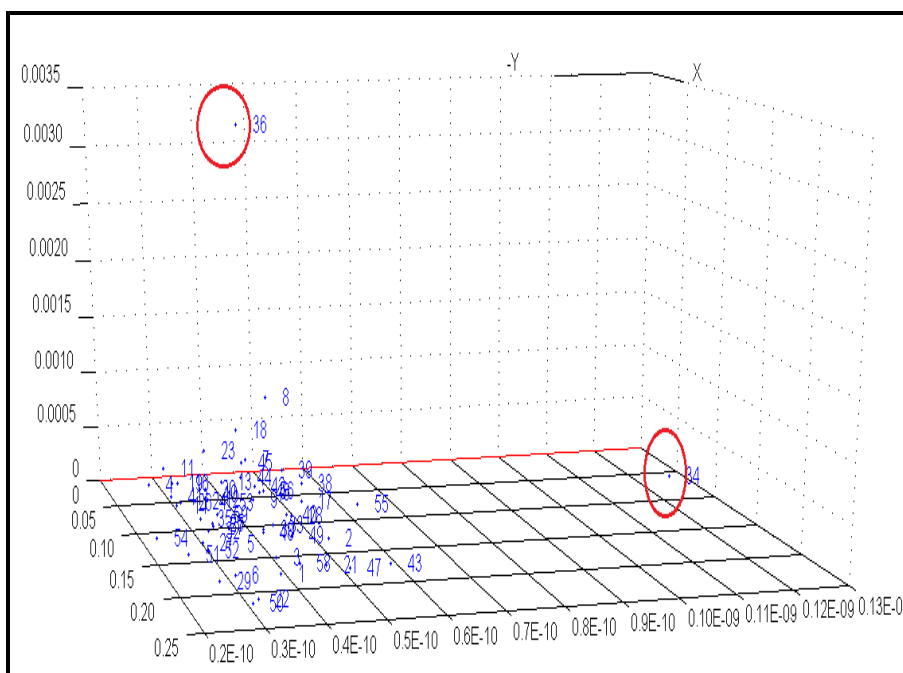


Slika 33. Označavanje uzoraka u PCA kvadrantu sa sličnim spektralnim karakteristikama (crni krug) i njihovo izdvajanje u kalibracioni (plavi krug) i validacioni (crveni krug)

Pored ovih pravila ispoštovani su i sledeći kriterijumi, kao veoma važni u pravilnom izboru uzoraka za kalibraciju odnosno validaciju (Næs i Isakson 1989), da:

- su uzorci podjednako raspoređeni u svakom kvadrantu,
- je varijacija u svim pravcima PCA dijagrama što veća,
- od ukupnog broja uzoraka oko 2/3 bude svrstano u kalibracioni, a 1/3 u validacioni skup,
- su prosečna vrednost i standardna devijacija ispitivanih svojstava kod uzoraka za kalibraciju i validaciju veoma slični, i
- je interval vrednosti uzoraka za validaciju u okviru intervala vrednosti kalibracionog skupa.

Outlier-i su determinisani i u kalibracionom i u validacionom skupu pri čemu su, uz pomoć The Unscrambler 9.7 softvera, primenjene *leverage* i *studentized residuals* metode. Primer ovog koraka je prikazan na slici 34 gde su jasno izdvojena dva uzorka koja se po svojim karakteristikama razlikuju od ostalih uzoraka iz skupa. Uzorak sa oznakom „36“ ima veliku vrednost *studentized residuals*, a malu vrednost *leverage*. Sa druge strane uzorak sa oznakom „34“ ima veliku vrednost *leverage*, ali zato malu vrednost *studentized residuals*. U ovom primeru, ova dva uzorka su odstranjena iz daljeg procesa kalibracije.



Slika 34. Primena *leverage* i *studentized residuals* dijagrama u određivanju outlier-a na spektrima snimljenim sa poprečne površine netretirane beljike bukovog drveta

Isto tako, primenom gore pomenutog softvera, korišćene su sledeće matematičke obrade spektara: a) MSC, b) SNV, c) normalizacija, d) derivacija spektara (prvi (1st) i drugi (2st) izvod). Pored osnovnih spektara, u ovom radu su primenjene sledeće kombinacije matematičkih tretmana: MSC, MSC+1st, MSC+1st+normalizacija, 1st, 1st+SNV, 2st, 2st+SNV, MSC+2st, i MSC+2st+normalizacija. Kod primene MSC tretmana korišćena je potpuna multiplikativna

korekcija rasipanja, a kod normalizacije je upotrebljen metod jediničnog vektora. Prvi (1st) i drugi (2st) izvod su urađeni pomoću Savitzky-Golay algoritma (Savitzky-Golay 1964) pri čemu je kod oba izvoda korišćena jednačina drugog stepena, ali je kod prvog korišćeno 15, a kod drugog izvoda 25 tačaka ravnjanja spektara.

Posle matematičke obrade spektara, u izradi kalibracionog modela je korišćen metod unakrsne validacije sa pet grupa uzoraka pri čemu je model izrađen na četiri, uprosečen i zatim proveren na petoj grupi. Pri ovome je maksimalno korišćeno 12 latentnih varijabli.

Za ocenu kvaliteta izrađenih kalibracionih modela u ovom radu su korišćeni sledeći statistički pokazatelji:

- koeficijent determinacije (R^2),
- standardna greška kalibracije (SEC),
- standardna greška unakrsne validacije (SECV),
- standardna greška predviđanja ili validacije (SEP),
- odnos performansi za odstupanje (*ratio of performance to deviation* – RPD).

Koeficijent determinacije (R^2) opisuje koliko dobro jednačina regresije opisuje podatke iz kalibracionog ili validacionog skupa. Ako linija regresije prolazi kroz svaku tačku dijagrama onda bi ona mogla da objasni sve podatke. Jačina povezanosti između varijabli aproksimativno bi se mogla opisati na osnovu vrednosti koeficijenata korelacije (Petz 2004):

Ako je $r = 0 \dots 0,2$ – onda je korelacija beznačajna,

$r = 0,2 \dots 0,4$ – mala,

$r = 0,4 \dots 0,7$ – značajna i

$r = 0,7 \dots 1$ – visoka.

Standardna greška kalibracije (engl. *Standard Error of Calibration* - SEC) se definiše kao standardna greška razlika između NIR rezultata i rezultata referentnih analiza za uzorke iz kalibracionog skupa, a izračunava se po formuli (Miller 1989; Workman 1992; Schimleck et al. 2001):

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{LAB} - Y_{NIR})^2}{n - k - 1}} \quad \text{Gde je:} \quad (25)$$

Y_{LAB} – laboratorijska određena vrednost i-tog uzorka iz kalibracionog skupa,
 Y_{NIR} – predviđena vrednost pomoću NIR-a, n – broj uzoraka iz kalibracionog skupa, k – broj glavnih komponenti.

Standardna greška unakrsne validacije (engl. *Standard Error of Cross Validation* - SECV) se definiše kao standardna greška razlika između NIR rezultat i laboratorijskih rezultata referentnih za kalibracione uzorke kada su kalibracioni uzorci privremeno isključeni iz kalibracionog seta (Miller 1989; Workman 1992; Schimleck et al. 2001):

$$SECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{LAB} - y_{NIR})^2}{n}} \quad (26)$$

Gde je:

Y_{LAB} – laboratorijska određena vrednost i-tog uzorka iz kalibracionog skupa,
 Y_{NIR} – predviđena vrednost pomoću NIR-a, n – broj uzoraka,

Vrednost SECV se bazira na iterativnom algoritmu kojim se biraju uzorci iz kalibracione populacije za razvoj kalibracionog modela, a zatim se vrši predviđanje korišćenjem preostalih neizabranih uzoraka. Ovaj metod za proveru kalibracionih modela se često koristi za MLR, PLS i PCR kalibracione

postupke (Workman 2008).

Standardna greška predviđanja (engl. *Standard Error of Prediction* - SEP) se definiše kao standardna devijacija odstupanja usled razlike između referentnih i NIRS vrednosti za uzorke izvan kalibracionog skupa uzoraka (odn. nezavisni skup uzoraka) uz primenu odgovarajuće kalibracione jednačine (Miller 1989; Workman 1992; Schimleck et al. 2001):

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{LAB} - Y_{NIR})^2}{n-1}} \quad \text{Gde je:} \quad (27)$$

Y_{LAB} – laboratorijska određena vrednost i-tog uzorka iz validacionog skupa,
 Y_{NIR} – predviđena vrednost pomoću NIR-a, n – broj uzoraka iz validacionog skupa.

RPD – (engl.- ratio performance to deviation)

RPD određuje kvalitet kalibracionog modela i definiše se kao odnos između standardne devijacije svojstava izmerenih laboratorijskim putem kalibracionog ili validacionog skupa i standardne greške predviđanja ili standardne greške kalibracije (Williams i Sobering 1993). Što je vrednost RPD veća to je i kvalitet kalibracionog modela veći:

$$RPD = \frac{SD}{SEP(C)}, \quad (28)$$

Gde je:

SD–standardna devijacija laboratorijskih merenja kalibracionog ili validacionog skupa, SEP (C)–standardna greška predviđanja (kalibracije). Prilikom izbora kalibracionog modela, korišćenjem gore navedenih statističkih pokazatelja,

izabran je onaj model, koji prema Shenk et al. (2008), ispunjava sledeće uslove, da:

1. ima što manju vrednost standardne greške u kalibracionom skupu (SEC), a što veću vrednost RPD-a i koeficijenta determinacije (R^2), ali što manji broj latentnih varijabli,
2. regresioni koeficijenti ne bi trebalo da prelaze ± 10000 u cilju minimiziranja problema vezanih za korišćenje ili transfer kalibracione jednačine,
3. nagib regresione linije između vrednosti predviđenih putem NIR-a i dobijenih laboratorijskim putem bi trebao da bude što bliži jedinici,
4. bias ne sme biti veći od SEC,
5. standardna greška predviđanja (SEP) ispunjava sledeći uslov: $SEP < 1,3 \cdot SEC$.

Williams (2001 ili 2004) je predložio poređenje modela na osnovu vrednosti RPD-a pri čemu su npr. modeli sa vrednošću od 2,3 okarakterisani kao slabi do onih sa vrednostima preko 8,1 koji su označeni kao odlični. Međutim, isti autor navodi da se ova klasifikacija ne može generalizovati već svaka oblast nauke treba da ima, a na osnovu svojih rezultata i iskustava, svoju klasifikacionu tabelu.

Schimleck et al. (2001) tvrde da ukoliko je vrednost RPD-a veća od 1,5 onda se ona može smatrati značajnom za tzv. početni skrining u drvnoj industriji i šumarstvu. Prema dosadašnjim rezultatima, prikazanim u poglavlju 2. ovog rada, kod drveta su uglavnom utvrđene vrednosti u opsegu od 1,5 do 2,5. Prema Schimleck et al. (2001) vrednosti RPD-a iznad 1,5 se mogu uzimati za početni, a vrednosti veće od 2,5 za tzv. „jak“ skrining.

U cilju ispitivanja koliko je dobijeni model robustan i određivanja značajnih varijabli u ovom radu je, pomoću The Unscrambler 9.7 (CAMO, Norway) softvera, primenjen Martens-ov test neizvesnosti (Marten's uncertainty test –

Westad i Martens 2000). Ovaj statistički test koristi "jack-knifing" postupak sa mnogo izrađenih sub-modela koji mogu da indentifikuju najznačajnije promenljive. Time su eliminisane sve nezavisne varijable u regresionoj jednačini koje su označene kao neupotrebljive čime model postaje manje robustan i mnogo korisniji u cilju njegove interpretacije. U prilog tome govori i činjenica da beznačajne promenljive često ukazuju ne strukturne varijacije, tj, šumove. Njihovo uklanjanje će rezultirati stabilnijim modelom koji će sadržati samo one varijable koje utiču, bilo pozitivno ili negativno, na vrednost "y" varijable.

Dobijeni podaci o svojstvima i izrađenim kalibracionim modelima su prikazani tabelarno i grafički. U slučaju poređenja aritmetičkih sredina između dva skupa primenjen je Studenov t-test. Statistička signifikantnost između više skupova je urađena pomoću analiza varijanse (ANOVA), dok je statistički značajna razlika između pojedinih skupova utvrđena putem *post hoc* analize. *post hoc* testovi su izvedeni uz pomoć Tukey's-ovog HSD testa sa 95 % i 99 % verovatnoćom.

6. REZULTATI ISTRAŽIVANJA I NJIHOVA ANALIZA

6.1. Fizička svojstva netretiranog i termički modifikovanog bukovog drveta

6.1.1. Gubitak mase

U Tabeli 6. su prikazani osnovni statistički podaci o gubicima mase koji su utvrđeni kod termički tretirane beljike i lažne srčevine bukovog drveta.

Tabela 6. Gubitak mase termički modifikovanog bukovog drveta

Deo drveta	Statistički pokazatelji	Gubitak mase u (%)		
		170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95
	x	4,68	9,22	16,85
	SD	0,89	1,11	1,11
	v	19,0	12,0	6,60
	Min	3,12	6,70	13,33
	Max	9,48	18,17	20,66
Lažna srčevina	N	91	91	91
	x	4,98	9,28	16,96
	SD	0,71	0,83	1,10
	v	14,26	8,94	6,50
	Min	1,80	6,78	14,13
	Max	6,41	11,74	23,15

N – broj uzoraka, x – srednja vrednost u %, SD – standardna devijacija u %, v – koeficijent varijacije u %, Min – minimalna vrednost u %, Max – maksimalna vrednost u %.

Dobijene vrednosti potvrđuju da sa porastom temperature gubitak mase raste (Buorgois i Guyonnet 1988; Zaman et al. 2000; Alén et al. 2000; Mazela et al. 2003; Esteves et al. 2008a). Ovakav trend je zabeležen kod oba dela bukovog drveta pri čemu je na temperaturi od 170° C kod beljike utvrđen gubitak mase od 4,68 % (4,98 % kod lažne srčevine), na 190° C od 9,22 % (9,28 %), dok je na temperaturi od 210° C izmeren najveći gubitak u iznosu od

16,85 % (16,96 %). Ni na jednom režimu nije utvrđena značajna razlika između beljike i lažne srčevine. Dok prosečna vrednost raste, varijabilnost gubitka mase opada sa porastom temperature. Pri temperaturi od 170° C koeficijent varijacije iznosi 19 % kod beljike, ali pri temperaturi od 210° C varijabilnost je značajno manja i iznosi 6,6 %. Isti odnos je utvrđen i kod lažne srčevine s tim da je varijabilnost gubitka mase termički tretiranih uzoraka na 170° C nešto manja i iznosi 14,26 %.

Gubitak mase je jedna od najvažnijih karakteristika termičkog tretmana i veoma važan indikator kvaliteta termodrвета. Vrednost gubitka mase pored temperature, vremena trajanja, vrste drveta zavisi umnogome od grejnog medijuma i upravo je to razlog zbog čega je veoma teško uporediti najveći broj dobijenih podataka.

Esteves et al. (2007) su prikazali da, pri istim uslovima tretmana, kod kuglastog eukaliptusa (*Eucalyptus globulus*), kao lišćarske vrste, nastaje veći gubitak mase nego kod primorskog bora (*Pinus pinaster*) kao četinarske vrste. Uticaj grejnog medijuma na gubitak mase su istraživali Mazela et al. (2003), dok su Popadić i Todorović (2009) primenili isti režim kao u ovom radu, ali su uzorke bukve sa lažnom srčevinom zagrevali u laboratorijskoj sušnici gde je kao grejni medijum korišćen suv vazduh. Termički tretman uzoraka u suvom vazduhu je uticao na manji gubitak mase u odnosu na proces zagrevanja sa vodenom parom. Pri tome su autori dobili da je najveći gubitak mase bio na temperaturi od 210° C i iznosio 15,1 % za beljiku i 13,5 % za lažnu srčevinu. Najmanji gubici su dobijeni na temperaturama od 150° i 170° C i prosečno iznosili manje od 1,2 %. Gubitak mase na temperaturi od 170° C se značajno razlikuje od vrednosti koja je prikazana u ovom radu. Ista razlika je primećena i na temperaturi od 190° C pri čemu je dobijena vrednost od 4,6 % kod beljike odnosno 5,7 % kod lažne srčevine što je manje od rezultata prikazanih u Tabeli 8. i to za oko 50 %. Objašnjenje za ovo možemo naći kod Hill-a (2006) koji je naveo da je gubitak

mase značajno veći kod drveta koje je termički modifikovano sa vodenom parom nego sa suvim vazduhom. Međutim, autor nije naveo za koje to konkretno temperature važi i kakvog uticaja u tom slučaju ima vreme izlaganja. Na osnovu dobijenih rezultata i navedenih analiza, možemo zaključiti da ova oblast termičkog tretmana, i pored velikog broja do sada urađenih eksperimenata, nije dovoljno istražena i da u budućnosti traži dodatna ispitivanja. Dobijeni rezultati treba da daju jasnu sliku o prednostima nekog grejnog medijuma, uzimajući u obzir vrstu drveta, temperaturu i vreme.

6.1.2. Vlažnost drveta

Vlažnost netretiranih i termički modifikovanih uzoraka je određena gravimetrijskim putem posle kondicioniranja uzoraka (oko 8 nedelja) na temperaturi od 23° C i relativnoj vlažnosti vazduha od 50 %. Dobijene prosečne vrednosti vlažnosti netretirane i termički modifikovane bukovine kao i osnovni statistički pokazatelji su prikazani u Tabeli 7.

Prosečna vlažnost netretirane beljike iznosi 9,56 %, a srčevine 9,05 %. Varijabilnost dobijenih vrednosti je veoma mala i iznosi 2,9 % kod beljike, odnosno 3,2 % kod lažne srčevine što nam pokazuje o ujednačenosti vlažnosti i homogenosti istraživanih uzoraka. Ravnotežna vlažnost netretirane lažne srčevine je manja od izmerene kod beljike ($F=144,4$; $p<0,05$). Ovaj rezultat je potvrdio činjenicu da se deponovanjem osržavajućih materija u zidove ćelija srčevine umanjuje njen higroskopni potencijal. Ovo bi moglo da objasni i eventualne razlike koje bi nastale u veličini bubrenja i utezanja kao i u tački zasićenosti vlaknaca između ova dva dela bukovog drveta.

Uticaj termičke modifikacije na smanjenje higroskopnosti je potvrđen i u ovom istraživanju. Kod beljike je termički tretman izazvao smanjenje vlažnosti za 42 % pri dejstvu temperature od 170° C, za 53 % kod 190° C, a kod 210° C za 62 %.

Kod lažne srčevine su te vrednosti smanjenja približne beljici i iznose 42, 54 i 65 %, respektivno. Između svih vrednosti netretirane i termički modifikovane beljike postoji značajna razlika ($F=3331$ $p<0,05$). Isti statistički rezultat je utvrđen i kod lažne srčevine ($F=2835$ $p<0,05$).

Tabela 7. Vlažnost termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom posle kondicioniranja ($t=23^{\circ}$ C; $\varphi=50$ %)

Deo drveta	Statistički pokazatelji	Vlažnost u (%)			
		Netretirani	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95	95
	x	9,56	5,56	4,52	3,68
	SD	0,28	0,39	0,34	0,32
	v	2,93	7,00	7,52	8,70
	Min	8,82	4,60	3,80	2,62
	Max	10,09	6,64	5,42	4,54
Lažna srčevina	N	91	91	91	91
	x	9,05	5,21	4,14	3,20
	SD	0,29	0,38	0,47	0,47
	v	3,20	7,30	11,4	14,7
	Min	8,37	4,54	2,85	2,00
	Max	9,92	6,32	5,37	4,97

Veća vrednost vlažnosti zabeležena kod beljike pokazuje da srčevina ima manju moć apsorpcije što se podudara sa rezultatima do kojih su došli Metsä-Kortelainen et al. (2006). Tukey-ov HSD test (sa verovatnoćom od 95 %) je pokazao da kod beljike ($F=204,3$ $p<0,05$) i lažne srčevine ($F=113,5$ $p<0,05$) postoji značajna razlika u vlažnosti između pojedinih temperatura, kao i da između beljike i lažne srčevine postoji razlika u vlažnosti kako pre tako i posle tretmana ($F=64,2$ $p<0,05$). Sa povećanjem temperature varijabilnost dobijenih vrednosti vlažnosti raste. U prilog tome pokazuju i podaci da je kod oba dela drveta najveća varijacija zabeležena na 210° C u iznosu od 8,7 % kod beljike i 14,7 % kod lažne srčevine.

Ove rezultate je teško uporediti u apsolutnom iznosu, sa do sada objavljenim, jer postoje mnogi faktori koji utiču na efekat termičke modifikacije od kojih su

najvažniji primenjeni grejni medijum i režim termičke obrade. Dobijeni procenti smanjenja i varijacija vlažnosti su približno isti onima koje su prikazali Schnabel et al. (2007) ispitujući takođe bukovinu.

Prema Jämsä i Viitaniemi (2001) razlog za manju apsorpciju vode, u ćelijske zidove, možemo naći u promeni hemijske građe posle termičkog tretmana koja se naročito ispoljava u degradaciji hemiceluloza. Reakcija polikondenzacije lignina (Tjeerdsma i Militz 2005; Boonstra i Tjeerdsma 2006; Esteves et al. 2008b) ili povećanje kristalčnosti lanaca celuloze (Wikberg i Maunu 2004; Bhuiyan i Hirai 2005; Boonstra i Tjeerdsma 2006) mogu takođe igrati značajnu ulogu u smanjenju vlažnosti posle termičke modifikacije.

6.1.3. Gustina drveta

Primenjen termički tretman uglavnom utiče na smanjenje gustine bukovog drveta. Gustine u prosušenom stanju vlažnosti netretiranih i termički modifikovanih uzoraka su prikazane u Tabeli 8., a u Tabeli 9. su prikazani podaci za gustinu određenu u apsolutno suvom stanju vlažnosti. Rezultati analize varijanse pokazuju da postoji značajna razlika između netretiranih i termički modifikovanih uzoraka kod beljike ($F=20,97$; $p<0,05$), kao i kod lažne srčevine ($F=19,91$; $p<0,05$). Primenom post hoc analize utvrđeno je da se gustina bukovine ne menja pri dejstvu temperature od 170°C , tako da je prva značajnija, odnosno temperatura na kojoj dolazi do značajnog smanjenje gustine, ona od 190°C . Isti statistički rezultat je dobijen i kod analize gustine lažne srčevine. Izraženo u procentima, gustina kod beljike pri temperaturi od 190°C opada za 4,17 % odnosno kod lažne srčevine za 3,30 %, dok je temperatura od 210°C izazvala smanjenje gustine za približno istu vrednost od oko 7 %.

Prema statističkim poređenjima i rezultatima analize varijanse između netretirane beljike i lažne srčevine, kao i između uzoraka tretiranih na istoj

temperaturi ne postoji razlika. Međutim, razlika je ustanovljena između lažne srčevine tretirane na 170° C i beljike na 190° C. Isto je konstatovano i kod uzoraka tretiranih na 190 i 210° C. Ovi rezultati mogu biti korisni polazeći od činjenice da ako se ustanove približno isti parametri boje između bliskih režima (170-190° C ili 190-210° C), onda se može, kasnije u eksploataciji primeniti blaži režim što bi značajno uticalo na iskorišćenje i količinu utrošene energije.

Tabela 8. Gustina termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom posle kondicioniranja ($t=23^{\circ}\text{C}$; $\varphi=50\%$)

Deo drveta	Statistički pokazatelji	Gustina u (g/cm^3)			
		Netretirani	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95	95
	x	0,697	0,689	0,666	0,640
	SD	0,048	0,045	0,043	0,045
	v	6,89	6,53	6,46	7,00
	Min	0,611	0,589	0,575	0,523
	Max	0,816	0,814	0,770	0,746
Lažna srčevina	N	91	91	91	91
	x	0,700	0,690	0,668	0,647
	SD	0,044	0,045	0,043	0,042
	v	6,29	6,52	6,44	6,49
	Min	0,585	0,577	0,547	0,543
	Max	0,831	0,826	0,789	0,755

Tabela 9. Gustina termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom u apsolutno suvom stanju vlažnosti

Deo drveta	Statistički pokazatelji	Gustina u (g/cm^3)			
		Netretirani	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95	95
	x	0,672	0,665	0,644	0,624
	SD	0,048	0,046	0,045	0,044
	v	7,14	6,92	7,00	7,05
	Min	0,574	0,564	0,554	0,518
	Max	0,782	0,803	0,752	0,744
Lažna srčevina	N	91	91	91	91
	x	0,671	0,668	0,649	0,624
	SD	0,045	0,046	0,045	0,043
	v	6,70	6,89	6,93	6,89
	Min	0,562	0,575	0,539	0,521
	Max	0,804	0,805	0,753	0,749

Gubitak gustine je skoro dvostruko manji od gubitka mase. Ovo je očekivano, s obzirom da je tokom eksperimenta uočeno, da pored smanjenja mase, povećanjem temperature, dolazi i do smanjenja dimenzija epruveta. Ovakav trend uslovljava i manju relativnu promenu gustine drveta, jer je smanjenje zapremine, od apsolutno suvog stanja vlažnosti do visoke temperature, manje od smanjenja mase.

Smanjenje gustine, pod dejstvom visokih temperatura, su utvrdili i drugi autori. Yildiz (2002) je prikazao malo povećanje gustine za oko 2,25 % kod bukovine tretirane na 130° C u toku 2h, ali je kod oštrijih režima tj. dejstvom temperature od 200° C u toku 10 h, gustina bukovine opala za 18,37 %. Korkut i Guler (2008) su prikazali smanjenje gustine kod javora, a Boonstra et al. (2007) su zabeležili smanjenje od 10 % kod belog bora, a 8,5 % kod smrče. Popadić i Todorović (2008) su, ispitujući bukovinu termički tretiranu u klimi suvog vazduha, došli do zaključka da je temperatura na kojoj dolazi do značajnog gubitka gustine ona od 190° C. Pri tome su autori, takođe, dobili da je gubitak mase bio skoro dvostruko veći u odnosu na gubitak gustine.

Analizirajući gustinu pri 0 % vlažnosti njena vrednost kod netretiranog bukovog drveta je nešto manja od one koju navode drugi autori. Najčešće dobijena prosečna vrednost gustine bukovine sa područja Srbije iznosi 0,690 g/cm³ (Šoškić i Popović 2002). Uzroke za ovo treba tražiti u uticaju prvenstveno staništa, strukture sastojine, hemijskog sastava, dela stabla, anatomske građe drveta i dr. Šoškić i Popović navode da je srčevina, kod većine vrsta, deo drveta sa većom gustinom. To je prvenstveno posledica različitog sadržaja smole, tanina i drugih bojenih i masnih osržavajućih materija.

U ovom radu se gustina lažne srčevine i beljike ne razlikuje ni pre ni posle tretmana što se podudara sa rezultatima Molnara et al. (2001). Razlog za ovo

može se naći u načinu postanka i građi lažne srčevine, koja se razlikuje od srčevine kod jedričavih vrsta kakave su recimo bor ili hrast kod kojih je gustina značajno veća od beljike. Uzimajući u obzir činjenicu da je gustine veoma važna za ostala svojstva drveta onda se i njenoj varijabilnosti mora posvetiti velika pažnja. Kod netretiranog drveta koeficijent varijacije gustine kod beljike i lažne srčevine je približno isti i iznosi 7,14 % odnosno 6,70 % (Tabela 9). Kod termički tretiranih uzoraka varijabilnost je slična kao kod netretiranog drveta. Ove vrednosti su manje od utvrđene prosečne vrednosti koja kod gustine iznosi 10 % (Šoškić i Popović 2002).

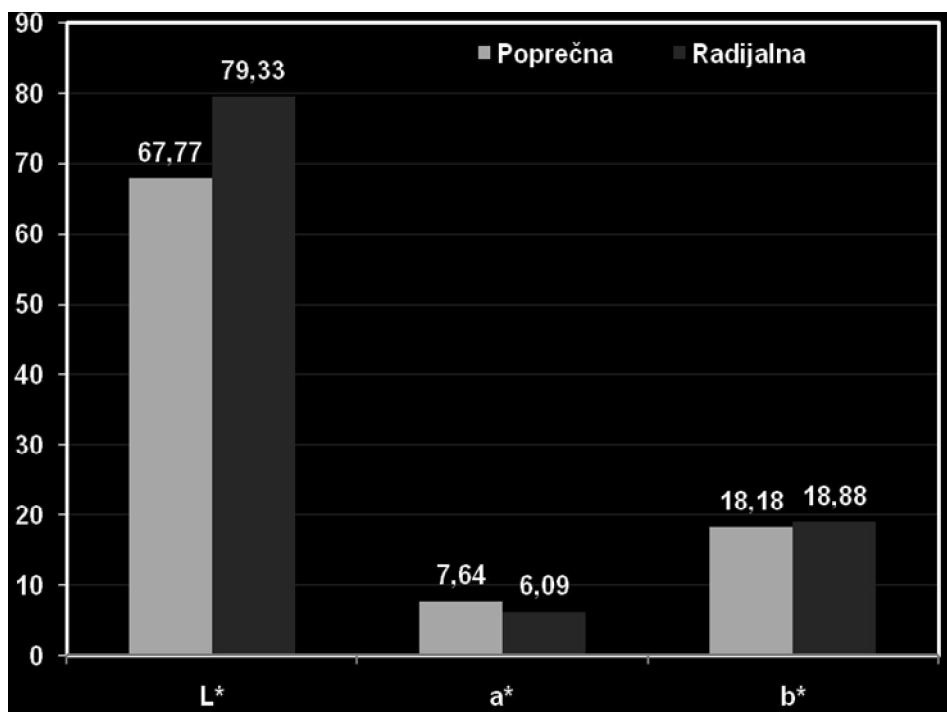
6.1.4. Boja drveta

a) Boja netretirane i termički modifikovane beljike bukovog drveta

Jedan od rezultata termičke modifikacije drveta jeste i promena boje. S obzirom na manje vrednu boju lažne srčevine, primena ovog postupka bi mogla da dovede do homogenije, a time i cenjenije boje ovog dela bukovog drveta. Rezultati te primene bi mogli značajno da utiču na veću primenu lažne srčevine i povećanje iskorišćenja bukvine. Upravo je na bazi tih činjenica, u ovom radu prikazana detaljna analiza boje bukovog drveta, uzimajući u obzir podatak da je do sada vrlo malo objavljeno o boji termički tretirane beljike i lažne srčevine. Izmerene i uprosečene vrednosti koordinata L^* , a^* i b^* kod netretiranog drveta su prikazane na Slici 35., a ostali statistički pokazatelji su dati u Tabeli 10.

Prema prikazanim vrednostima i rezultatima studentovog t-testa, koordinata L^* je veća kod radijalne površine ($t=112,6$ $p<0,05$), dok je koordinata a^* veća kod poprečne površine ($t=48,02$ $p<0,05$). Između površina, uzimajući u obzir koordinatu b^* , ne postoji razlika. Utvrđena razlika u boji (ΔE) između poprečne

i radijalne površine, prema najčešće korišćenoj tabeli za klasifikaciju (Tabela 5), pokazuje da se radi o velikoj razlici u boji ($\Delta E=11,68$). Ovome je najviše doprinela koordinata L^* , a najmanje koordinata b^* .



Slika 35. Prosečne vrednosti CIEL*a*b* koordinata snimljenih sa poprečne i radijalne površine netretirane beljike bukovog drveta

Tabela 10. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata kod netretirane beljike bukovog drveta

Površina drveta	Statistički pokazatelji	CIEL*a*b* koordinate		
		L^*	a^*	b^*
Poprečna	N	95	95	95
	x	67,77	7,64	18,18
	SD	2,69	0,79	0,83
	v	3,96	10,3	4,57
	Min	62,22	6,32	15,62
	Max	74,47	9,50	19,80
Radijalna	N	95	95	95
	x	79,33	6,09	18,88
	SD	2,38	0,94	1,02
	v	3,00	15,4	5,40
	Min	72,00	4,10	16,33
	Max	83,24	9,39	21,65

Razlog za različite boje analiziranih površina možemo naći u boji prstenova prirasta na poprečnoj površini na kome su izražene tamnije linije kao posledica prisustva mehaničkih vlaknaca-libriforma, kao i neravna površina na poprečnom preseku kao posledica lumena ćelija. Isto tako, horizontalno raspoređene trake drveta na radijalnoj površini mogu doprineti svetlijoj boji, odnosno manjoj vrednosti koordinate L^* .

U Tabeli 11. su prikazane prosečne vrednosti sa ostalim statističkim pokazateljima CIEL*a*b* koordinata utvrđenih na termički tretiranim uzorcima bukove beljike. Pored poboljšanja higroskopnosti i trajnosti još jedan od važnih razloga za primenu termičkog tretmana jeste i promena boje drveta (Bekhta and Neimz 2003; Johansson and Morén 2006; Esteves et al. 2008; González-Pena and Hale 2009: Part 1 and 2.).

Tabela 11. Statistički pokazatelji CIEL*a*b* koordinata utvrđenih na poprečnoj i radijalnoj površini termički tretiranih uzoraka bukove beljike

p.d.	s.p.	170° C			190° C			210° C		
		L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
pop.	N	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	x	49,66	8,51	18,71	30,93	8,19	14,29	21,64	4,86	6,93
	SD	3,48	0,77	0,94	3,20	0,77	1,64	3,51	0,85	1,47
	v	7,01	9,05	5,02	10,35	9,40	11,48	16,22	17,49	21,21
	Min	39,51	7,30	15,56	15,36	5,37	9,65	12,66	2,58	3,67
	Max	55,18	10,74	20,94	35,58	9,71	17,87	28,15	6,29	9,82
rad.	N	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	x	56,27	8,40	19,83	39,89	7,85	15,35	31,24	5,13	9,03
	SD	4,23	0,49	1,06	3,52	0,77	1,92	1,42	0,47	1,00
	v	7,52	5,83	5,35	8,82	9,81	12,51	4,55	9,16	11,07
	Min	39,28	7,00	16,23	27,06	5,35	8,61	27,20	3,27	5,27
	Max	60,63	9,68	22,27	44,10	9,40	18,19	37,72	6,25	11,22

p.d. – površina drveta; pop. – poprečna površina; rad. – radijalna površina; s.p. - statistički pokazatelji.

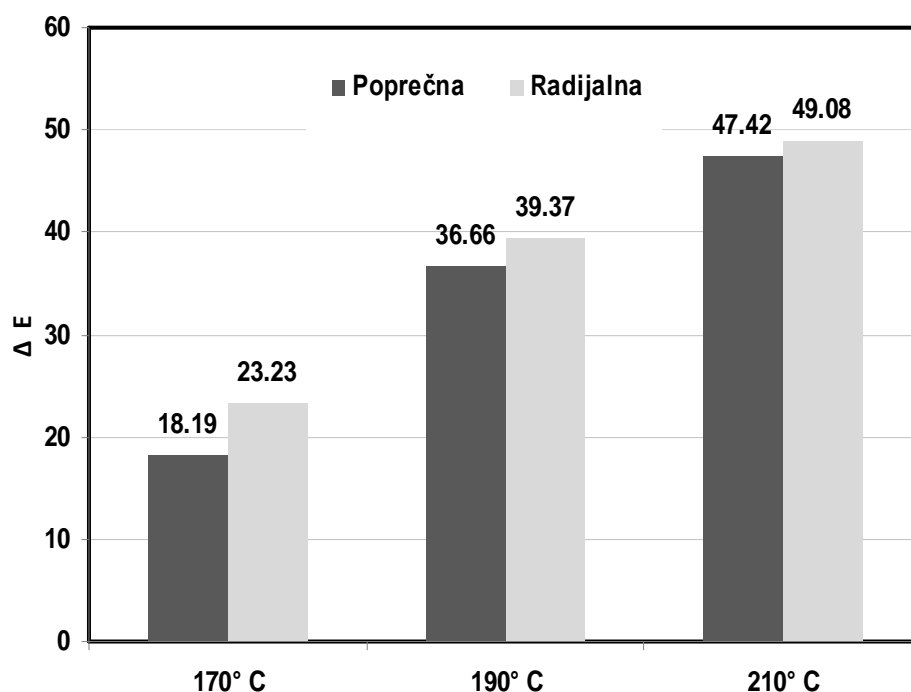
Poznavanje parametara boje, sa povećanjem temperature, može da ima velikog značaja, s obzirom da termički tretman daje drvetu tamniju boju (Militz 2002; Bekhta i Neimz 2003; Mitsui et al. 2001, 2003; Johanson i Morén 2006; González-

Pena i Hale 2009) koja je postala veoma intresantna na tržištu i čime se manje vrednim vrstama može poboljšati njihova upotreba i povećati njihova tržišna vrednost. Razloge za promenu boje, posle termičkog tretmana, možemo naći u degradaciji hemiceluloza (Sehistedt-Persson 2003; Sundqvist 2004) i ekstraktiva koji učestvuju u formiranju boje hidrotérmički tretiranog drveta (Mc Donald et al. 1997; Sundqvist and Moren 2002). Nastanak oksidativnih produkata kakav je npr. „quinones“ može biti, takođe, činilac promene boje sa povećanjem temperature (Mitsui et al. 2001; Bekhta and Neimz 2003).

Primenjen termički tretman, u ovom istraživanju, je najviše uticao na smanjenje koordinate L*. Kod poprečne površine smanjenje ove koordinate iznosi 26,7 % kod tretmana na 170° C, zatim 54,3 % kod 190° C i 68,1 % kod 210° C. Kod radijalne površine smanjenje je slično kao kod poprečne površine, tako da kod drveta tretiranog na 170° C iznosi 29,1 %, zatim nešto manje pri 190° C od 49,7 %, ali je značajno manje, u odnosu na poprečnu površinu, utvrđeno kod drveta tretiranog na 210° C pri čemu smanjenje koordinate L* iznosi 60,6 %.

Koordinata b* se kod poprečne površine uzoraka tretiranih na 170° C nije promenila, ali se sa daljim povećanjem temperature značajno smanjuje i kod 190° C iznosi 14,29 odnosno 6,93 kod drveta termički obrađenog na 210° C. Kod radijalne površine koordinata b* se povećala kod 170° C, a zatim naglo smanjila pri dejstvu temperatura od 190° C i 210° C. Približno isti trend je utvrđen kod koordinate a*, gde je takođe značajno smanjenje izmereno na uzorcima tretiranim na 210° C. Primenjena termička modifikacija beljike nije značajno uticala na promenu razlike u boji između poprečne i radijalne površine. Kao što smo već naveli, pre tretmana razlika je iznosila 11,68 ali se posle dejstva temperature ta razlika smanjila, tako da je pri 170° C iznosila 6,71, zatim se kod 190° C povećala na 9,03 i nastavila povećanje tako da je kod 210° C zabeležena razlika u boji od 9,83. Utvrđeno smanjenje još uvek ne pokazuje da nema razlike u boji između ove dve površine, jer je razlika u boji kod 170° C

skoro na granici između velike razlike i razlike vidljive na ekranu srednjeg kvaliteta (Tabela 5), dok je kod temperatura od 190 i 210° C i dalje velika razlika između poprečne i radijalne površine termički tretirane bukove beljike koja se može uočiti i golim okom. Neravnine na površinama mogu doprineti ovakvoj razlici, kao i pretpostavka da se prilikom termičkog tretmana najisparljiviji ekstraktivi brže pojavljuju na poprečnim površinama zbog njihovog lakšeg isparavanja kroz aksijalne anatomske elemente. Sa druge strane mnogo veće razlike u boji (ΔE) su zabeležene između netretiranih i termički modifikovanih uzoraka. Prosečno utvrđene vrednosti sa poprečne i radijalne površine su prikazane na Slici 36.



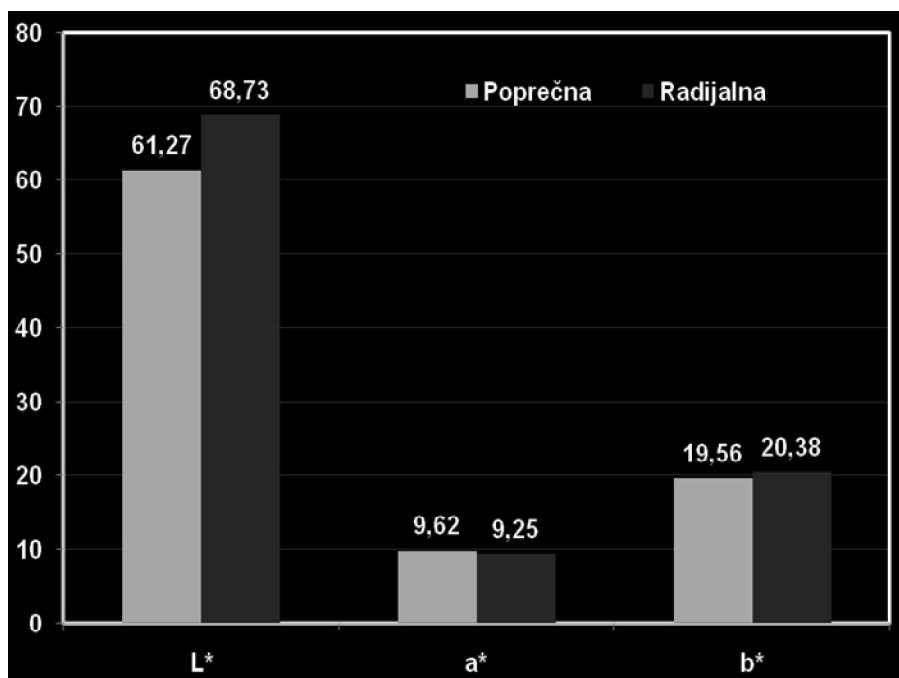
Slika 36. Prosečna razlika u boji (ΔE) između netretiranih i termički modifikovanih uzoraka bukove beljike utvrđena na poprečnoj i radijalnoj površini

Dobijeni rezultati potvrđuju da sa povećanjem temperature drvo postaje tamnije pa je samim tim i najveća razlika u odnosu na boju pre tretmana izmerena kod termički tretiranih uzoraka na 210° C, a najmanja na 170° C.

Upravo zbog nešto tamnije poprečne površine, razlika u boji između netretiranih i termički tretiranih uzoraka je veća kod radijalne površine. Razlika između poprečne i radijalne površine se u relativnom smislu smanjuje, ali je ona značajna na svim temperaturama pri čemu rezultati t-testa iznose: za 170° C ($t=52,3$; $p<0,05$), za 190° C ($t=103,5$; $p<0,05$) i za 210° C ($t=163,6$; $p<0,05$).

b)Boja netretirane i termički modifikovane lažne srčevine

Boja bukovine iz predela lažne srčevine je određena i analizirana na isti način kao i boja beljike. Prosečne vrednosti koordinata L^* , a^* i b^* , određene pre tretmana, su prikazane na Slici 37. , a ostali statistički pokazatelji su dati u Tabeli 12.



Slika 37. Prosečne vrednosti CIEL*a*b* koordinata snimljenih sa poprečne i radijalne površine netretirane lažne srčevine bukovog drveta

Prema prikazanim vrednostima i rezultatima studentovog t-testa, utvrđena koordinata L^* je veća kod radijalne površine ($t=139,05$ $p<0,05$), dok za koordinate a^* i b^* nije utvrđena razlika između poprečne i radijalne površine.

Razlika u boji (ΔE) između poprečne i radijalne površine je manja (7,51), u apsolutnom iznosu, od vrednosti izmerene kod beljike, ali se, prema Tabeli 5, i dalje smatra velikom razlikom. Ovome je najviše doprinela koordinata L^* , a jednako malo koordinate a^* i b^* . Prema prikazanim vrednostima CIEL $^*a^*b^*$ koordinata, utvrđenim na netretiranom bukovom drvetu iz predela lažne srčevine, oni su slični onima koje prikazuju Liu et al. (2005).

Tabela 12. Statistički pokazatelji CIEL $^*a^*b^*$ koordinata boje kod netretirane lažne srčevine bukovog drveta

Površina drveta	Statistički pokazatelji	CIEL $^*a^*b^*$ koordinate		
		L^*	a^*	b^*
Poprečna	N	91	91	91
	x	61,27	9,62	19,56
	SD	3,18	1,52	1,32
	v	5,19	15,80	6,75
	Min	53,92	7,04	16,23
	Max	67,92	18,27	22,54
Radijalna	N	91	91	91
	x	68,73	9,25	20,38
	SD	3,52	1,03	1,56
	v	5,12	11,1	7,65
	Min	57,59	6,89	10,39
	Max	76,70	12,20	23,87

Tabela 13. Statistički pokazatelji CIEL $^*a^*b^*$ koordinata utvrđenih na poprečnoj i radijalnoj površini termički modifikovanih uzoraka bukove lažne srčevine

p.d.	s.p.	170° C			190° C			210° C		
		L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
pop.	N	91	91	91	91	91	91	91	91	91
	x	46,98	9,73	18,75	29,26	8,44	13,69	20,41	4,79	6,61
	SD	4,10	0,85	1,11	2,88	0,69	1,31	3,49	0,86	1,30
	v	8,73	8,74	5,92	9,84	8,18	9,57	17,10	17,95	19,67
	Min	35,09	1,80	15,93	19,85	6,06	10,00	10,05	2,86	3,75
	Max	55,41	11,45	21,14	36,16	9,82	16,17	26,27	6,61	9,04
rad.	N	91	91	91	91	91	91	91	91	91
	x	55,1	9,29	20,06	40,01	8,36	15,29	30,98	5,22	8,98
	SD	3,94	0,75	1,31	2,72	0,68	1,61	1,59	0,60	1,26
	v	7,15	8,07	6,53	6,80	8,13	10,53	5,13	11,49	14,03
	Min	35,40	6,33	11,83	28,47	5,70	7,88	24,86	3,37	4,74
	Max	60,89	11,02	22,15	45,46	10,09	18,63	33,76	6,43	10,89

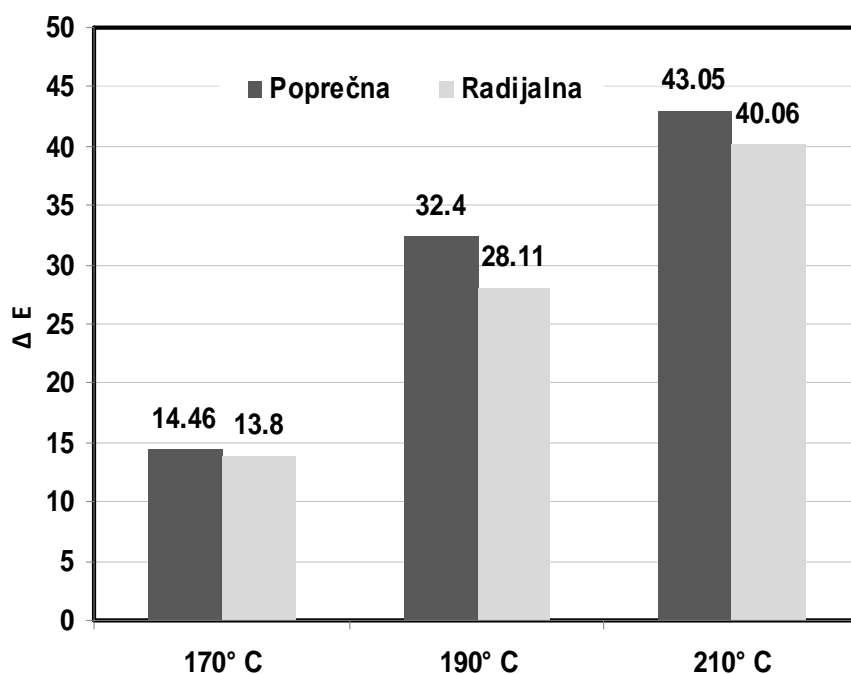
Dejstvom visoke temperature značajno se menja boja bukove lažne srčevine. Promena koordinate L^* je zabeležena već na prvoj temperaturi, a značajne promene koordinata a^* i b^* su utvrđene na temperaturama od 190°C i 210°C . U Tabeli 13. su prikazane prosečne vrednosti sa ostalim statističkim pokazateljima CIEL*a*b* koordinata utvrđenih na termički tretiranim uzorcima bukove lažne srčevine na temperaturi od 170 , 190 i 210°C – 4 h.

Prema prikazanim podacima i kod ovog dela bukovog drveta primenjen termički tretman je najviše uticao na smanjenje koordinate L^* . Kod poprečne površine smanjenje iznosi 23,3 % kod tretmana na 170°C , zatim 52,2 % kod 190°C i 66,7 % kod 210°C . Kod radijalne površine smanjenje je slično kod drveta tretiranog na 170°C iznosi 19,8 %, zatim značajno manje pri 190°C i 210°C od 41,8 i 55 %, respektivno. Koordinata b^* se kod obe površine uzoraka tretiranih na 170°C nije promenila, ali se sa daljim povećanjem temperature značajno smanjuje i kod 190°C iznosi 13,69 odnosno 6,61 kod drveta termički obrađenog na 210°C . Sličan trend je zabeležen i kod koordinate a^* .

Slično kao i kod beljike, termička modifikacija nije značajno uticala na promenu razlike u boji između poprečne i radijalne površine. Međutim, za razliku od beljike, kod lažne srčevine se ta razlika uglavnom povećala sa dejstvom tretmana. Pre tretmana razlika je iznosila 7,51 a posle dejstva temperature ista se povećavala, i pri 170°C iznosila 8,24 kod 190°C od 10,87 a kod 210°C od 10,84. Prema već gore pomenutoj klasifikaciji, zabeležena razlika u boji pripada grupi označenoj kao velika razlika u boji ($6 \leq \Delta E < 12$). I kod lažne srčevine je potvrđeno da su mnogo veće vrednosti razlika u boji ustanovljene između netretiranih i termički modifikovanih uzoraka.

Prosečno utvrđene vrednosti sa poprečne i radijalne površine su prikazane na Slici 38. Dobijeni rezultati potvrđuju da je najveća razlika u odnosu na boju pre tretmana izmerena kod termički tretiranih uzoraka na 210°C , a najmanja kod

uzoraka tretiranih na 170° C. Rezultati t-testa se razlikuju od onih prikazanih kod beljike. Razlika u boji između poprečne i radijalne površine je neznatna pri najblažem režimu (170° C), ali je postala značajna odnosno veća kod poprečne površine pri 190° C ($t=92,3$ $p<0,05$) i pri 210° C ($t=103,0$ $p<0,05$). Kao posledica tamnije boje netretirane lažne srčevine, ovi rezultati se razlikuju od onih kod beljike gde je veća razlika boje utvrđena kod radijalne površine i to kod sve tri temperature.



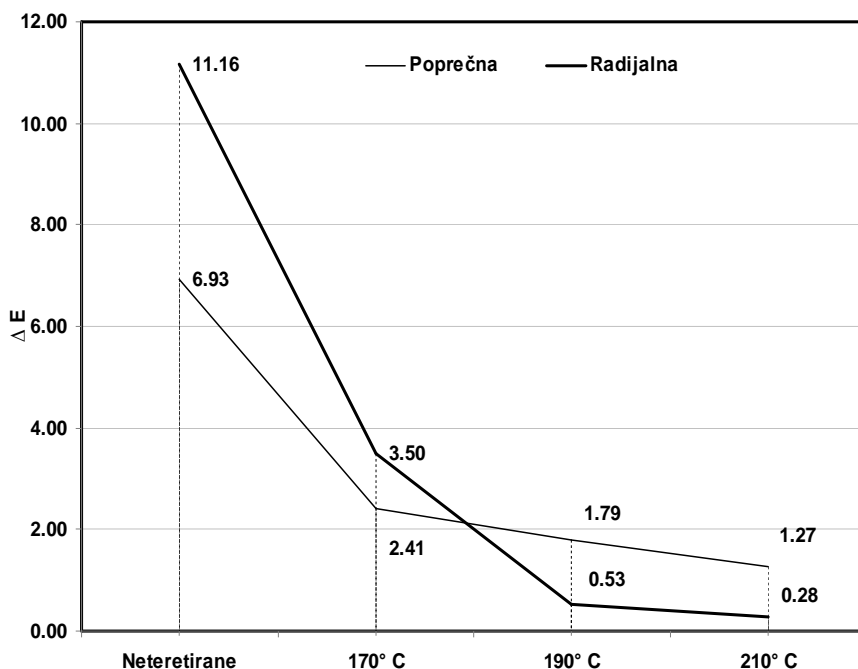
Slika 38. Prosečna razlika u boji (ΔE) između netretiranih i termički modifikovanih uzoraka bukove lažne srčevine utvrđena na poprečnoj i radijalnoj površini

c) Razlika u boji između beljike i lažne srčevine

Kako je u procesu termičke modifikacije došlo do promene boje, veoma je važno ustanoviti da li se drvo lažne srčevine izjednačilo sa bojom termički modifikovane beljike. Ako se ne utvrde bitne razlike, onda se manje vredno drvo iz predela lažne srčevine, po boji, može podjednako koristiti kao i drvo beljike. Na Slici 39. su prikazane prosečne vrednosti zabeleženih razlika u boji na poprečnoj i radijalnoj površini. Razlika u boji netretirane beljike i lažne srčevine je više izražena na radijalnoj (11,16) nego na poprečnoj površini (6,93).

Prema tabeli 5, radi se o velikoj razlici u boji između ova dva drveta kako na poprečnoj tako i na radijalnoj površini. Ovaj rezultat je očekivan s obzirom na nehomogeniju boju lažne srčevine, a koja je naročito izražena na radijalnoj površini.

Dejstvom termičkog tretmana dolazi do značajnog smanjenja razlike u boji. Kod tretmana na 170° C razlika je i dalje veća sa radijalne površine i iznosi 3,50, a sa poprečne nešto manja i iznosi 2,41. Dalje povećanje temperature na 190° C i 210° C je dovelo do izmene tj. veća razlika se dobija kada se koordinate boje izmere na poprečnoj površini. Pri tome su razlike na 190° C i sa poprečne (1,79) i sa radijalne (0,53) konstatovane kao veoma male. Termički tretman drveta na 210° C je proizveo najmanju razliku u boji između beljike i lažne srčevine, a koja je u ovom slučaju utvrđena na radijalnoj površini.



Slika 39. Razlika u boji između neteretirane i termički modifikovane beljike i lažne srčevine sa poprečne i radijalne površine (prosečne vrednosti)

Vrednost zabeležene razlike je manja, u odnosu na neteretirano drvo, za skoro 89 % na poprečnoj, odnosno za 96 % na radijalnoj površini. Konstatovana

razlika na radijalnoj površini (0,28) je prema klasifikaciji boje, na granici da skoro nema vidljive razlike, dok je na poprečnoj (1,27) ta razlika vrlo mala. Zaključak je da primenjena temperatura od 210° C dovodi do skoro iste boje beljike i lažne srčevine, pogotovu na radijalnoj površini, i sa tog stanovišta se može zaključiti da su ova dva dela bukovog drveta u tom smislu potpuno izjednačena. Pri ovoj konstataciji, a u slučaju izjednačenih svojstava, termički modifikovana beljika i lažna srčevina se mogu jednako upotrebiti u gotovom proizvodu.

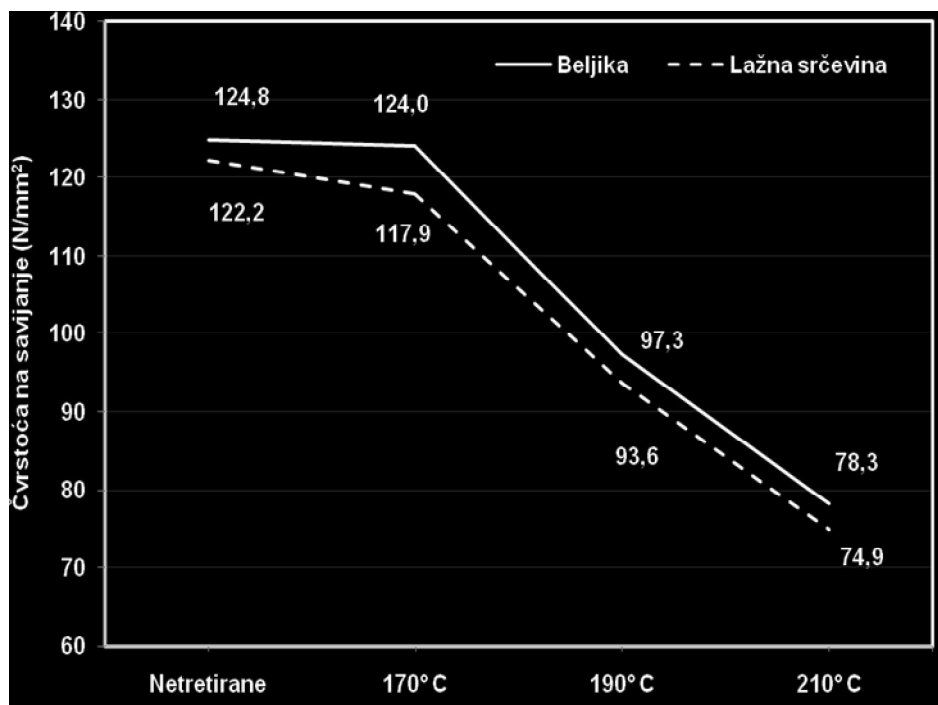
6.2. Mehanička svojstva netretiranog i termički modifikovanog bukovog drveta

6.2.1. Čvrstoća na savijanje

Prosečne vrednosti čvrstoće na savijanje netretirane i termički modifikovane beljike i lažne srčevine su prikazane na Slici 40. Ostali statistički podaci su dati u Tabeli 14. Prosečna čvrstoća na savijanje netretiranog drveta u prosušenom stanju vlažnosti iz predela beljike iznosi 124,8 N/mm², a iz predela lažne srčevine 122,2 N/mm². Ove vrednosti se nalaze u granicama literaturnih podataka o čvrstoći na savijanje prirodnog bukovog drveta (Šoškić 1984; Turkulin 1985; Popović 1990; Molnár et al. 2001; Šoškić i Popović 2002; Popović i Todorović 2004; Pöhler et al. 2006; Schnabel et al. 2007). Prema rezultatima analize varijanse, između netretirane beljike i lažne srčevine, ne postoji značajna razlika u vrednosti čvrstoće na savijanje ($F=1,07$; $p>0,05$).

Ovaj rezultat se podudara sa rezultatima do kojih su došli, prema Pöhler et al. (2006), Klebes et al. i Molnár et al. (2001). Molnár et al. (2001) su prikazali da čvrstoća na savijanje iznosi 120,1 N/mm² kod beljike, a 115,8 N/mm² kod lažne

srčevine. Sa druge strane kontradiktorne rezultate su prikazali prema Pöhler et al. (2006), Wobst i Pöhler et al. (2006).



Slika 40. Čvrstoća na savijanje termički modifikovane beljike i lažne srčevine bukovog drveta (prosečne vrednosti)

Tabela 14. Statistički pokazatelji za čvrstoću na savijanje termički modifikovane beljike i lažne srčevine bukovog drveta

Svojstva	Statistički pokazatelji	Netretirane	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95	95
	x	124,8	124,0	97,3	78,3
	SD	13,6	19,3	20,8	21,9
	v	10,90	15,56	21,38	27,97
	Min	74,3	56,3	56,0	39,8
	Max	176,3	163,3	148,1	131,0
Lažna srčevina	N	91	91	91	91
	x	122,2	117,9	93,6	74,9
	SD	19,0	28,2	29,1	26,7
	v	15,55	23,92	31,09	35,65
	Min	70,3	59,4	29,4	30,1
	Max	168,3	186,1	167,8	132,7

Wobst je naveo da je čvrstoća na savijanje manja kod srčevine, dok su Pöhler et al. (2006) prikazali vrednost od 127 N/mm² kod beljike i nešto veću kod lažne srčevine od 136 N/mm². Rezultati dobijeni u ovom ispitivanju, kao i oni koje su prikazali gore navedeni autori, se odnose na radijalni ili tangencijalni pravac dejstva sile. Malo postoji rezultata o ispitivanju iste čvrstoće paralelno sa vlakancima upravo zbog toga što je drvo vrlo retko izloženo takvoj vrsti savijanja.

Sa jedne strane, nema razlike u vrednosti čvrstoće na savijanje u zavisnosti da li sila deluje u tangencijalnom ili radijalnom pravcu (Popović 1990), dok sa druge strane, vlažnost utiče negativno na čvrstoću drveta. Ova zavisnost je izražena samo u higroskopnom području tj. do tačke zasićenosti vlakana (Gerhards 1982; Kollman i Cote 1984; Aplin et al. 1986; Popović 1990; Haygreen i Bowyer 1996; Šoškić i Popović 2002).

Mera uticaja vlažnosti na čvrstoću na savijanje je izražena preko koeficijenta korekcije koji pokazuje za koliko se menja čvrstoća, ako se vlažnost promeni za 1 %. Na osnovu podatka do kojeg je došao Popović (1990), da koeficijent korekcije iznosi 3,4 % prilikom ispitivanja čvrstoće na savijanje pri dejstvu sile u tangencijalnom pravcu, kao u ovom radu, izvršena je korekcija vrednosti dobijenih kod beljike i lažne srčevine na istu vlažnost. Ovo je urađeno s obzirom na razliku u vlažnosti između beljike i lažne srčevine (Tabela 9).

Korekcijom na standardno propisanu vlažnost od 12 % utvrđena je prosečna vrednost kod beljike od 112,4 N/mm², a kod lažne srčevine od 112,0 N/mm² pri čemu je korišćenjem statističke analize potvrđeno da su ove dve čvrstoće iste (F=0,02; p>0,05).

Standardna devijacija je iznosila 13,6 N/mm² kod beljike odnosno 19,0 N/mm² kod lažne srčevine. Ovo je relativno zadovoljavajuća vrednost standardne devijacije, odnosno homogenosti dobijenih uzoraka, jer je, preko ovih vrednosti, izračunati prosečni varijacioni koeficijent iznosio 10,90 % kod beljike i 15,55 % kod lažne srčevine što je, upoređeno sa uobičajenim koeficijentima varijacije za ovakva ispitivanja od 16 % manje. Na osnovu ove analize, moglo bi se reći da je uzorak na kome smo ispitivali čvrstoću za savijanje kod beljike homogeniji, a kod lažne srčevine sličan uobičajenom.

Prema dobijenim podacima visoka temperatura utiče na smanjenje čvrstoće na savijanje. Dejstvom visoke temperature vrednosti čvrstoće se smanjuju na isti način i kod beljike ($F=108,4$; $p<0,05$) i kod lažne srčevine ($F=51,03$; $p<0,05$). Rezultati Tukey's-ovog HSD testa (95 %) pokazuju da termički tretman na 170° C ne utiče značajno na promenu savojne čvrstoće, dok temperatura od 190° C smanjuje ovo svojstvo za 22 % kod beljike ($t=63,4$ $p<0,05$) odnosno za 23 % kod lažne srčevine ($t=50,1$ $p<0,05$). Kod najoštrije primenjenog režima, na 210° C, čvrstoća se smanjila za 37 % kod beljike ($t=44,6$ $p<0,05$), odnosno 39 % kod lažne srčevine ($t=39,1$ $p<0,05$).

Kao i kod netretiranih uzoraka tako i između termički modifikovane beljike i lažne srčevine nije utvrđena razlika u čvrstoći ni na jednoj primenjenoj temperaturi. Standardna devijacija se povećala sa povećanjem temperature, a samim tim i koeficijent varijacije. Kao i kod netretiranog tako i kod termički tretiranog bukovog drveta veća varijabilnost čvrstoće na savijanje je dobijena kod uzoraka iz lažne srčevine. Prosečna vrednost varijacionog koeficijenta kod beljike iznosi 21,6 %, a kod lažne srčevine 30,3 %.

Dobijeni rezultati se uglavnom slažu sa dosadašnjim rezultatima tj. da sa povećanjem temperature mehanička svojstva opadaju i to uglavnom čvrstoća

na savijanje (Kuboijima et al. 2000; Yildiz 2002; Bekhta and Niemz 2003; Johansson and Morén 2006; Esteves et al. 2007; Shi et al. 2007; Kocafe et al. 2008).

Prema Boonstri et al. (2007) degradacija hemiceluloza može igrati glavnu ulogu u smanjenju čvrstoće na savijanje, ali isto tako i kristalizacija amorfnih područja celuloze može imati velikog uticaja. Polikondenzacija lignina koja se oslikava u stvaranju poprečnih lanaca uglavnom može imati pozitivan uticaj, ali u aksijalnom pravcu. Isto tako i niža izmerena vlažnost termički modifikovanog drveta može imati pozitivan efekat na čvrstoću na savijanje, ali je ovaj uticaj zamenjen značajnom degradacijom hemijskih komponenata prvenstveno hemiceluloza.

Kod bukovog drveta je, poređenja radi, Popović (1991) ispitao uticaj temperature od 0° C do 100° C pri istoj vlažnosti uzoraka na njihovu čvrstoću na savijanje i došao do rezultata da se ona smanjuje i to više kod uzoraka koja su imala veću ravnotežnu vlažnost. Tako je za vlažnost uzoraka od 10 % autor prikazao koeficijent korekcije za temperaturu u iznosu od 0,4 %.

Prema rezultatima u ovom radu, ovi koeficijenti korekcije su značajno veći. Za lažnu srčevinu je dobijen odnos da se za 1° C promene temperature čvrstoća smanjuje za 1,03 % u intervalu od 170° C do 190° C, a za 0,98 % u intervalu od 190° C do 210° C. Kod beljike se čvrstoća smanjuje za 1,08 % u intervalu od 170° C do 190° C, odnosno isto kao i kod lažne srčevine za 0,98 % u intervalu od 190° C do 210° C. Naravno da ovoj analizi treba dodati i činjenicu da su uzorci kondicionirani u istim klimatskim uslovima i da se prosečna ravnotežna vlažnost uzoraka razlikuje između tretmana. Ako bi vlažnost bila ista kod svih tretmana onda bi i ovi koeficijenti sigurno bili veći.

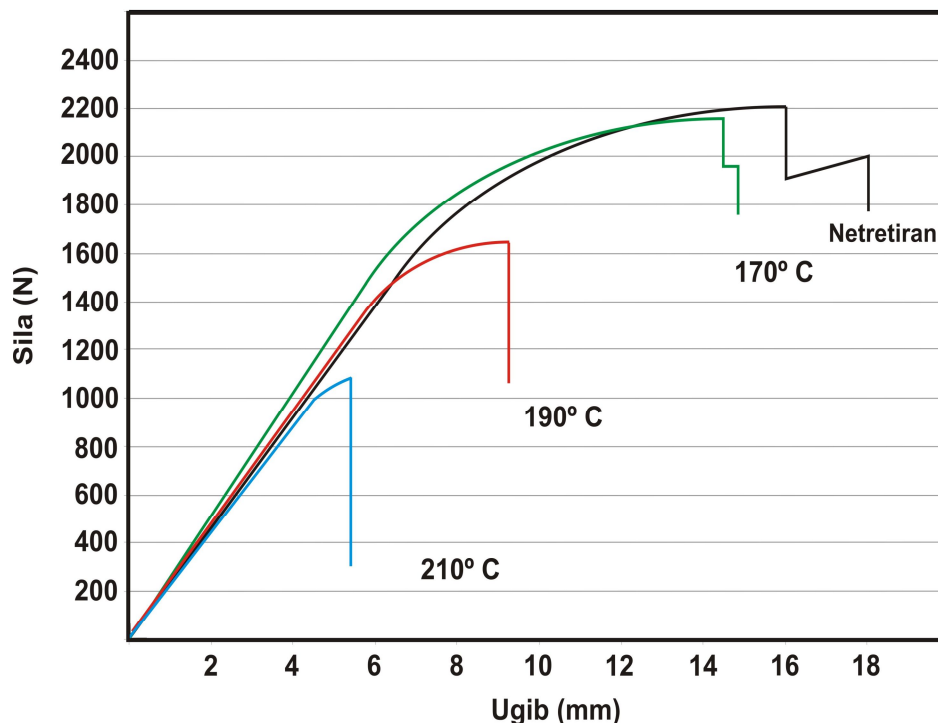
6.2.2. Napon na granici proporcionalnosti

Značajno smanjenje čvrstoće na savijanje, prema dobijenim podacima, ukazuje na činjenicu da se dejstvom visoke temperature dobija potpuno nov materijal u mehaničkom smislu. Ovoj činjenici doprinose i zabeleženi grafikoni odnosa između sile i ugiba, koji imaju potpuno drugačiji odnos između elastičnog i plastičnog područja u poređenju sa netretiranim uzorcima (Slika 41).

Slika 41. prikazuje zavisnosti između sile i ugiba kod lažne srčevine, ali su slični odnosi dobijeni i za beljiku. Sa slike se može uočiti da se sa povećanjem temperature smanjuje udeo površine ispod linije plastičnosti, a povećava površina ispod zone elastičnosti. Glavna karakteristika ovakvog ponašanja drveta se ogleda u izračunatom naponu na granici proporcionalnosti (NGP) koji se smanjuje sa povećanjem temperature u apsolutnom iznosu, ali se procentualno povećava u odnosu na maksimalni napon. Ovi rezultati nam govore da se dejstvom visoke temperature povećava "lomljivost" ("krtost") drveta o čemu su izvestili Kubojima et al. (2000) i Phuong et al. (2007).

Lomljivost se može definisati kao jedna od savojnih svojstava koja se karakteriše iznenadnim lomom pri relativno niskim vrednostima ugiba. Prema Phuong et al. (2007) poznavanje ovog svojstva je veoma značajno, ali ga je teško izmeriti. Lomljivost je, prema istim autorima, vezana za elastičnu zonu i kod termički tretiranog drveta se može odrediti kao odnos između površine ispod zone elastičnosti i ukupne površine ispod savojne krive. U ovom radu je, kao mera lomljivosti, upotrebljena vrednost procentualnog učešća NGP-i. Pri tome je korišćena činjenica da je lomljivost veća, ukoliko je veći procenat učešća ovog napona. Prosečne vrednosti NGP-i kod termički modifikovanog bukovog drveta su prikazane na Slici 42, a ostale statističke vrednosti su prikazane u Tabeli 15. Učešće NGP-i u ukupnoj vrednosti napona kod netretiranog drveta beljike prosečno iznosi 57 %, a kod netretirane lažne srčevine 58,6 %. Između

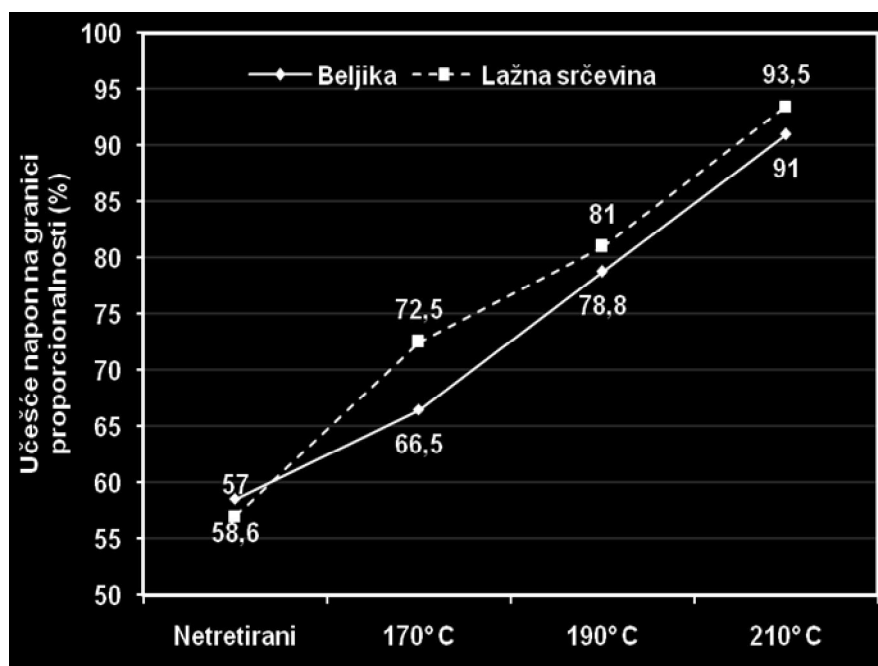
navedenih vrednosti ne postoji značajna razlika ($t=0,98$; $p>0,05$). Dobijeni podaci su približni onima koje prikazuje Popović (1990) za bukovinu, gde autor navodi da učešće NGP čini 54,4 % u radijalnom i 56 % u tangencijalnom pravcu od vrednosti maksimalnog napona pri savijanju. Prema istom autoru, Pereligin i Ugolev su došli do sličnih podatka i naveli da NGP čini od 60 do 70 % vrednosti maksimalnog napona.



Slika 41. Odnos između prosečnih vrednosti sile i ugiba za netretirane i termički modifikovane uzorke lažne srčevine kod bukovog drveta

Dejstvom visoke temperature NGP se značajno povećava. Termičkom modifikacijom drveta na temperaturi od 170° C, NGP dostiže vrednost od 66,5 % kod beljike odnosno 72,5 % kod lažne srčevine, zatim kod 190° C NGP iznosi 78,8 i 81,0 %, a kod primene temperature od 210° C izmerena je najveća vrednost NGP koja iznosi 91 % i 93,5 %. S obzirom da se vrednost čvrstoće na savijanje značajno smanjuju sa porastom temperature, dobijeni podaci o učešću napona na granici proporcionalnosti su veoma dragoceni sa praktične strane u smislu onemogućavanja aplikacije opterećenja koja bi prelazila vrednosti i izazvala trajne deformacije ili pak lomove. Kod oba dela drveta postoji

značajna razlika između sve tri temperature (kod beljike $F=35,4$; $p<0,05$ a kod lažne srčevine $F=21,3$; $p<0,05$), dok između beljike i lažne srčevine ne postoji razlika ni kod netretiranih, ali ni kod termički modificovanih uzorka.



Slika 42. Učešće napona na granici proporcionalnosti kod termički modificovanog drveta bukve (prosečne vrednosti)

Tabela 15. Statistički pokazatelji dobijenog napona na granici proporcionalnosti kod termički modificovanog drveta bukve

Svojstva	Statistički Pokazatelji	Netretirane	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	30	30	30	30
	x	57,0	66,5	78,8	91,0
	SD	5,1	9,6	11,7	12,3
	v	8,95	14,44	14,85	13,52
	Min	49,8	31,9	56,7	41,9
	Max	71,8	85,8	99,4	100,0
Lažna srčevina	N	30	30	30	30
	x	58,6	72,5	81,0	93,5
	SD	7,6	13,2	15,0	12,4
	v	12,97	18,21	18,52	13,26
	Min	41,9	35,9	49,5	49,1
	Max	70,5	97,4	99,9	100,0

Što se tiče varijabilnosti rezultata oko aritmetičke sredine, izražena preko koeficijenta varijacije, ona kod netretirane beljike iznosi 8,95 % a kod lažne srčevine je nešto veća i iznosi 12,97 %. Ove vrednosti su u granicama koje je prikazao Popović (1990) od 11,1 % za radijalni odnosno 10,4 % za tangencijalni pravac.

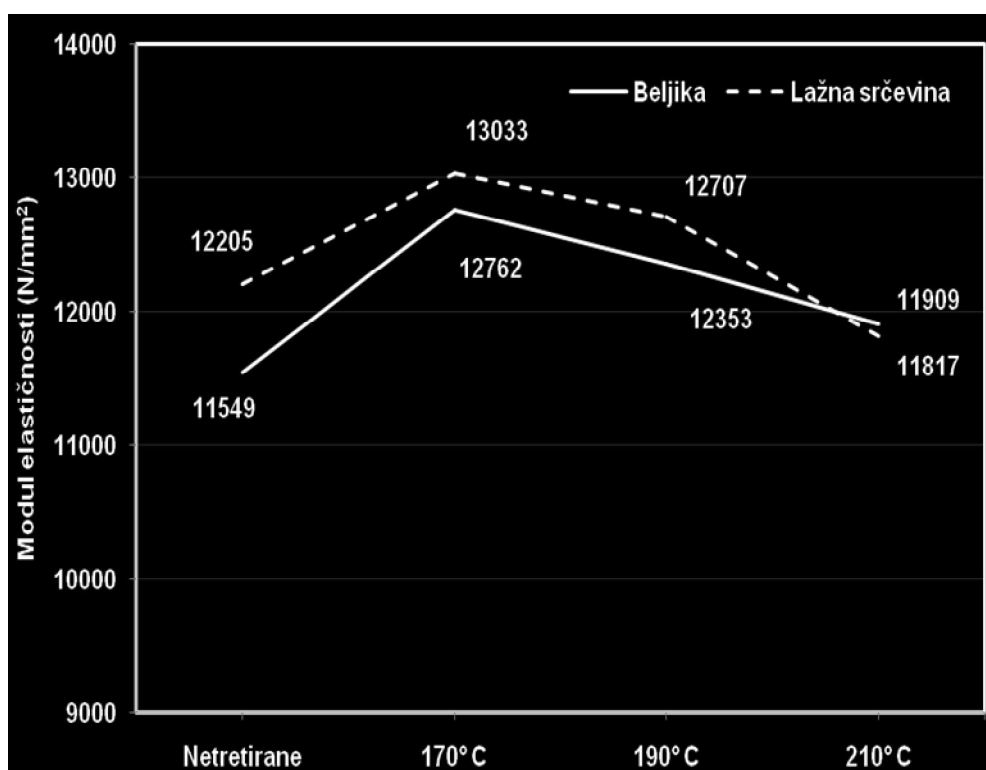
Kod termički modifikovanog drveta varijabilnost je nešto veća i kod beljike je prilično ujednačena i kod 170° C iznosi 14,44 %, kod 190° C iznosi 14,85 % a kod 210° C iznosi 13,52 %. Kod lažne srčevine koeficijent varijacije je veći i kod uzoraka tretiranih na 170° C iznosi 18,21 %, kod 190° C iznosi 18,52 %, a kod 210° C iznosi 13,26 %.

Prikazane vrednosti su uglavnom saglasne sa rezultatima do kojih su došli Phuong et al. (2007) ispitujući lomljivost drveta *Styrax tonkinensis*. Autori su prikazali da se lomljivost povećava sa povećanjem temperature i da je kod tretmana na 200° C u trajanju od 12h lomljivost čak 4 puta veća nego kod kontrolnih uzoraka od netretiranog drveta. Kao glavni razlog za ovu pojavu, autori navode gubitak amorfnih delova polisaharida, ali i "preseljenje" lignina bi moglo imati velikog uticaja. Međutim, novoformirana kristalna područja celuloze posle 2 h tretmana ne utiču u tolikoj meri na lomljivost kao ona koja su ostala inheretna i posle 12h.

6.2.3. Modul elastičnosti pri savijanju

Prema dobijenim podacima trend promene modula elastičnosti sa povećanjem temperature se razlikuje od promene čvrstoće na savijanje. Prosečne vrednosti modula elastičnosti su prikazane na Slici 43, a osnovni statistički pokazatelji u Tabeli 16. Analiza varijanse (sa tačnošću od 95 %) pokazuje da primenjena termička modifikacija utiče na promenu modula elastičnosti pri savijanju.

Rezultati pokazuju da postoji razlika između utvrđenih vrednosti netretirane i termički modifikovane beljike ($F=8,03$; $p<0,05$) kao i netretirane i termički modifikovane lažne srčevine ($F=6,75$; $p<0,05$). Kod beljike je zabeleženo da se modul elastičnosti povećava do 170°C , a zatim se smanjuje na temperaturi od 210°C i izjednačava, prema statističkoj analizi, sa netretiranim uzorcima. Prema rezultatima t-testa, ne postoji razlika između netretiranih i uzoraka tretiranih na 210°C , zatim između 170°C i 190°C i između 190°C i 210°C .



Slika 43. Modul elastičnosti pri savijanju termički modifikovane beljike i lažne srčevine bukovog drveta (prosečne vrednosti)

Kod lažne srčevine je zabeležen sličan trend promene modula elastičnosti, ali su ustanovljene nešto drugačije razlike između tretmana. Vrednosti modula elastičnosti se ne razlikuju između netretiranih i termički tretiranih na 190°C i 210°C kao i između 170°C i 190°C . Poređenjem beljike i lažne srčevine utvrđeno je da se njihove vrednosti modula elastičnosti razlikuju kod netretiranog drveta ($F=6,75$; $p<0,05$) i da pri tome lažna srčevina ima veću

vrednost za 6 %. Primenjen termički tretman dovodi do izjednačavanja modula elastičnosti već na temperaturi od 170° C.

Analiza varijanse (sa tačnošću od 95 %) pokazuje da primenjena termička modifikacija utiče na promenu modula elastičnosti pri savijanju. Rezultati pokazuju da postoji razlika između utvrđenih vrednosti netretirane i termički modifikovane beljike ($F=8,03$; $p<0,05$) kao i netretirane i termički modifikovane lažne srčevine ($F=6,75$; $p<0,05$). Kod beljike je zabeleženo da se modul elastičnosti povećava do 170° C, a zatim se smanjuje na temperaturi od 210° C i izjednačava, prema statističkoj analizi, sa netretiranim uzorcima. Prema rezultatima t-testa, ne postoji razlika između netretiranih i uzoraka tretiranih na 210° C, zatim između 170° C i 190° C i između 190° C i 210° C.

Tabela 16. Statistički pokazatelji dobijenog modula elastičnosti pri savijanju kod termički modifikovanog drveta bukve

Svojstva	Statistički Pokazatelji	Netretirane	170° C	190° C	210° C
Beljika	N	95	95	95	95
	x	11549	12762	12353	11817
	SD	1958	1745	1893	1643
	v	16,95	13,67	15,32	13,90
	Min	7037	8246	6853	7352
	Max	16661	16144	16361	16587
Lažna srčevina	N	91	91	91	91
	x	12205	13033	12707	11909
	SD	2045	2105	1934	1803
	v	16,76	16,15	15,22	15,14
	Min	7339	7925	7955	8794
	Max	18019	17782	15035	20988

Povećanjem temperature varijabilnost se nije značajno promenila i kod beljike iznosi 13,67 %, 15,32 % i 13,90 %, a kod lažne srčevine 16,15 %, 15,22 % i 15,14 %, za temperature od 170° C, 190° C i 210° C, respektivno. Navedeni koeficijenti varijacije su manji od vrednosti koju navodi Kretschmann (2010) od 22 %, što nam pokazuje da smo u ovom radu imali značajno homogeniju grupu

ispitivanih uzoraka od najčešće korišćene. Dobijeni podaci potvrđuju ranije utvrđene činjenice da primena visoke temperature više utiče na promenu čvrstoće nego elastičnosti drveta (Kubojima et al. 2000a; Bekhta i Niemz 2003; Poncsák et al. 2006; Esteves et al 2007; Boonstra et al. 2007; Borrega i Kärenlampi 2008). Upravo je i zaključak, kod većine autora, da degradacija hemijske građe, naročito hemiceluloza, ne utiče u tolikoj meri na promenu elastičnosti koliko na čvrstoću pri savijanju. Isto tako i manja vlažnost termički modificovanog drveta više doprinosi tome da se modul elastičnosti ne smanjuje kao čvrstoća. Time se dokazuje, kao i kod netretiranog drveta, da vlažnost ima veći uticaj na promenu modula elastičnosti nego na čvrstoću na savijanje.

Sa druge strane, prema Estevesu i Pereiri (2009), Kim et al. su prikazali da vlažnost uzorka pre tretmana utiče na modul elastičnosti pri savijanju i došli do rezultata da je smanjenje ovog svojstva veće ako se termički obrađuje apsolutno suvo drvo. Borrega i Kärenlampi (2008) navode da gubitak mase može biti značajan pokazatelj promene modula elastičnosti pri savijanju. Autori su došli do rezultata da se, do gubitka mase od 3 % kod smrče, modul elastičnosti povećava, a zatim smanjuje. U ovom radu je ta granica nešto veća, s obzirom da je gubitak mase veći kod lišćara nego kod četinara (Hill 2006) i iznosi pri temperaturi od 170° C 4,68 % kod beljike odnosno 4,98 % kod lažne srčevine. Rusche (1973) navodi da je ta granica, kod bukve i bora, značajno veća i iznosi 8 %. Pored gubitka mase i vlažnosti, Kubojima et al. (2000) su došli do rezultata da je promena elastičnosti povezana i sa vrstom grejnog medijuma. Autori navode da korišćenje vazduha više doprinosi smanjenu modula elastičnosti pri savijanju nego zagrevanje drveta u atmosferi gde se kao grejni medijum koristi azot.

6.3. Primena NIR spektara u predviđanju hemijskih promena i klasifikaciji netretiranog bukovog drveta

NIR spektri snimljeni sa površine drveta uglavnom sadrže od sedam do deset pikova koji su posledica različitih molekularnih vibracija. Vibracije egzistiraju u NIR regionu u obliku hemijskih veza između ugljenika, azota ili kiseonika sa vodonikom pri čemu su ugljovodonične i/ili hidroksilne grupe najrasprostranjenije u drvetu. U tom smislu su objedinjeni dosadašnji rezultati koji daju generalne informacije o tome na kojim talasnim dužinama se, u NIR oblasti, mogu očekivati pojedina jedinjenja u drvetu (Tabela 17).

U tabeli su prikazane one talasne dužine na kojima se može očekivati NIR apsorpcija koja uglavnom potiče od ugljovodoničnih i hidroksilnih grupa iz lignina, celuloze i hemiceluloza kod drveta (Hinterstoiser et al. 2003; Schwanninger et al. 2003; Tsuchikawa et al. 2004; Schwanninger et al. 2004; Hansmann et al. 2007; Mitsui et al. 2008; Bächle et al. 2010), ali i kod drugih bioceluloznih materijala (Buijs i Choppin 1963; Osborne et al. 1993; Williams i Norris 1990; Ali et al. 2001; Siesler et al. 2002; Mitsui i Tsuchikawa 2003; Tsuchikawa i Siesler 2003; Shenk et al. 2008). Prema rezultatima većine navedenih autora, kod drveta su, u drugom overtonskom regionu, značajne NIR apsorpcije na 8800 i 8300 cm^{-1} koje potiču od ugljovodoničnih grupa poreklom iz lignina. Talasne dužine na kojima dolazi do vibracije molekula vode (5219, 5150 i 5051 cm^{-1}) se smatraju veoma značajnim, ali treba biti obazriv u smislu da one mogu biti dominantne u analizi glavne komponente npr. kod termički modifikovanih uzoraka kod kojih je vlažnost značajno različita u odnosu na netretirane uzorke. Ako izdvojimo ove talasne dužine i one ispod 5500 cm^{-1} u kojim se pojavljuju manje značajni vrhovi, onda je za analizu drveta,

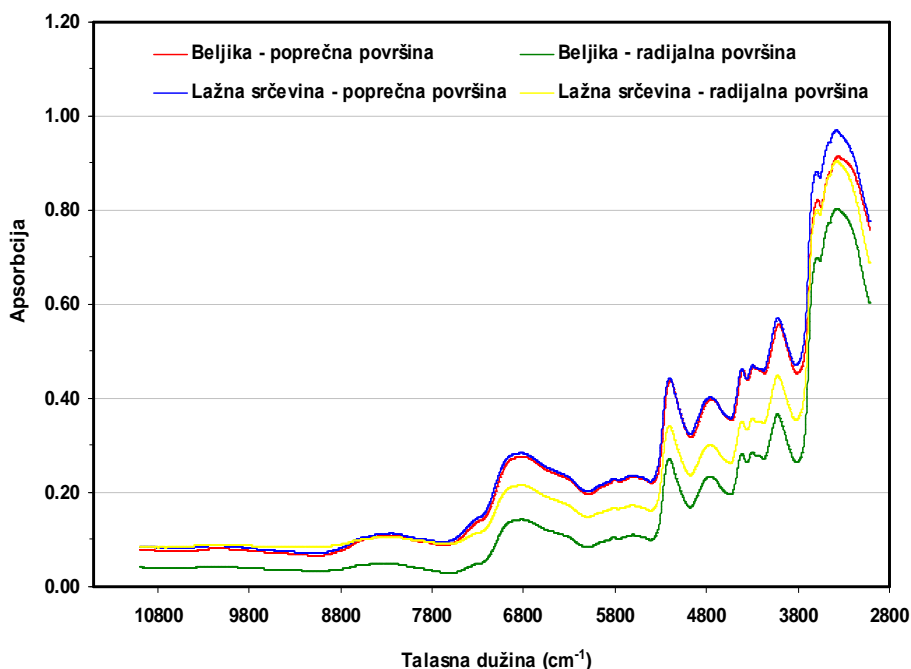
prema dosadašnjim rezultatima, od posebnog značaja prvi overtonski region odnosno opseg od 7500 do 5500 cm^{-1} (Hinterstoiser et al. 2003; Schwanninger et al. 2003; Schwanninger et al. 2004; Mitsui et al. 2008; i Hansmann et al. 2007).

Tabela 17. Prikaz najznačajnijih talasnih dužina hemijskih grupa iz drveta u NIR području

r.b.	Regioni	Jedinjenje	Talasna dužina (cm^{-1})
1	Drugi overtonski	Lignin (CH)	8800
2	Drugi overtonski	Lignin (CH)	8300
3	Prvi overtonski	Celuloza	7321
4		Amorfni region celuloze (OH)	7027, 7003, 7000
5		Fenolne hidroksilne grupe iz lignina (OH)	6900, 6913
6		Polukristalni region celuloze (OH)	6775, 6722
7		Kristalni region celuloze (OH)	6460, 6329, 6287, 6281
8		Lignin (CH)	5980, 5950
9		Hemiceluloze (CH), Lignin	5865, 5800
10		Celuloza	5688
11		Region kombinacionih traka	Polukristalni ili kristalni region celuloze
12	Lignin (OH)		5263
13	H_2O		5219
14	H_2O (OH)		5150
15	H_2O		5051
16	Kristalni ili polukristalni region celuloze (OH) ili hemiceluloze		4808
17	Amorfni region celuloze (CH+CC)		4673
18	Lignin CH_3		4401
19	Hemiceluloze (CH)		4292
20	CH		4281
21	Lignin OH		4202

U ovom regionu se po pravilu opaža najveći broj traka koji se odnose na veze koje sadrže vodonikov atom i to C-H ili O-H, na dvostruke ili trostruke veze ugljenikovog atoma tj. C=C ili C \equiv C kao i na karbonilnu grupu koja sadrži atom kiseonika (C=O). Treba napomenuti da smanjenje spektralnog opsega i broja talasnih dužina može imati uticaja na efikasnost snimanja NIR spektara naročito sa stanovišta utroška vremena prilikom snimanja.

U ovom radu su NIR spektri snimljeni na poprečnoj i radijalnoj površini beljike i lažne srčevine bukovog drveta. Pri tome je korišćena ista rezolucija (100 skenova i 4 cm⁻¹) za obe površine, ali je zbog manjih dimenzija na poprečnoj površini snimljeno četiri, a na radijalnoj osam spektara. Za dalji proračun i multivarijacionu analizu korišćeni su prosečni spektri, tako da je svaki uzorak imao po jedan uprosečen spektar sa poprečne i sa radijalne površine. Na Slici 44. su prikazani dobijeni prosečni spektri netretiranih uzoraka beljike i lažne srčevine snimljenih sa poprečne i radijalne površine.



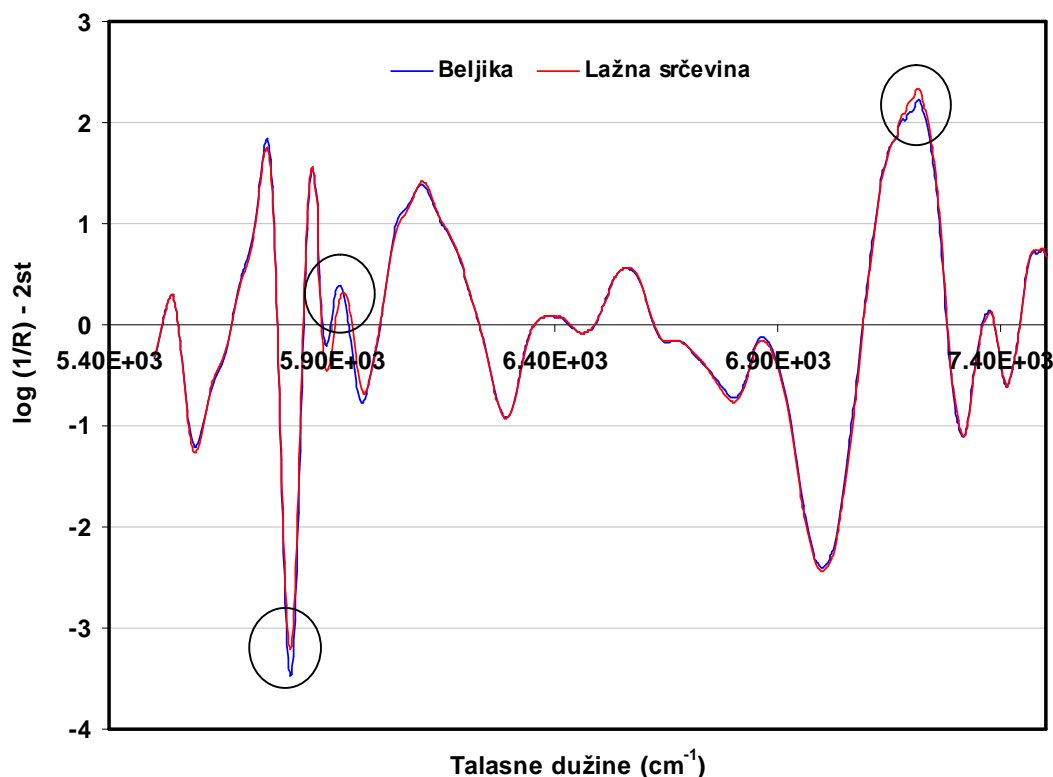
Slika 44. Prosečni NIR spektri sa netretirane beljike i lažne srčevine bukovog drveta

Analizom prikazanih spektara možemo zaključiti da se isti oblik krive pojavljuje duž celog spektralnog ranga. Međutim, da li postoji neka razlika u hemijskom sastavu, između beljike i lažne srčevine, nemoguće je utvrditi posmatranjem osnovnih spektara prvenstveno zbog veće širine traka i njihovog preklapanja na nekim značajnim talasnim dužinama. Već smo u metodologiji ovog rada naveli da se za te potrebe u hemometriji izdvojila primena matematički obrađenih spektara koji zbog svoje oštine traka i jasno izdvojenih pikova mogu dati preciznu sliku o nastalim hemijskim promenama.

Prema, do sada, objavljenim rezultatima nemamo generalnu sliku o tome kakva su zapravo hemijska svojstva lažne srčevine u odnosu na okolni deo drveta. Izneti mišljenja su uglavnom kontradiktorna. Tako Teržan (1969) i Karapandžić et al. (1974) iznose da nema značajnih razlika u hemijskom smislu, dok su Albert et al. (2003) prikazali da je sadržaj celuloze i ekstrakta niži kod lažne srčevine. S obzirom na značaj primene NIR spektara kod drveta, u ovom radu je odgovor na navedenu problematiku tražen kroz karakterizaciju snimljenih spektara sa površine beljike i lažne srčevine. Utvrđene spektralne promene bi mogle na neposredan način da ukažu na razlike u učešću osnovnih hemijskih jedinjenja, a na posredan način i na vrednosti osnovnih fizičkih i mehaničkih svojstava bukovine. U cilju utvrđivanja eventualnih razlika u ovom radu su analizirani obrađeni spektri u drugom izvodu (2st) sa 25 tačaka ravnjanja pomoću algoritma Savitzk-og i Golay-a (1964), koji su snimljeni sa poprečne površine bukovog drveta (Slika 45).

Duž posmatranog opsega, od 7500 do 5500 cm^{-1} , talasne linije beljike i lažne srčevine se uglavnom poklapaju, ali su ipak konstatovane veoma male razlike na talasnim dužinama iz prvog overtorskog regiona i to kao posledica vibracije ugljovodonika iz ksilana ($-\text{CH}_2$) i iz aromatičnih struktura lignina na 5800 cm^{-1} i 5980 cm^{-1} . Kod nešto viših talasnih brojeva uočene su razlike samo na 7200 cm^{-1} koja je posledica reakcije hidroksilnih grupa sa NIR zračenjem. Ovakav odnos

dobijenih pikova bi mogao da ukaže da nema razlike u celulozi, ali da postoji, verovatno, manji sadržaj hemiceluloza i lignina kod lažne srčevine



Slika 45. Prosečni NIR spektri (2st, 5500-7500 cm^{-1}) snimljeni sa poprečne površine netretiranog bukovog drveta

S obzirom na jaku vezu između hemiceluloza i savojne čvrstoće drveta (Winandy i Morrell 1993; Curling et al. 2000; Niemz et al. 2010; Hosseinaei et al. 2011) i na približne vrednosti savojnih svojstava beljike i lažne srčevine koje su utvrđene u ovom radu, pretpostavka je da ipak razlika u sadržaju hemiceluloza nije toliko značajna. U prilog ovoj činjenici ide i analiza higroskopnosti lažne srčevine. Okino et al. (2007) i Niemz et al. (2010) su došli do jake korelacione zavisnosti između hemiceluloza i higroskopnosti odnosno hemiceluloza i utezanja drveta. U ovom radu je utvrđena manja higroskopnost lažne srčevine koja je verovatno više posledica fizičkih pojava, kakav je proces deponovanja osržavajućih materija u ćelijske zidove, nego li posledica drugačijeg hemijskog sastava. Drugačije vrednosti apsorbanci na talasnoj dužini od 5980 cm^{-1} koja

odgovara ligninu, ukazuju na razlike koje bi eventualno mogle da nastanu u čvrstoći na pritisak i tvrdoći između beljike i lažne srčevine.

Prema dosadašnjim rezultatima, uspostavljena je jaka korelaciona zavisnost između lignina i mehaničkih svojstava, naročito čvrstoće na pritisak (Wardrop 1971; Kohler i Spatz 2002; Gindl i Teischinger 2002; Gindl et al. 2002). Jones (2001) je prikazao da lignin pored toga što utiče na tvrdoću i čvrstoću on utiče i na promenu savojnih svojstava. Međutim, mala razlika u ligninu, utvrđena u ovom radu na osnovu NIR apsorbaneci, ukazuje da je njegov uticaj na ispitana savojna svojstva minimalan.

Isto tako, neutvrđena razlika na talasnim dužinama, čija apsorpcija NIR zraka potiče od ugljovodoničnih ili hidroksilnih grupa iz celuloza, pokazuju da bi mehanička svojstva, koja zavise od sadržaja ovog hemijskog jedinjenja, npr. čvrstoća na zatezanje, bila približno ista kod beljike i lažne srčevine.

Na osnovu prethodne analize možemo zaključiti da je lažna srčevina, ispitana u ovom radu, nastala, najverovatnije, kao rezultat procesa (pretpostavka je da je to najvećim delom proces oksidacije) koji su izazvali jedino drugačiju boju u odnosu na okolno drvo, ali ne i značajniju promenu hemijskog sastava i svojstava ovog dela bukovine. Međutim, sa druge strane, ova dva dela bukovog drveta se razlikuju analizirajući reakciju njihovih površina sa bliskim infracrvenim zračenjem i dobijenim vrednostima apsorpcije NIR zraka. Ova činjenica se posebno odnosi na radijalne površine bukovog drveta.

Kvantitativna razlika između pojedinih spektara se može uočiti jedino ako se analiziraju vrednosti utvrđenih apsorbaneci kod osnovnih spektara. U tom smislu se spektri sa poprečnih površina kod beljike i lažne srčevine uglavnom poklapaju duž celog spektralnog ranga (Slika 44), ali zato radijalne površine daju niže linije spektara koji su vidljivo odvojene od spektara snimljenih sa

poprečnih površina. Takođe je, između radijalnih spektara beljike i lažne srčevine vidljiva razlika, odnosno lažna srčevina ima liniju sa nešto većim vrednostima apsorpcije u odnosu na beljiku.

Razlike u vrednostima apsorbanca između poprečnih i radijalnih površina su uglavnom uočljive u celom opsegu talasnih dužina. Izuzetak je spektar snimljen sa radijalne površine lažne srčevine gde je iznad 7500 cm^{-1} osnovna linija više pomerenka ka većim vrednostima apsorpcije. Vrednosti apsorpcije u ovoj oblasti se poklapaju sa vrednostima dobijenim sa poprečnih površina pri čemu se objašnjenje za ovo može naći u različitoj boji utvrđenoj između radijalnih površina beljike i lažne srčevine. U prilog činjenici da postoji razlika između osnovnih spektara, idu i dobijeni statistički podacima o vrednostima utvrđene apsorpcije (Tabela 18). Prosečna vrednost apsorpcije sa poprečne površine beljike iznosi 0,261 (SD=0,225), a sa radijalne 0,158 (0,193). Kod radijalne površine lažne srčevine izmerena je prosečna apsorpcija od 0,222 (0,206), a kod poprečne površine od 0,264 (0,235). Najveće vrednosti su zabeležene kod poprečnih površina oba dela drveta, a najmanja kod radijalne površine beljike.

Tabela 18. Prosečne vrednosti apsorpcije NIR spektara kod netretiranog bukovog drveta

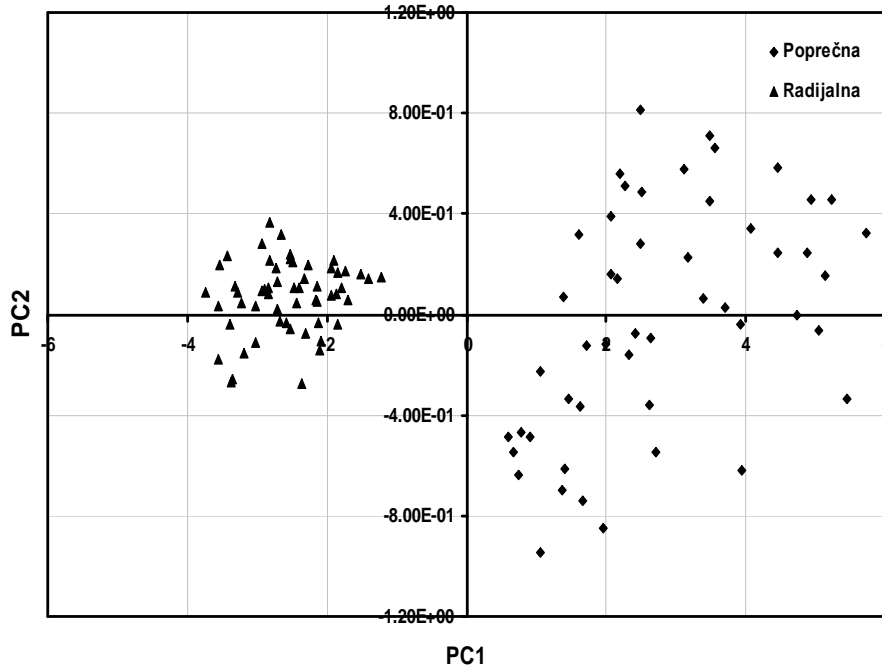
Statistički pokazatelji	Beljika		Lažna srčevina	
	Poprečna	Radijalna	Poprečna	Radijalna
x	0,261	0,158	0,264	0,222
SD	0,225	0,193	0,235	0,206
Min	0,066	0,029	0,071	0,083
Max	0,914	0,804	0,970	0,904

Vrednosti apsorpcije, kod poprečnih površina, su približno iste, dok je kod radijalne površine zabeležena značajno veća vrednost kod lažne srčevine. Prema prikazanim rezultatima apsorpcija i kod beljike i kod lažne srčevine ima izuzetno veliku varijabilnost (preko 80 %) pri čemu je najveći koeficijent

varijacije zabeležen kod radijalne površine beljike. Rezultati t-testa pokazuju da između vrednosti apsorbanaci, utvrđenih sa poprečne i radijalne površine bukovog drveta, postoji značajna razlika i kod beljike ($t=14,76$ $p<0,05$) i kod lažne srčevine ($t=6,16$ $p<0,05$). Između beljike i lažne srčevine nije utvrđena razlika između apsorbanaci sa poprečne površine, dok je kod radijalne zabeležena značajna razlike između ove dve površine ($t=-10,34$ $p<0,05$).

Postojanje razlika u NIR spektrima sa poprečne i radijalne površine bukovine se može sagledati kroz njenu građu i boju. Funkciju sprovođenja vode od korena do stabla obavljaju traheje koje čine člankaste elemente spojene u cevi različite širine i dužine. Na poprečnom preseku su ovi elementi vidljivi u obluku kruga, elipse ili višougona, a po dužini se sastoje iz od članaka koji kod bukve mogu dostići dužinu i do 10 m (Wagenfür 1988). Upravo ovakav mikroskopski izgled traheja može doprineti da NIR zraci, prilikom kontakta sa poprečnom površinom drveta, najvećim delom prodiru duboko u lumene traheja, koje su inače ispunjene vazduhom u prosušenom stanju vlažnosti, što za posledicu ima veoma malu refleksiju zraka. Sa druge strane, kod radijalne površine NIR zraci ne prodiru duboko u masu drveta pri čemu je refleksija značajno veća kako zbog manje poroznosti tako i zbog toga što zraci padaju direktno na tangencijalne zidove traheja.

Isto tako, jedan od razloga dobijene veće vrednosti apsorpcije sa radijalne površine lažne srčevine može biti i njena nehomogenija i tamnija boja u odnosu na beljiku. Ukoliko je površina drveta svetlija apsorpcija NIR zraka je manja (Tsuchikawa et al. 2004). Radijalna površina beljike ima najsvetliju boju, a samim tim i najmanje apsorbuje NIR zrake, dok je poprečna površina lažne srčevine najtamnija sa najvećom apsorpcijom. Takođe, kao što je pokazano u poglavlju 6.1.4 ovog rada, razlika u boji (ΔE) između poprečnih površina beljike i lažne srčevine je manja (6,93) od razlike određene između radijalnih površina (11,16).

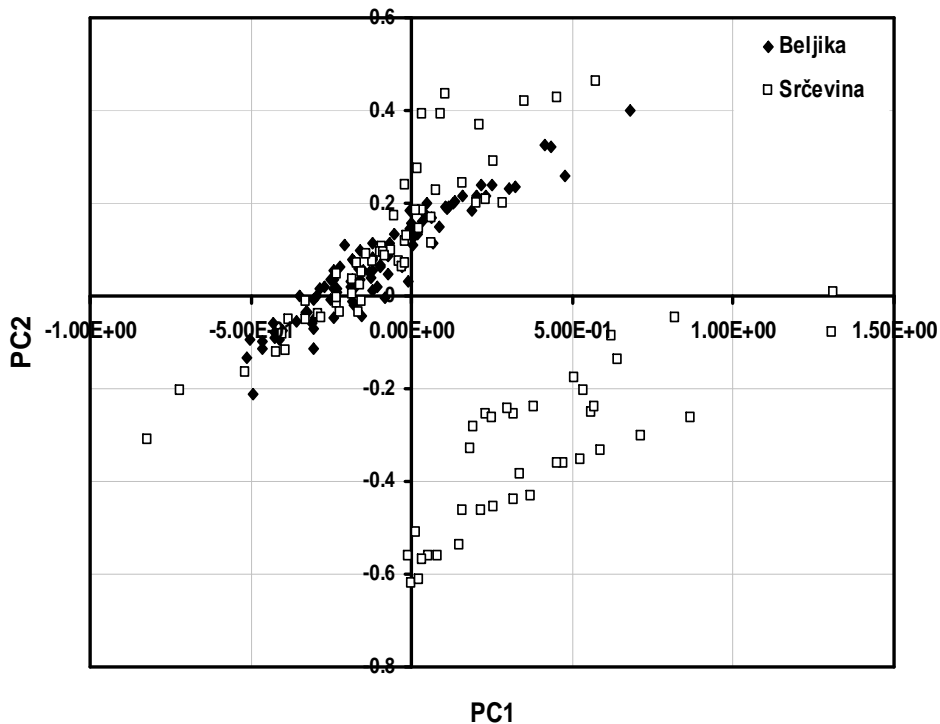


Slika 46. PCA dijamogram koji pokazuje raspored NIR spektara snimljenih sa poprečne i radijalne površine bukovog drveta iz predela beljike

Da bi razlike između površina bile jasnije izvršena je analiza glavne komponente (PCA) za NIR spektre snimljene sa poprečne i radijalne površine beljike i lažne srčevine. Analiza glavne komponente pokazuje da je razlika između površina istog drveta veća nego ona koja je ustanovljena između istih površina sa različitih delova bukovog drveta. Ova konstatacija se naročito odnosi na NIR spektre snimljene sa poprečne površine. U tom smislu su se i kod beljike (Slika 46) i kod lažne srčevine jasno izdvojila dva klastera kao posledica različitih svojstava, a samim tim i različitih spektralnih karakteristika ispitivanih površina.

Ako na isti način pristupimo analizi razlika između beljike i lažne srčevine, rezultati pokazuju da ne postoje dve odvojene grupe podataka, ukoliko su spektri snimljeni sa poprečne, ali su oni jasno izdvojeni ukoliko su snimljeni sa radijalne površine (Slika 47). Međutim prema prikazanom, izdvojeni klasteri nisu sa jasnim poreklom spektara, jer se u jednoj grupi nalaze isključivo spektri

snimljeni sa radijalne površine lažne srčevine, dok se u drugoj, pored lažne srčevine nalaze i spektri snimljeni sa radijalne površine beljike.



Slika 47. PCA dijagram koji pokazuje raspored NIR osnovnih spektara snimljenih sa radijalne površine bukovog drveta

Ovaj rezultat nas navodi na zaključak da je određen broj analiziranih uzoraka lažne srčevine sličan beljici. To su uzorci koji su udaljeniji od centra i koji se nalaze u graničnoj zoni tj. bliže zoni beljike i koji se po boji i strukturi ne razlikuju puno od ovog dela drveta. Sa druge strane, najveći broj analiziranih uzoraka lažne srčevine je imao slične karakteristike i jasno je izdvojen u posebnu grupu. Svi ti uzorci su poreklom iz dela drveta koji je bliži centru i koji se značajno razlikuje od beljike kako po boji tako i po svojstvima svoje površine.

6.4. Primena NIR spektara u predviđanju svojstava netretiranog bukovog drveta

Rezultati statističke kalibracije i predviđanja za svojstva bukovine iz predela beljike i lažne srčevine, a na osnovu NIR spektara snimljenih sa poprečne i radijalne površine netretiranog bukovog drveta su prikazani u Tabelama 19. i 20.

Predviđanjem gustine u prosušenom stanju vlažnosti kod beljike je dobijen koeficijent determinacije (R^2) od 0,80 pri korišćenju spektara sa poprečne površine, odnosno 0,74 kod NIR spektara snimljenih sa radijalne površine bukovog drveta. U prilog prednosti poprečne površine pokazuju i podaci o vrednostima RPD-a koja je, takođe, veća od vrednosti dobijene kod radijalne površine (2,32>2,05).

Kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti zabeležena je najveća vrednost R^2 tj. RPD-a od 0,84 i 2,78, isto tako, sa poprečne površine beljike (Slika 48). Kod radijalne površine ove vrednosti su nešto manje, ali su i dalje veoma visoke i iznose 0,80 (R^2) odnosno 2,33 (RPD).

Kod lažne srčevine vrednosti R^2 i RPD-a su manje u odnosu na beljiku, a samim tim su greške kalibracije (SEC i/ili SECV) odnosno predviđanja (SEP) veće. Kod ovog dela bukovog drveta se prednost daje radijalnoj površini koja pokazuje bolje statističke pokazatelje.

Zabeleženi rezultati prikazuju da su kod korišćenja NIR spektara, za predviđanje gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti, dobijeni bolji rezultati u odnosu na gustinu u prosušenom stanju, kako kod beljike tako i kod lažne srčevine. Nešto približnije rezultate prikazuju jedino modeli izrađeni sa

radijalne površine lažne srčevine. Sa druge strane, kod obe gustine značajno bolji rezultati su postignuti kod beljike.

Tabela 19. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa poprečne površine netretiranog drveta

Deo drveta	Kalibracija							Predviđanje				
	N_c	Spekt. tretman	Lv	O I	SEC	SECV	R_c^2	N_p	O I	SEP	R_p^2	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	60	2st	5	0	0,018	0,020	0,85	24	0	0,019	0,80	2,32
Lažna srčevina	60	1st	4	5	0,022	0,025	0,64	24	1	0,028	0,63	1,64
Ukupno	120	osn. spekta	8	1	0,031	0,033	0,51	48	0	0,032	0,52	1,50
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	60	2st	5	0	0,015	0,016	0,89	24	0	0,018	0,84	2,78
Lažna srčevina	58	msc+1st+norm.	5	3	0,028	0,031	0,70	24	2	0,021	0,65	1,81
Ukupno	118	1st	5	3	0,025	0,026	0,61	48	0	0,025	0,65	1,76
E_s (N/mm ²)												
Beljika	60	1st+snv	6	0	682	779	0,82	24	3	690,4	0,71	1,87
Lažna srčevina	56	1st	6	0	758	885	0,77	24	2	801	0,69	1,66
Ukupno	116	norm.	8	5	846	932	0,64	48	4	862	0,66	1,72
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	60	2st	5	1	5,6	6,41	0,88	24	4	6,97	0,70	1,84
Lažna srčevina	57	1st	3	5	11,4	12,4	0,63	24	2	10,4	0,50	1,40
Ukupno	117	1st	4	6	11,7	12,3	0,50	48	3	8,3	0,62	1,63

ρ_p (g/cm³) – gustina u prosušenom stanju vlažnosti, ρ_0 (g/cm³) – gustina u apsolutno suvom stanju vlažnosti, E_s (N/mm²) – modul elastičnosti pri savijanju, σ_s (N/mm²) – čvrstoća pri sasavijanju, N_c - broj uzoraka za kalibraciju, Lv – broj latentnih varijabli, OI – broj outlier-a, SEC – standardna greška kalibracije, SECV – standardna greška unakrsne validacije, R_c^2 – koeficijent determinacije kalibracije, N_p - broj uzoraka za predviđanje, SEP – standardna greška predviđanja, R_p^2 – koeficijent determinacije predviđanja, RPD_p – efikasnost modela.

Kod procene istraživanih gustina, svi kalibracioni modeli imaju bolje statističke parametre od modela za predviđanje, jedino je kod gustine u prosušenom

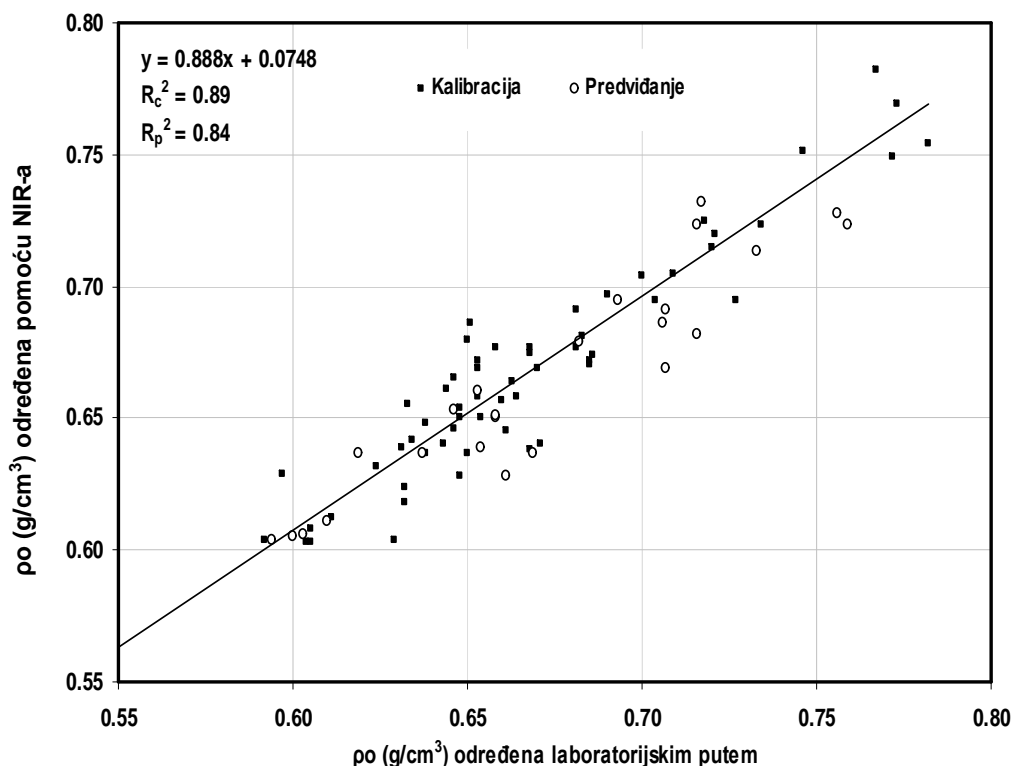
stanju vlažnosti lažne srčevine zabeleženo suprotno i to kod spektara snimljenih sa radialne površine.

Tabela 20. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa radialne površine netretiranog drveta

Deo drveta	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spektralni tretman	L v	O l	SEC	SEC V	R _c ²	N _p	O l	SEP	R _p ²	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	60	2st+snv	4	0	0,022	0,024	0,81	24	4	0,022	0,74	2,05
Lažna srčevina	61	msc	3	7	0,027	0,029	0,63	24	1	0,022	0,68	2,00
Ukupno	121	1st	7	2	0,025	0,027	0,73	48	0	0,022	0,77	2,09
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	58	1st+snv	5	0	0,018	0,019	0,88	24	3	0,018	0,80	2,33
Lažna srčevina	58	1st+snv	4	0	0,023	0,025	0,76	24	2	0,023	0,66	2,00
Ukupno	116	1st	6	0	0,024	0,026	0,76	48	2	0,021	0,74	1,95
E_s (N/mm ²)												
Beljika	60	msc+1st+norm	3	3	977	1045	0,65	24	0	798	0,73	1,91
Lažna srčevina	60	1st	5	0	750	812	0,74	24	3	723	0,66	1,81
Ukupno	120	2st+snv	3	4	926	957	0,62	48	4	814	0,63	1,63
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	60	2st	3	2	8,7	9,6	0,71	24	3	9,1	0,61	1,65
Lažna srčevina	60	2st	1	6	14,4	14,8	0,46	24	0	13,0	0,43	1,32
Ukupno	120	msc+1st	4	4	11,9	12,5	0,50	48	0	8,5	0,54	1,52

Vrednosti statističkih pokazatelja se uglavnom nalaze u granicama literaturnih podataka o primeni NIR-a kod drveta. Nešto bolji rezultati, prikazani kod nekih četinarskih vrsta (Gindl et al. 2001; Kelley et al. 2004; Schimleck et al. 2005; Acuna i Murphy 2006), su očekivani s obzirom na njihovu homogeniju građu, tj. ravnomernije prstenove prirasta, manje prisutnih grešaka i ujednačeniju boju. Međutim, ove činjenice ne moraju uvek biti od presudnog značaja što dokazuju i rezultati dobijeni u ovom radu kod lažne srčevine. Iako se radi o drvetu kod

koga je moguće očekivati veću prisutnost grešaka i nehomogeniju građu, u ovom istraživanju su, kod procene nekih njegovih svojstava, dobijeni bolji statistički pokazatelji nego kod primene NIR spektroskopa kod nekih četinarskih vrsta.



Slika 48. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti kod netretirane beljike bukovog drveta (spektri su snimljeni na poprečnoj površini).

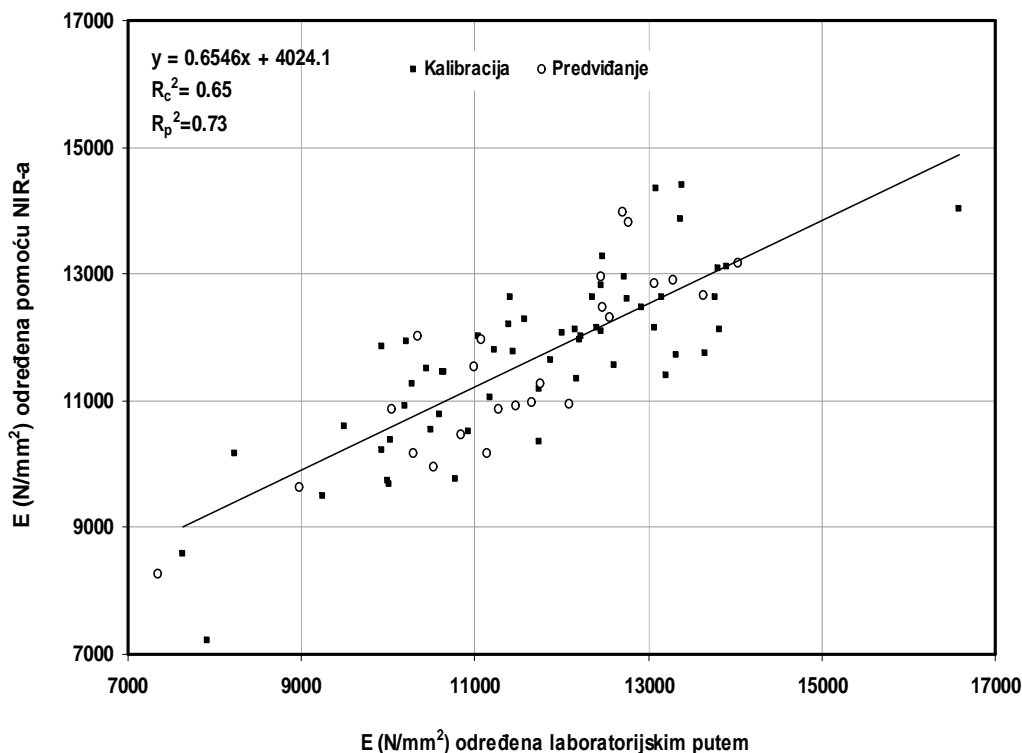
Predviđanjem gustine bukovog drveta iz predela beljike dobijene vrednosti statističkih pokazatelja se uglavnom podudaraju sa do sada objavljenim, dok su kod lažne srčevine dobijene nešto niže vrednosti. Tako su koeficijenti determinacije slični onima do kojih su došli Hein et al. (2009) kod predviđanja nominalne gustine eukaliptusa (*Eucaliptusa uropholly* i *Eucaliptus grandis*). Autori su prikazali vrednosti R^2 od 0,77 do 0,86, ali su zato vrednosti SEP-a veći, a RPD-a manji od onih dobijenih u ovom radu. Kod primene NIR spektroskopa u predviđanju svojstava netretiranog bukovog drveta objavljeno je vrlo malo rezultata. Do ovog ispitivanja izdvojilo se istraživanje Bächle et al.

(2010). Korišćenjem NIR spektara sa radijalne površine bukovine autori su kod predviđanja gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti prikazali R^2 od 0,71, SEP od 0,030 g/cm³, a RPD od 1,88. Ove vrednosti su manje od vrednosti utvrđenih u ovom radu gde za beljiku R^2 iznosi 0,80 SEP – 0,018, a RPD 2,33. Isto tako, dobijeni statistički rezultati u ovom istraživanju su slični onima koje su objavili Via et al. (2003) kod dugogličavog bora, Schimleck et al. (2003) i Schimleck et al. (2005) kod teda bora, Acuna i Murphy (2006) kod duglazije, Defo et al. (2007) kod hrasta lužnjaka, ali su značajno bolji od rezultata koje je prikazao Thygesen (1994) za smrču i Schimleck et al. (1999) za drvo eukaliptusa.

S obzirom na preliminarne rezultate o primeni NIR-a kod procene svojstava bukove lažne srčevine vrlo ih je teško uporediti sa literaturnim podacima. Zabeleženi statistički pokazatelji su uglavnom lošiji u odnosu na beljiku, ali su zato bolji od onih koje pokazuju Schimleck et al. (2005) za juvenilno drvo teda bora, koje je, kao i lažna srčevina, iz središnjeg dela stabla. Schimleck et al. (2005), isto tako, pokazuju da se u zavisnosti od vrste mašinske obrade uzoraka (neobrađen, grubo obrađen i brušen), R^2 kreće od 0,34 do 0,61 a SEP od 0,020 do 0,030. U ovom radu se R^2 za lažnu srčevinu kod procene gustine nalazi u intervalu od 0,66 do 0,68 a SEP od od 0,022 do 0,023.

Prema RPD i R^2 vrednostima, primena NIR-a u predviđanju savojnih svojstava je manje efikasna od njene primene kod gustine bukovog drveta. Prema istim kriterijumima, određivanje vrednosti čvrstoće na savijanje, pomoću NIR spektara, je manje efikasno od procene modula elastičnosti kod oba dela bukovog drveta. Modul elastičnosti se može bolje odrediti korišćenjem spektara sa radijalne površine, dok čvrstoća na savijanje korišćenjem spektara snimljenih sa poprečne površine bukovine. U prilog tome govore i podaci da je za modul elastičnosti najveća vrednost koeficijenta determinacije utvrđena kod spektara snimljenih sa radijalne površine beljike ($R^2=0,73$ Slika 49), a kod

čvrstoće na savijanje kod spektara sa poprečne površine takođe kod beljike ($R^2=0,70$).



Slika 49. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti modula elastičnosti netretirane beljike bukovog drveta (spektri su snimljeni na radijalnoj površini).

I kod savojnih svojstava beljika ima malu prednost, ali se na osnovu granice od 1,5 ne može zanemariti ni drvo lažne srčevine. Ipak je najmanja vrednost RPD-a (1,40 i 1,32) odnosno koeficijentata determinacije (0,50 i 0,43) upravo zabeležena kod primene NIR-a u predviđanju čvrstoće na savijanje drveta iz predela lažne srčevine. Prema statističkim parametrima navedenim za savojna svojstava, svi kalibracioni modeli su bili bolji od validacionih osim kod modela utvrđenih za procenu modula elastičnosti beljike pomoću spektara sa radijalne površine, gde su bolji pokazatelji zabeleženi kod validacionog modela.

Do sada publikovani podaci o primeni NIR-a kod savojnih svojstava pokazuju veoma različite rezultate. Gindl et al. (2001) su koristeći PLS analizu ispitali

korelacionu zavisnost između vrednosti savojnih svojstava određenih pomoću NIR-a, snimljenog sa radijalne površine drveta ariša i izmerenih laboratorijskim putem. Autori su došli do rezultata da koeficijent korelacije kod kalibracionog modela za modul elastičnosti iznosi 0,979 a za čvrstoću na savijanje 0,963 što su značajno veće od vrednosti dobijenih u ovom radu. Kludt (2003) je koristeći PLS-2 (veći broj x i y varijabli) regresionu analizu izvršio predikciju mehaničkih svojstva kod tri četinarske vrste drveta (duglazije, gorostasne jele i usukanog bora) pomoću NIR-a. Kludt je dobio veće vrednosti koeficijenata determinacije od prikazanih u ovom radu. Autor je zabeležio da koeficijent determinacije za modul elastičnost iznosi 0,81 a za čvrstoću na savijanje od 0,76.

Yu et al. (2009) su istraživali primenu bliskog infracrvenog zračenja u predviđanju mehaničkih svojstava kineske kuningamije (*Chinese fir*). Autori su došli do rezultata da se čvrstoća na savijanje može bolje predvideti, pomoću NIR-a, od modula elastičnosti što je suprotno rezultatima dobijenim u ovom radu za bukovinu. Utvrđene vrednosti RPD-a za elastičnost u ovom radu su veće od onih koje navode Yu et al. (2009) i koje se nalaze u intervalu od 1,51 do 1,61, dok su vrednosti za čvrstoću na savijanje manje od vrednosti RPD-a utvrđenih kod ove kineske vrste koje iznose od 1,67 do 1,90.

Schimleck et al. (2005) su ispitivali primenu NIR-a kod utvrđivanja savojnih svojstava juvenilnog i zrelog drveta teda bora. U ovom radu su dobijene veće vrednosti koeficijenata determinacije od onih koje su naveli Schimleck et al. od 0,45 za čvrstoću na savijanje i 0,44 za modul elastičnosti, dok je za juvenilno drvo ta vrednost bila značajno manja i iznosila za čvrstoću na savijanje 0,13, a za modul elastičnosti 0,21.

Andrade et al. (2010) su snimljene NIR spektre u oblasti od 800 do 1500 nm koristili za predviđanje mehaničkih svojstava drveta eukaliptusa. Oni su kod

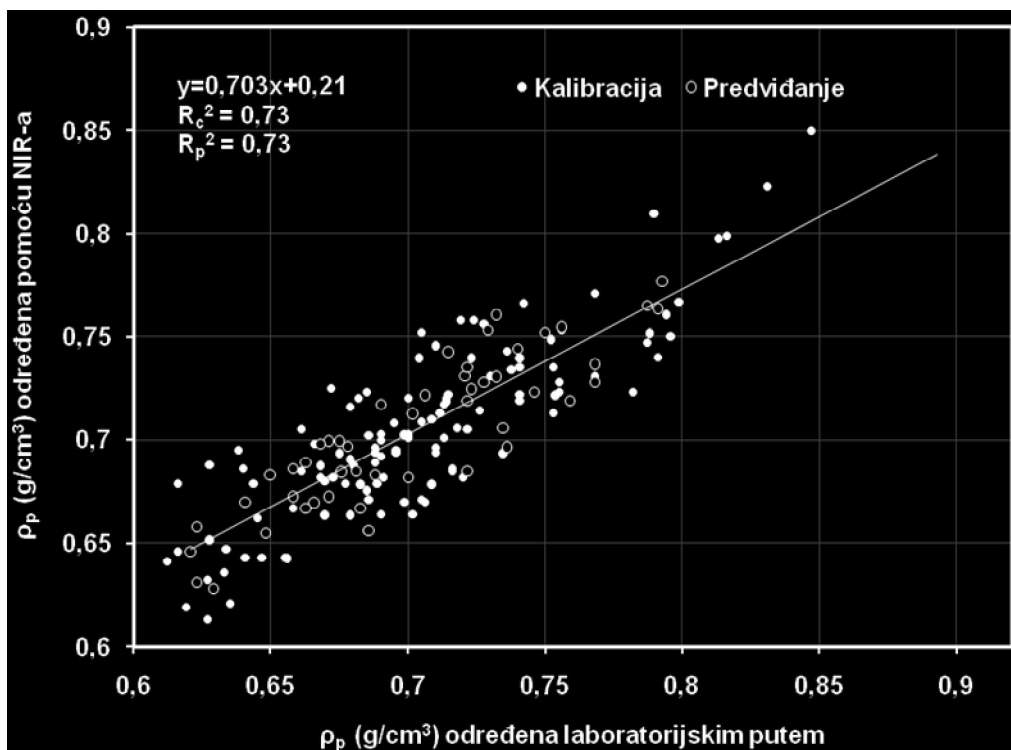
kalibracionog skupa dobili vrednosti koeficijenta korelacije sa poprečne površine od 0,77 za predviđanje modula elastičnosti pomoću NIR spektara sa poprečne površine odnosno 0,65 za čvrstoću na savijanje. Kod korišćenja spektara sa radijalne površine te vrednosti su nešto manje i iznose 0,71 za elastičnost odnosno 0,44 za čvrstoću na savijanje. Prikazani koeficijenti korelacije su značajno manji od istih dobijenih u ovom radu.

Kod predviđanja savojnih svojstava bukovine pomoću NIR spektara takođe snimljenih sa radijalne površine, Bächle et al. (2010) su dobili značajno slabije rezultate od rezultat prikazanih u ovom radu. Za modul elastičnosti R^2 je iznosio 0,36 a za čvrstoću na savijanje 0,16.

Rezultati statističkih parametara, dobijenih kod predviđanja svojstava grupe uzoraka (beljika + lažna srčevina), se uglavnom nalaze između rezultata prikazanih kod beljike i lažne srčevine. Kod poprečne površine, vrednost RPD-a za gustinu u prosušenom stanju vlažnosti iznosio 1,50 a kod gustine u apsolutno suvom stanju 1,76. Prema zabeleženoj vrednosti RPD-a spektri snimljeni sa radijalne površine pokazuju veću prednost pri čemu kod gustine u prosušenom stanju RPD iznosi 2,09 (Slika 50), a kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti 1,95.

Što se tiče savojnih svojstava, dobijeni modeli su, prema R^2 , RPD-u i SEC (SEP), značajno lošiji. Kod čvrstoće na savijanje, RPD kod spektara sa poprečne površine iznosi 1,63 a kod radijalne 1,52. Veće vrednosti RPD-a su dobijene kod određivanja modula elastičnosti koji su iznosili 1,72 i 1,63, za poprečnu odnosno radijalnu površinu. Rezultati kod ove grupe uzoraka su, za sva ispitivana svojstva, lošiji od beljike, ali su u nekim slučajevima bolji od lažne srčevine. U toj činjenici se može naći i prednost ovih uzoraka u cilju određivanja onih svojstava kod kojih su modeli zasnovani na uzorcima lažne srčevine lošiji (npr. kod određivanja modula elastičnosti i čvrstoće na savijanje

korišćenjem spektara sa poprečne površine i kod određivanja gustine u prosušenom stanju vlažnosti i čvrstoće na savijanje pomoću spektara snimljenih sa radijalne površine bukovog drveta).



Slika 50. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti gustine u prosušenom stanju vlažnosti netretiranog bukovog drveta-beljika+lažna srčevina (spektri su snimljeni sa radijalne površine).

Između poprečne i radijalne površine ne postoji razlika u kvalitetu izrađenih modela. Ova činjenica je konstatovana na osnovu vrednosti RPD-a pri čemu prosečna vrednost, za sva istraživana svojstva, kod poprečne površine iznosi 1,83 a kod radijalne 1,86. Da su ove dve vrednosti veoma bliske pokazuje i rezultat t-testa ($t=-0,202$, $p=0,841$), ali se na osnovu manjeg broja korišćenih latentnih varijabli odnosno faktora, mala prednost može dati radijalnoj površini kod koje je prosečno korišćeno 4, a kod poprečne 5,16 varijabli. U prilog ovoj analizi treba dodati i to da između ovih vrednosti postoji razlika, ali je ona na samoj granici značajnosti ($t=-2,11$ $p=0,046$). Navedeni rezultati se slažu sa rezultatima do kojih su došli Defo et al. (2007). Autori su u

predviđanju vlažnosti i gustine hrasta, takođe, došli do rezultata da između poprečne i radijalne površine nema razlike, ali da se tangencijalna površina značajno razlikuje. Rezultati drugih autora pokazuju da ne postoji jasno pravilo koja je površina korisnija za snimanje NIR spektara. Fujimoto et al. (2008) pokazuju da između radijalne i tangencijalne površine postoji značajna razlika, kod određivanja mehaničkih svojstava ariša, ali da ipak malu prednost treba dati radijalnoj zbog manjeg broja korišćenih latentnih varijabli. Istraživanja Kokutse et al. (2010) pokazuju prednost poprečne površine u odnosu na radijalnu u određivanju utezanja i tačke zasićenosti vlakanaca. Hein et al. (2009) navodi da izraženi sržni zraci na radijalnoj površini mogu značajno uticati na kvalitet kalibracionih modela u predviđanju mehaničkih svojstava. Na osnovu ove činjenice Andrade et al. (2010) su koristili i prosečne spektre sa sve tri anatomske površine i dobili značajno bolji model kod čvrstoće na pritisak, ali zato nije bilo značajnog poboljšanja u proceni savojnih svojstava drveta eukaliptusa.

Prikazani rezultati pokazuju da ne postoji jasno pravilo o tome koja je površina bolja u korišćenju NIR spektara, ali pri ovoj analizi prvo treba imati na umu odnos prečnika NIR snopa i dimenzije uzoraka. Hein et al. (2009) navode da greške u merenju i nastajanje dodatnih šumova mogu proizvesti nedovoljno velike površine za snimanje. Pored toga, pravilna priprema površine i pravilno laboratorijsko određivanje svojstava kao i način snimanja, korišćena rezolucija snimljenih spektara (broj skenova i broj spektara) i primena osnovnih (neobrađenih) ili matematički obrađenih spektara, mogu imati velikog uticaja na kvalitet izrađenih kalibracionih modela.

Tsuchikawa et al. (1996) su došli do rezultata da će, ukoliko se poveća usukanost i hrapavost površine, apsorpcija NIR zračenja biti manja. Pasquini (2003) navodi da kod merenja difuzne refleksije, NIR tehnika može predstavljati problem zbog disperzije svetlosti ili zbog razlike u debljini

uzoraka. Siesler et al. (2002) sugerišu da je od izuzetnog značaja da se koriste tehnike, koje će pomoći da se smanji i eliminiše efekat nepoželjnih faktora na spektre, a da ipak spektroskopske informacije ostanu nepromenjene.

Bitna činjenica, koja je utvrđena u analiziranim radovima, jeste i to da su se kod izgradnje kalibracionih modela, za procenu gustine i savojnih svojstava, uglavnom koristili matematički obrađeni spektri. U tome su prednjačila dva tretmana: prvi (1st) i drugi (2st) izvod funkcije. Do sada se istaklo nekoliko radova koji su prikazali prednost matematičke obrade spektara u odnosu na primenu neobrađenih tj. osnovnih spektara. Thumm i Meder (2001) su prikazali prednost spektara obrađenih u drugom izvodu (2st) u odnosu na spektre u prvom izvodu (1st) u predviđanju savojnih svojstava kalifornijskog bora. Isti autori su naveli da su 1st i osnovni spektri prikazali slične rezultate. Sličnost između 1st i osnovnih spektara je prikazao i Kludt (2003). Hein et al. (2009) su pokazali, kod predviđanja nominalne gustine eukaliptusa, da se veće vrednosti R^2 i manje greške SECV i SEP dobijaju korišćenjem matematičkih tretmana spektara kao što su 1st i 2st. Slične rezultate su dobili Jones et al. (2005). Oni su, isto tako, prikazali rezultate predviđanja nominalne gustine i istraživanjem 120 uzorka dobili da se primenom matematičkih spektralnih tretmana greška predviđanja (SEP) smanjila sa 0,055 na 0,0458 g/cm³, a RPD povećala sa 1,89 na 2,28.

Prednost obrađenih spektara je potvrđena i u ovom radu tj. da se bolji rezultati, u predviđanju gustine i savojnih svojstava, dobijaju korišćenjem matematičke obrade spektara. Utvrđena je značajna prednost primene 1st u odnosu na 2st spektre što se slaže sa rezultatima Kludt-a (2003), ali se razlikuje od rezultata Schimleck-a (2001) i Thumm i Meder-a (2001) koji pokazuju prednost 2st spektara. Osnovni NIR spektri su korišćeni kod određivanja gustine lažne srčevine u prosušenom stanju vlažnosti korišćenjem spektara sa radijalne površine i kod uzoraka (beljika+lažna srčevine) gde su osnovni spektri sa

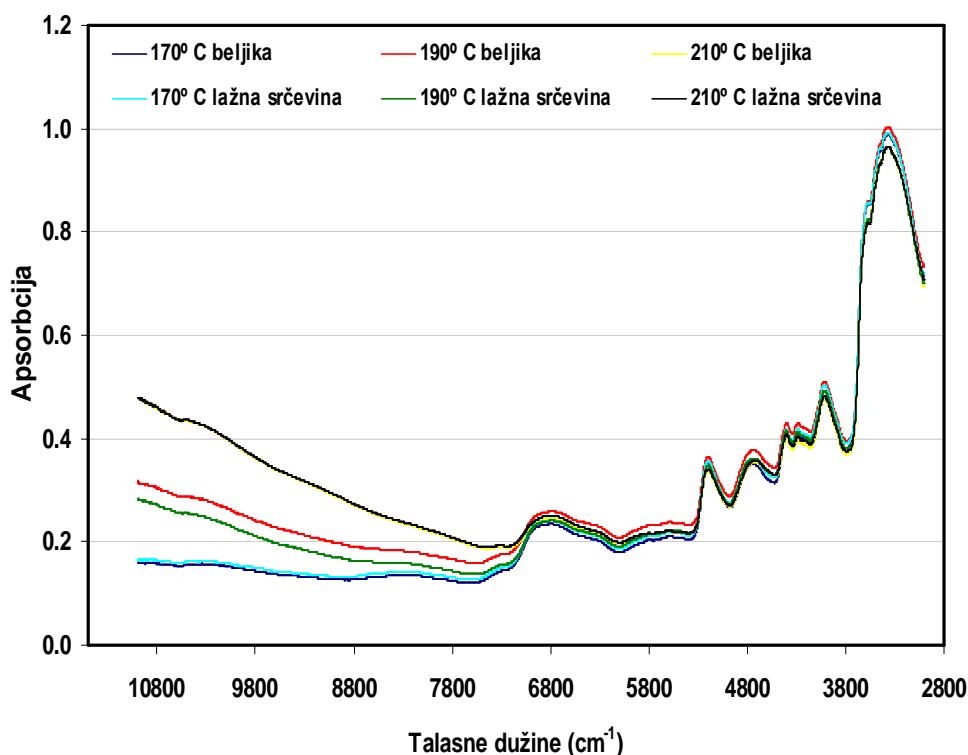
poprečne površine korišćeni u predviđanju gustine u prosušenom stanju vlažnosti.

Značajno bolji statistički pokazatelji primenjene PLS regresije u ovom radu u odnosu na one koje prikazuju Bächle et al. (2010), a koji su takođe ispitali bukovinu, mogli bi se pripisati i tome što je prilikom snimanja spektara korišćena veća rezolucija tj. veći broj skenova (100 skenova), a i veći broj snimljenih spektara sa radijalne površine (8 spektara). Isti broj skenova su koristili i Gindle et al. (2001). Bächle et al. (2010) su koristili rezoluciju od 32 skena i 8 cm^{-1} kao i prosek od 7 snimljenih spektara sa radijalne površine. U praktičnom smislu, veći broj skenova i snimljenih spektara sa jedne površine oduzimaju više vremena prilikom snimanja, ali su, kao što je prikazano, i rezultati značajno bolji. Međutim, jedni autori prednost daju upravo vremenu snimanja dok drugi smatraju da je ovo bitan faktor samo u onoj oblasti primene NIR-a gde su vrednosti RPD-a preko 3,5 što kod drveta uglavnom nije slučaj. Zaključak je da kod primene NIR spektroskopa u ispitivanju drveta prednost treba dati što boljoj i kvalitetnoj rezoluciji snimanja.

6.5. Primena NIR spektara u predviđanju hemijskih promena i klasifikaciji termički modifikovanog bukovog drveta

NIR spektri snimljeni sa površine termički modifikovanog drveta se razlikuju u odnosu na spektre snimljene sa površine netretirane bukovine. Tome su najviše doprinele pomerene linije spektara ka većim vrednostima apsorpcije i to u području ispod 7800 cm^{-1} i iznad 3300 cm^{-1} (Slike 51 i 52). Smanjenje vrednosti apsorbanca do 8300 cm^{-1} u drugom overtonskom regionu može biti posledica tamnije boje i nastanka hromofora kao rezultat hidrolitičkih reakcija (Fengel i Wegener 1989), ali i posledica degradacije ugljenih hidrata i reakcije deacetilovanja polioza (Bächle et al. 2010). U ovom području su karakteristične trake ugljovodoničnih veza iz lignina (8300 i 8800 cm^{-1}). U području talasnih

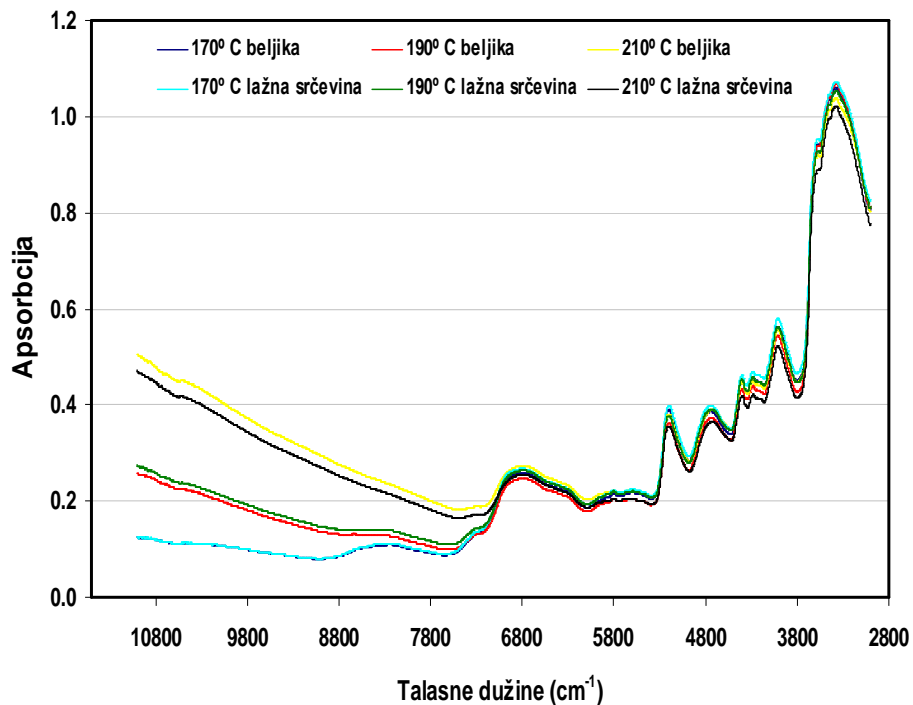
dužina između 7800 i 3300 cm^{-1} (Slika 53) imamo drugačiji odnos između spektara netretiranog i termički modifikovanog drveta. Naime, apsorbanca kod netretiranih spektara je veća u odnosu na termički tretirane i njihov redosled je takav da se sa povećanjem temperature vrednosti apsorbanca smanjuju.



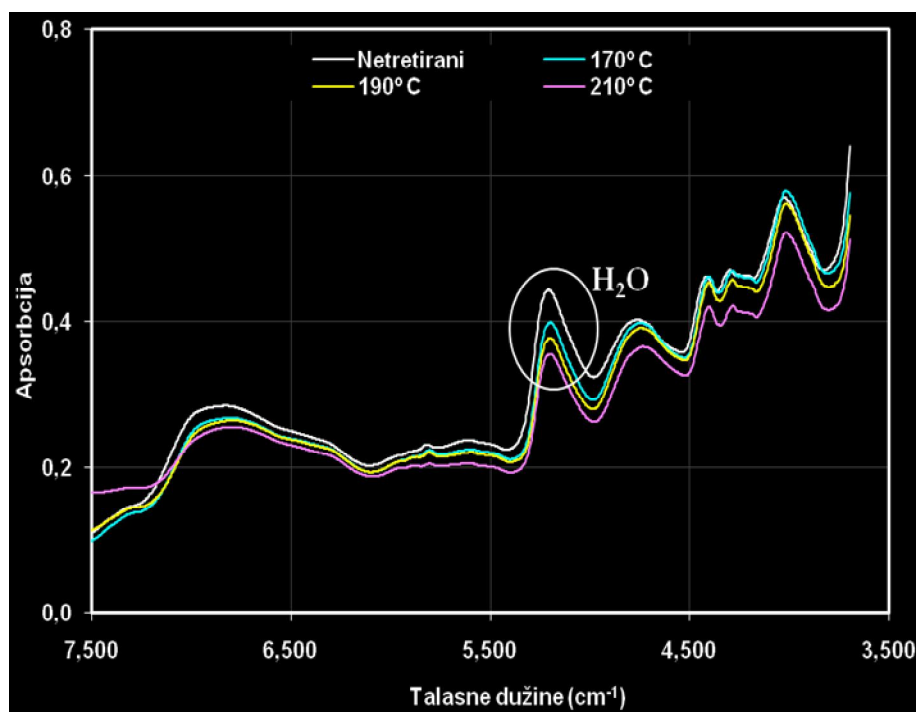
Slika 51. Prosečni NIR spektri snimljeni sa radijalne površine termički modifikovanog drveta bukve

Uzrok ovome se može naći u činjenici da dejstvom termičkog tretmana dolazi do gubitka najznačajnijih fizičkih svojstava drveta tj. mase i gustine. Isto tako, sadržaj vode se, kod termički tretiranog drveta, smanjuje u odnosu na netretirano i u NIR spektru se ova pojava može primetiti kroz smanjenje vrednosti apsorbanca na talasnoj dužini od 5150 cm^{-1} (Slika 53). Sve promene, koje su uočene na NIR spektru, su posledica dejstva visoke temperature na osnovne hemijske konstituente kod drveta: celulozu, hemiceluloze i lignin (Weilend i Guyonnet 2003; Sivonen et al. 2002; Tjeerdsma et al. 1998; Hakkou et al. 2005). U prilog ovim rezultatima pokazuju i zabeležene razlike u NIR

spektrima pre i posle tretmana pri čemu su se hemijske promene desile na istim talasnim dužinama kod oba dela bukovog drveta.

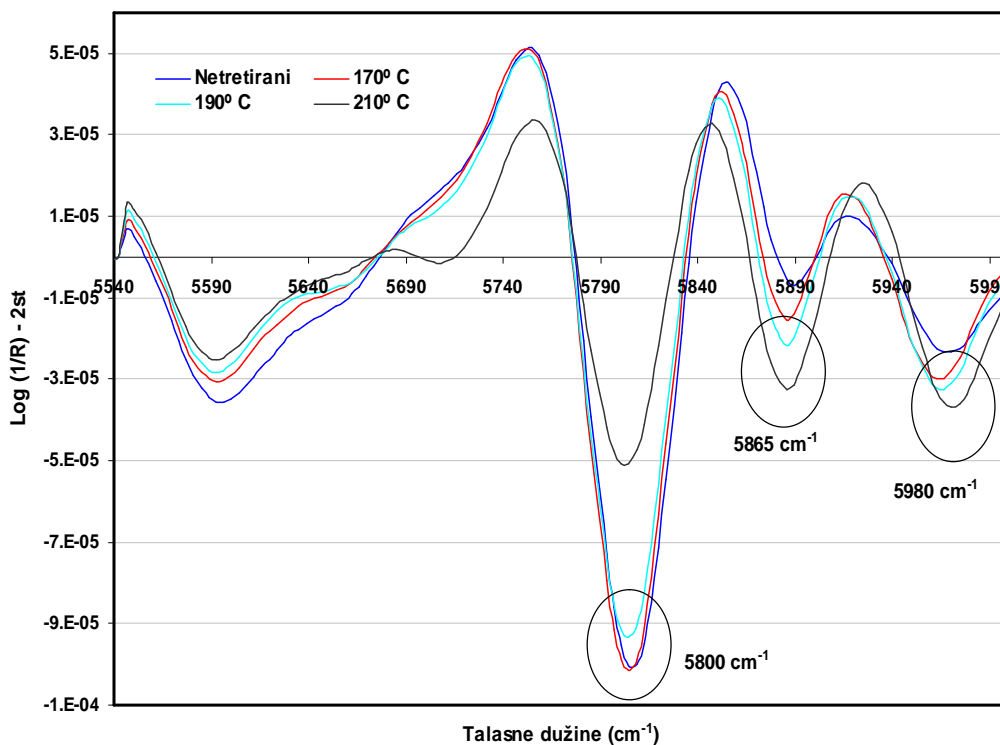


Slika 52. Prosečni NIR spektri snimljeni sa poprečne površine termički modifikovanog drveta bukve



Slika 53. NIR spektri kod term. mod. bukovog drveta u području od 7500 do 3500 cm^{-1}

Najveća hemijska promena je zabeležena na 5800 cm^{-1} (Slika 54) koja pokazuje da su hemiceluloze najmanje termički stabilni polimeri kod drveta o čemu su već pisali Bourgois i Guyonnet (1988), Fengel i Wegener (1989), Zaman et al. (2000) i Alén et al. (2002). Niska stabilnost ksilana (koji se sastoji od jedinica ksiloze i 4-O metilglukuronske kiseline) je verovatno posledica nedostatka njegove kristaličnosti, razgranate strukture i malog stepena polimerizacije. U ovom istraživanju se, prema dobijenim spektrima, najveći intenzitet degradacije ovog polimera se desio na temperaturi od 210° C . Ovaj rezultat se podudara sa dosadašnjom tvrdnjom da se značajna termička degradacija kod drveta pojavljuje iznad 200° C , ako se zagrevanja drveta izvodi u klimi vazduha sa vodenom parom (Fengel i Wegener 1989).



Slika 54. NIR spektri (2st, $7500\text{-}5500\text{ cm}^{-1}$) kod netretiranih i termički modifikovanih uzoraka bukova drveta

Degradacija hemiceluloza obuhvata reakcije deacetilovanja i depolimerizacije do oligo i monosaharida (Sundqvist 2004; Tjeerdsma i Militz 2005).

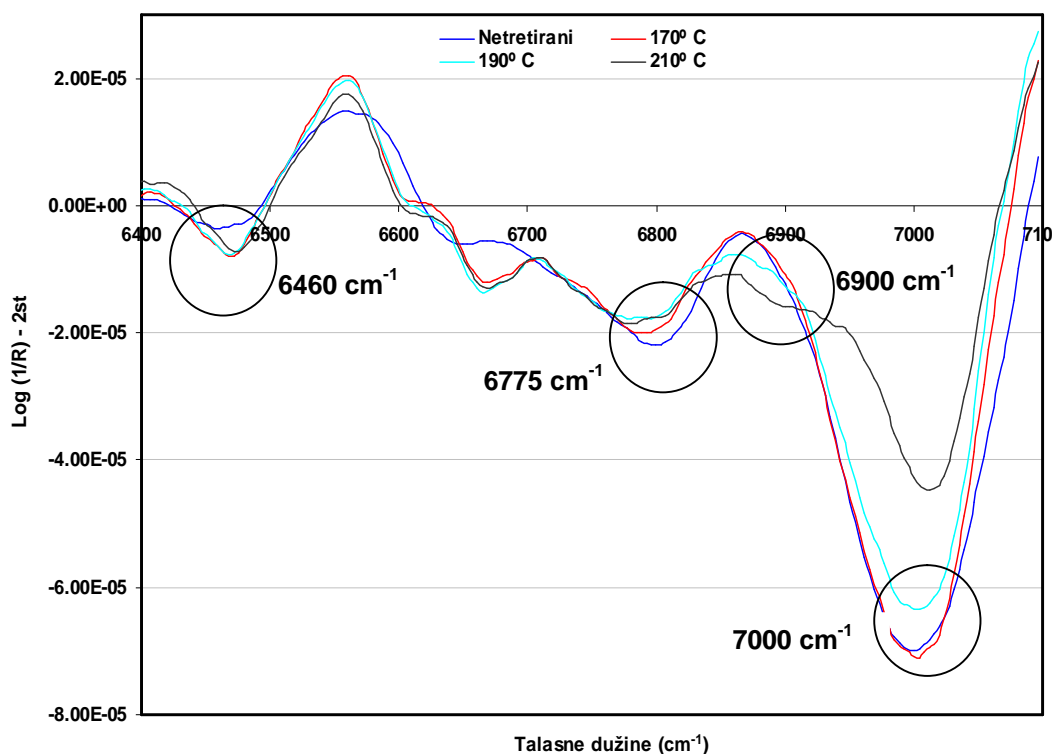
Monosaharidi dalje mogu biti razloženi u produkte kakvi su furfural ili 5-hidroksimetilfurfural, zavisno od toga da li su osnovne jedinice pentoze ili heksoze (Tjeerdsma et al. 1998; Weilend i Guyonnet 2003).

Pored hemijskih i strukturnih promena u ugljenim hidratima, termički tretman izaziva i poprečno povezivanje lanaca lignina. Ova reakcija za posledicu ima povećanje sadržaja lignina sa povećanjem temperature što dokazuju i NIR spektri u opsegu od 5700 do 6000 cm^{-1} gde je vidljivo povećanje trake na 5865, 5950 i 5980 cm^{-1} iz prvog overtorskog regiona, a koje potiče od vibracija uglovođoničnih (CH) veza u ligninu (Slika 54).

Lignin je aromatični polimer formiran od fenil propanskih jedinica povezanih zajedno uglavnom sa aril eterskim vezama (Esteves et al. 2008). U procesu pirolize lignin je stabilniji od hemiceluloza (Zaman et al. 2000). Sa povećanjem temperature ovo hidrofobno jedinjenje prvo omekšava (70–80°C), onda se formiraju radikali u reakciji depolimerizovanja (120-130°C) koji su prekombinovani u jedinjenja na temperaturi od 140 do 200°C koja verovatno imaju niži polaritet (Windeisen i Wegener 2008). U ovom procesu se higroskopnost lignina značajno smanjuje (Tjeerdsma et al. 1998). U toku depolimerizacije formiraju se fenolna jedinjenja koja mogu biti lako rastvorljiva u etanol-toluen ekstrakciji. Ovo može biti razlog za povećanje koncentracije ukupnog fenola sa povećanjem temperature, naročito kod bukovog drveta (Niemz et al. 2010).

Prema Estevesu i Pereiri (2009) Yildiz et al. navode da se povećanje lignina u toku termičkog tretmana može objasniti time da neki termički produkti degradacije ugljenih hidrata mogu biti zadržani u frakcijama lignina sa Klasonovom analizom. U prilog narušavanju strukture lignina pokazuje i spektralna traka na 6900 cm^{-1} (Slika 55) koja pokazuje da je usled dejstva temperature došlo do rascepa hidroksilnih (OH) grupa poreklom iz lignina.

Celuloza je značajno stabilniji polimer od hemiceluloza i njihova kristalna područja se veoma teško degradiraju dejstvom temperatura ispod 300° C (Kim et al. 2001). Međutim, na znatno nižim temperaturama dolazi do narušavanja amorfnih područja koja rezultiraju povećanjem kristaličnosti celuloze (Sivonen et al. 2002). Borrega (2011) navodi da su takve promene izraženije kada se tretman obavlja u klimi vlažnog vazduha, kao u ovom istraživanju. U ovom radu su pomenute pojave primećene kroz smanjenje vrednosti apsorbance i izgled spektralnih traka na 7000, 6775 i 6460 cm^{-1} (Slika 55).



Slika 55. NIR spektri (2 st 7100-6400 cm^{-1}) kod netretiranih i termički modifikovanih uzoraka bukovog drveta

Smanjenje apsorbance na 7000 cm^{-1} pokazuje da je došlo do značajnog narušavanja amorfnih područja celuloze kao posledica dejstva visoke temperature. U prilog tome pokazuju i spektralne trake na 6460 cm^{-1} koje ukazuju na povećanje kristalnih područja celuloze, ali i traka na 6775 cm^{-1} koja ukazuje na eventualno smanjenje polukristalnih područja celuloze. U prilog ovim rezultatima, da je dejstvo visoke temperature najviše doprinelo

narušavanju hemiceluloza i amorfnih područja celuloze, pokazuju i regresioni koeficijenti čiji su maksimumi upravo zabeleženi na 5800 i 7000 cm^{-1} .

Smanjenje broja dostupnih hidroksilnih grupa usled degradacije hemiceluloza i povećanja kristaličnosti celuloze može dovesti do poboljšanja dimenzionalne stabilnosti (Yildiz 2002; Esteves et al. 2007; Aydemir et al. 2011), veće otpornosti na napade gljiva (Dirol i Guyonnet 1993; Kamdem et al. 2002), većeg gubitka mase (Hill 2006; Kocafe et al. 2007; Esteves i Pereira 2009; Todorović et al. 2012), ali i smanjenja higroskopsnosti (Jämsä i Viitaniemi 2001; Wang i Cooper 2005; Esteves et al. 2007) i savojne čvrstoće (Winandy i Lebow 2001; Esteves et al. 2007; Windeisen et al. 2009; Niemz et al. 2010). U ovom radu su prethodni rezultati potvrđeni kroz značajno povećanje gubitka mase, smanjenje ravnotežne vlažnosti i gubitka zone elastičnosti i čvrstoće na savijanje.

Povećanjem temperature došlo je do značajnog smanjenja ravnotežne vlažnosti kod oba dela bukovog drveta. Razlika između netretirane beljike i lažne srčevine se prenela i na termički modifikovane uzorke tako da je lažna srčevina i dalje hidrofobnija od beljike. Pretpostavka je da ovoj pojavi doprinosi i utvrđena razlika u NIR spektrima zabeležena na 6900 cm^{-1} , a koja pokazuje da je kod termički modifikovane lažne srčevine došlo do veće degradacije hidroksilnih grupa, pri čemu ovaj deo drveta i dalje ostaje manje dostupan za molekule vode. Ovo je naročito izraženo kod uzoraka tretiranih na 210° C .

Promene dobijene u NIR spektrima pokazuju da sa povećanjem temperature raste sadržaj lignina i kod beljike i kod lažne srčevine. Povećanje lignina je utvrđeno i kod temperature na 210° C što se podudara sa činjenicom da se trend rasta ovog hemijskog jedinjenja zaustavlja na 230° C gde je zabeleženo značajno smanjenje ove komponente drveta (Brosse et al. 2010; Akyildiz et al. 2011). Povećanje učešća lignina, kod termički modifikovanog drveta, dovodi do veće hidrofobnosti, povećanja bočne tvrdoće na 180° C, ali i smanjenja iste na 230° C

(Akyildiz et al. 2011). Zaočekivati je da, prema prikazanim NIR spektrima u ovom radu, tvrdoća i čvrstoća na pritisak bukovog drveta ostanu nepromenjeni ili čak i uvećani u odnosu na netretirano drvo.

Kako nije zabeležena značajna razlika, na talasnim dužinama koji su u NIR spektru odgovorni za lignin, onda je pretpostavka da termički modifikovana beljika i lažna srčevina imaju sličan sadržaj ovog hemijskog jedinjenja, a samim tim i nepromenjena svojstva na koje lignin, kao hidrofoban, ima veliki uticaj.

U cilju utvrđivanja interakcije između površine termički modifikovane beljike i lažne srčevine i NIR zračenja, analizirani su, kao i kod netretiranog drveta, osnovni (neobrađeni) spektri snimljeni sa poprečnih i radijalnih površina posle tretmana. Dobijeni rezultati pokazuju da kod NIR spektara, snimljenih sa poprečne površine bukovine tretirane na 170° C, nije zabeleženo značajno povećanje u odnosu na istu površinu kod netretiranog drveta, ali jeste u odnosu na apsorpciju ustanovljenu na radijalnoj površini (Tabele 21, 22 i 23).

Ova promena se značajnije dogodila kod beljike. Kod radijalne površine beljike apsorbanca se povećala za 67 %, a kod lažne srčevine za 21 % u odnosu na netretirano drvo. Dalje povećanje temperature izaziva i značajnije povećanje apsorpcije. U odnosu na netretirano drvo, na temperaturi od 190° C se kod beljike apsorpcija povećala za 12 % kod spektara snimljenih sa poprečne površine, ali se zato kod radijalne povećala za približno dvostruku vrednost.

Tabela 21. Vrednost apsorpcije, sa osnovnim statističkim pokazateljima, utvrđena kod termički modifikovanog bukovog drveta na 170° C

Statistički pokazatelji	Beljika		Lažna srčevina	
	Poprečna	Radijalna	Poprečna	Radijalna
X	0,264	0,263	0,269	0,270
SD	0,244	0,209	0,249	0,208
Min	0,080	0,121	0,080	0,127
Max	1,061	0,988	1,072	0,992

Tabela 22. Vrednost apsorpcije, sa osnovnim statističkim pokazateljima, utvrđena kod termički modifikovanog bukovog drveta na 190° C

Statistički pokazatelji	Beljika		Lažna srčevina	
	Poprečna	Radijalna	Poprečna	Radijalna
X	0,285	0,312	0,297	0,289
SD	0,228	0,193	0,224	0,190
Min	0,099	0,159	0,109	0,137
Max	1,069	1,003	1,053	0,964

Tabela 23. Vrednost apsorpcije, sa osnovnim statističkim pokazateljima, utvrđena kod termički modifikovanog bukovog drveta na 210° C

Statistički pokazatelji	Beljika		Lažna srčevina	
	Poprečna	Radijalna	Poprečna	Radijalna
x	0,367	0,344	0,343	0,347
SD	0,200	0,177	0,197	0,176
Min	0,182	0,188	0,165	0,190
Max	1,039	0,966	1,022	0,966

Kod lažne srčevine povećanje apsorpcije kod poprečne površine je isto kao i kod beljike, dok je kod radijalne površine zabeleženo značajno manje povećanje u iznosu od 30 %. Termička modifikacija je na temperaturi od 210° C izazvala najveće vrednosti apsorpcije čije povećanje kod poprečne površine beljike iznosi 44 %, a kod lažne srčevine od 30 %. Kod radijalnih površina apsorpcija ustanovljena na 210° C je za 2,17 puta veća, a kod lažne srčevine za oko 1,56 u odnosu na zabeleženu vrednost na radijalnoj površini netretiranog drveta. Navedeni rezultati i njihova poređenja nam pokazuju da je, sa jedne strane, primenjena termička modifikacija izazvala veću promenu apsorpcije kod beljike, dok je sa druge strane, gledajući površine, to se desilo na radijalnoj površini i kod oba dela bukovog drveta.

Bolja apsorpcija NIR zračenja kod termički modifikovanog drveta se može pripisati činjenici da dobijena tamnija boja bolje apsorbuje elektromagnetne zrake iz NIR oblasti (Tsuchikawa et al. 2004), ali i drugačijoj anatomskoj građi

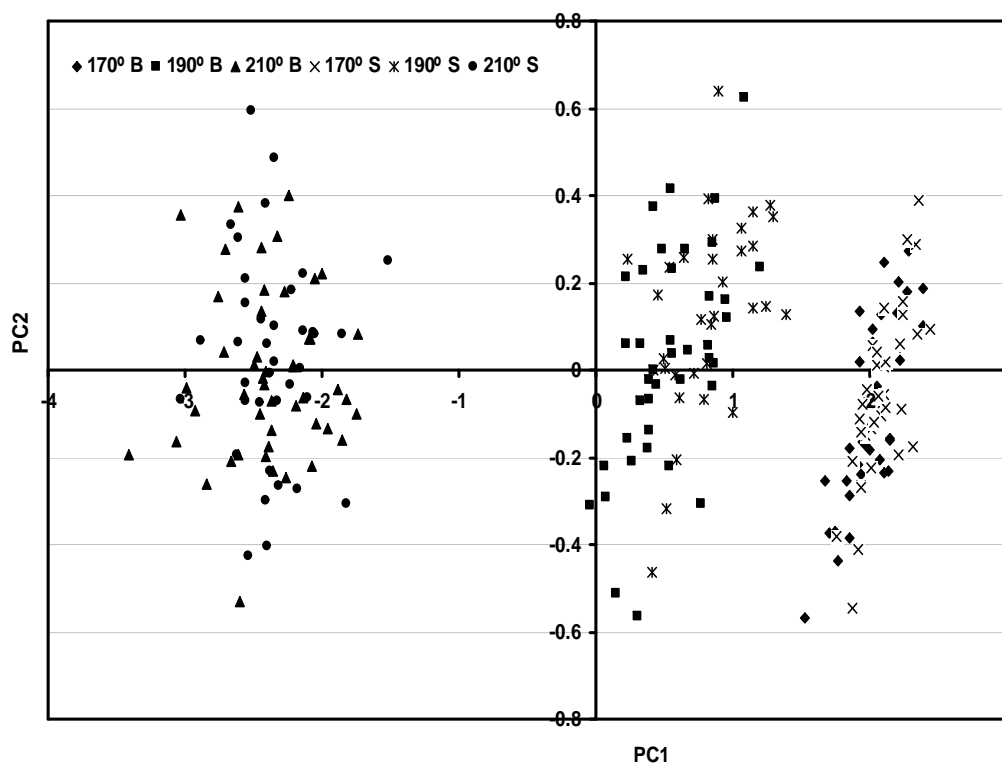
ovog drveta. Hietala et al. (2002) i Goselink et al. (2004) su naveli da se termičkim tretmanom dobija drvo otvorenije strukture sa značajno brojnijim i većim porama, dok su Boonstra et al. (2006) pronašli da su kod termički tretirane bukovine radijalne pukotine blizu sržnih zraka koje mogu značajno doprineti vrednosti mehaničkih svojstava ovakvog drveta.

Na osnovu rezultata analize varijanse (ANOVA) utvrđeno je da kod većine uzoraka ne postoji razlika u vrednosti apsorbanse između posmatranih površina. Ranije je prikazano da između netretirane poprečne i radijalne površine postoji značajna razlika, ali se ona sa povećanjem temperature uglavnom gubi. Izuzetak, u ovom slučaju, čine uzorci beljike tretirani na 210° C, gde je ustanovljena razlika između ove dve površine na celom opsegu ($t=3,87$ $p<0,05$) kao i na smanjenom tj. od 7500 do 5500 cm^{-1} ($t=8,09$ $p<0,05$). Kod lažne srčevine poprečna i radijalna površina se ne razlikuju sa povećanjem temperature kako na celom tako i na opsegu od 7500 do 5500 cm^{-1} . Između poprečnih površina beljike i lažne srčevine ne postoji razlika kod netretiranih kao i kod tretiranih na temperaturama od 170 i 190° C, dok se utvrđena razlika između radijalnih površina, kod netretiranog drveta, pojavljuje i na 190° C, ali se i ova razlika gubi na temperaturi od 210° C.

U prilog navedenim rezultatima, da NIR spektri jasno ukazuju na razliku u hemijskom sastavu uzoraka tretiranih na različitim temperaturama, pokazuje i PCA raspored spektara (obrađenih u 2st+snv izvodu u opsegu od 7500 do 5500 cm^{-1}) snimljenih sa radijalne površine beljike (grafikon nije prikazan). PCA analiza je jasno izdvojila 4 klastera koja su nastala kao posledica promene hemijskog sastava posle termičke modifikacije. Razlika u spektrima, netretiranih i termički tretiranih uzoraka, je zabeležena i kod lažne srčevine.

Međutim, kod termički modifikovanog drveta i kod poprečne i kod radijalne površine ne postoji jasna razlika između uzoraka beljike i lažne srčevine ni na

jednoj analiziranoj temperaturi (Slika 56). Ovakvi rezultati nam pokazuju da je pomoću NIR spektara veoma teško klasifikovati termički modificovano bukovo drvo, na temperaturama od 170, 190 i 210° C – 4h, iz predela beljike i lažne srčevine.



Slika 56. PCA dijagram koji pokazuje raspored NIR osnovnih spektara snimljenih sa radijalne površine termički modificovanog bukovog drveta iz predela beljike i lažne srčevine (B - beljika, S - lažna srčevina)

6.6. Primena NIR spektara u predviđanju svojstava termički modifikovanog bukovog drveta

6.6.1. Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine termički modifikovanog drveta

Na osnovu izmerenih svojstava i snimljenih NIR spektara sa radijalne i poprečne površine, pomoću PLS regresije predviđene su gustina, savojna svojstva i promena boje termički tretirane bukovine. Spektri su snimljeni sa površine prosušenog drveta, a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 24 i Tabeli 25.

Koeficijenti determinacije, za procenu gustine termički modifikovanog bukovog drveta iznose od 0,54 do 0,67, a RPD od 1,64 do 1,77, kod NIR spektara sa poprečne, dok korišćenjem spektara sa radijalne površine R^2 iznosi od 0,66 do 0,82 a RPD od 1,83 do 2,56.

Najbolji rezultati su ostvareni kod procene gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti drveta iz predela beljike i to pomoću spektara sa radijalne površine, a najlošiji kod predviđanja iste gustine, ali sa poprečne površine lažne srčevine ($R^2=0,54$, $SEP=0,025$, $RPD=1,64$). Kao i kod netretiranog drveta veće vrednosti R^2 i RPD-a su ostvareni kod beljike.

Primena NIR-a je efikasnija kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti što se slaže sa rezultima postignutim kod netretiranog drveta. Mali izuzetak je poprečna površina kod lažne srčevine, gde su nešto bolji rezultati ostvareni kod procene gustine u prosušenom stanju vlažnosti drveta. Jedan od razloga za

ovu pojavu mogao bi se naći u uticaju varijacije vlažnosti kod prosušenih uzoraka.

Tabela 24. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa poprečne površine termički modifikovanog drveta

Deo drveta	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spekt. tretman	L _v	OI	SEC	SECV	R _c ²	N _p	O _I	SEP	R _p ²	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	78	Norm	8	0	0,022	0,025	0,77	28	1	0,023	0,67	1,70
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	0	0,026	0,027	0,60	26	1	0,026	0,65	1,77
Ukupno	148	msc	6	12	0,024	0,025	0,69	54	0	0,022	0,66	1,82
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	78	msc	7	1	0,023	0,025	0,76	28	4	0,019	0,62	1,74
Lažna srčevina	70	2st+snv	2	3	0,024	0,025	0,62	26	1	0,025	0,54	1,64
Ukupno	148	msc	6	12	0,022	0,024	0,70	54	3	0,022	0,62	1,64
E_s (N/mm ²)												
Beljika	76	msc+1st+snv	3	7	1063	1123	0,47	28	0	997	0,40	1,34
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	3	920	971	0,62	26	2	940	0,57	1,50
Ukupno	146	1st+snv	3	6	1198	1226	0,47	54	1	982	0,46	1,37
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	77	2st	5	5	8,74	9,55	0,89	28	1	8,95	0,85	2,66
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	0	15,7	16,4	0,71	26	0	14,2	0,72	2,02
Ukupno	147	2st	3	11	15,1	15,4	0,70	54	0	14,5	0,67	1,80
ΔE												
Beljika	78	msc	3	0	3,58	3,76	0,92	28	0	3,31	0,93	3,50
Lažna srčevina	70	msc	4	0	3,4	3,6	0,92	26	0	3,0	0,91	3,56
Ukupno	148	msc	6	8	3,3	3,4	0,93	54	0	3,1	0,94	3,95

Prema utvrđenim statističkim parametrima uglavnom su kod poprečne površine svi rezultati kalibracije, u proceni gustine, bili bolji od istih kod

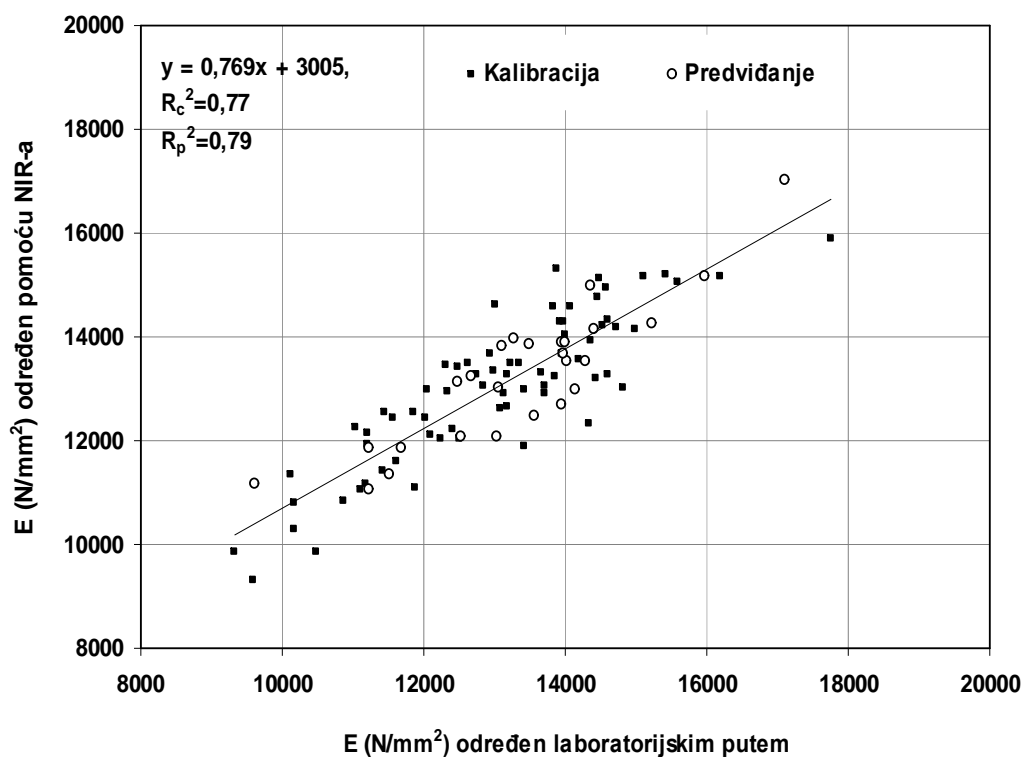
predviđanja. Suprotno je utvrđeno jedino kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti lažne srčevine. Kod obe gustine lažne srčevine veća prednost validacionih parametara je zabeležena kod radijalne površine.

Tabela 25. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu NIR spektara snimljenih sa radijalne površine termički modifikovanog drveta

Deo drveta	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spekt. tretman	L v	OI	SEC	SECV	R _c ²	N _p	O I	SEP	R _p ²	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	78	Norm.	8	4	0,023	0,026	0,78	28	0	0,020	0,71	1,95
Lažna srčevina	70	Norm.	6	5	0,026	0,028	0,64	26	0	0,024	0,66	1,83
Ukupno	148	osn. spektar	9	8	0,024	0,025	0,77	54	0	0,019	0,75	2,11
ρ_o (g/cm ³)												
Beljika	78	msc	8	4	0,017	0,019	0,88	28	0	0,018	0,82	2,56
Lažna srčevina	70	Norm.	6	4	0,025	0,027	0,66	26	0	0,017	0,75	2,12
Ukupno	148	osn. spektar	9	9	0,026	0,028	0,67	54	0	0,022	0,66	1,77
E_s (N/mm ²)												
Beljika	76	osn. spektar	6	4	880	973	0,61	28	0	784	0,64	1,62
Lažna srčevina	70	Norm.	8	0	786	887	0,77	26	0	723	0,79	2,39
Ukupno	146	1st	4	10	823	847	0,72	54	0	692	0,72	1,88
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	77	msc+1st	3	3	14,2	15,0	0,69	28	0	13,6	0,76	1,96
Lažna srčevina	70	osn. spektar	6	0	16,3	17,6	0,64	26	0	16,5	0,65	1,91
Ukupno	147	msc	5	11	15,0	15,6	0,67	54	0	13,4	0,78	2,19
ΔE												
Beljika	78	Norm.	3	4	2,7	2,8	0,94	28	0	2,7	0,95	3,78
Lažna srčevina	70	Norm.	3	0	2,3	2,5	0,96	26	0	2,1	0,96	4,13
Ukupno	148	msc	5	12	4,2	4,3	0,90	54	0	3,6	0,91	3,42

Prikazane vrednosti su značajno veće od podataka do kojih su došli Bächle et al. (2010). Autori prikazuju za gustinu u apsolutno suvom stanju vlažnosti R^2 - 0,65, a RPD - 1,74, a za nominalnu gustinu R^2 - 0,54, a RPD - 1,35. Ove vrednosti su značajno manje od prikazanih za procenu gustine drveta iz predela beljike.

Radijalna površina se pokazala kao bolja u primeni NIR-a kod predviđanja modula elastičnosti pri savijanju termički tretirane bukovine (Tabela 25). Utvrđene statističke vrednosti (R_p^2 i RPD) kod beljike iznose 0,64 odnosno 1,62, dok su kod lažne srčevine te vrednosti značajno veće i iznose 0,79 i 2,39 respektivno (Slika 57).



Slika 57. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti modula elastičnosti termički modifikovane lažne srčevine bukovog drveta (spektri su snimljeni na radijalnoj površini).

Kod poprečne površine su dobijene značajno manje vrednosti i za beljiku iznose 0,40 i 1,34, a za lažnu srčevinu 0,57 i 1,50. Utvrđene greške predviđanja (SEP) su

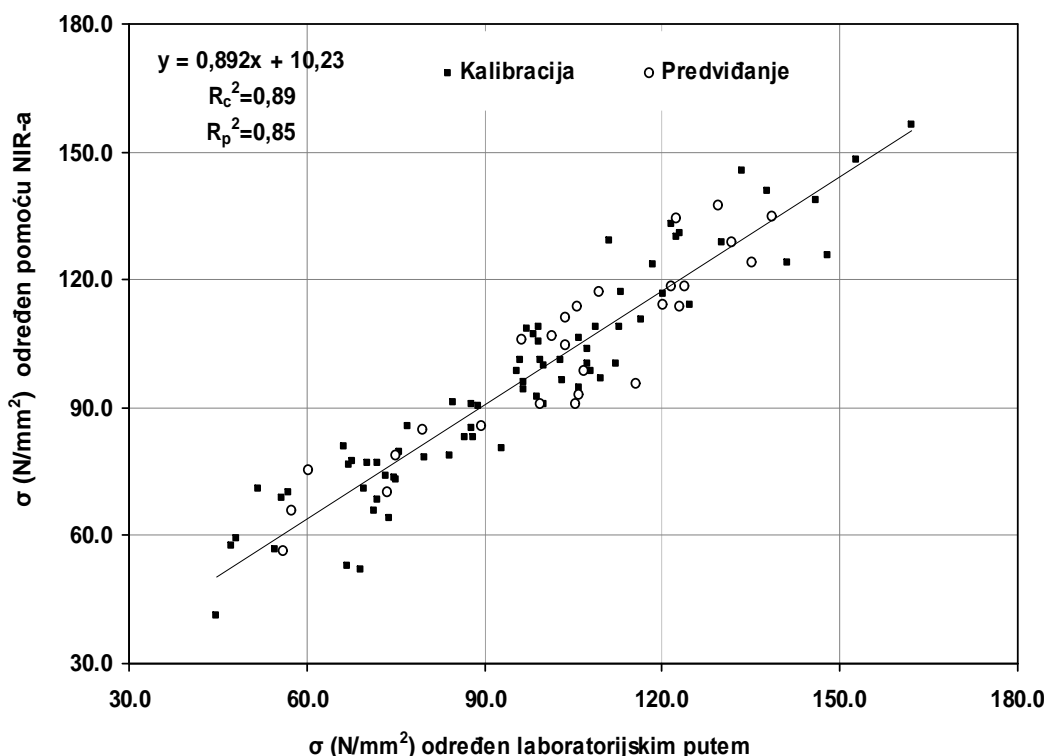
takođe veće kod poprečne površine i iznose 997 N/mm² kod beljike i 940 N/mm² kod lažne srčevine, dok su kod radijalne površine zabeležene greške od 784 i 723 N/mm². U ispitivanju modula elastičnosti, lažna srčevina je pokazala prednost u odnosu na beljiku što se razlikuje od rezultata dobijenog kod netretiranog drveta. Isto tako, u poređenju sa netretiranim uzorcima kod termički modifikovanog drveta su utvrđene uglavnom slabije kalibracione i predikcione performanse, naročito kod poprečne površine. Izdvajaju se jedino rezultati dobijeni kod radijalne površine u proceni modula elastičnosti lažne srčevine.

Esteves i Pereira (2008) su, ispitujući primenu NIR-a u proceni modula elastičnosti kod termički tretiranog drveta bora, dobili da je koeficijent determinacije 0,893, a kod eukaliptusa značajno manji i iznosi 0,47. Bächle et al. (2010) su, kod predviđanja modula elastičnosti bukovog drveta, prikazali značajno manje vrednosti koeficijenta determinacije od 0,38, i RPD-a od 1,27. Isti autori su u svom radu snimanje spektara obavili na radijalnoj površini i to na 134 uzorka za kalibraciju, a na 66 za predviđanje, što je veće od broja uzoraka korišćenih u ovom radu (76 - kalibracija i 28 - predviđanje).

Čvrstoća na savijanje termički modifikovanog bukovog drveta se može bolje predvideti primenom NIR spektara u odnosu na primenu kod netretiranog drveta. Kao i kod modula elastičnosti lažne srčevine značajni rezultati, po pitanju statističkih parametara, su dobijeni i kod čvrstoće na savijanje termički modifikovane lažne srčevine. Statistički pokazatelji R² i RPD kod poprečne površine iznose 0,72 i 2,02 a kod radijalne 0,65 i 1,91. Međutim, i pored relativno dobrih rezultata nešto bolji rezultati su dobijeni kod predviđanja savojne čvrstoće termički modifikovane beljike.

Kod ovog dela bukovine navedene statističke vrednosti iznose 0,85 i 2,66 (Slika 58) kod spektara snimljenih sa poprečne, a 0,76 i 1,96 kod spektara sa radijalne

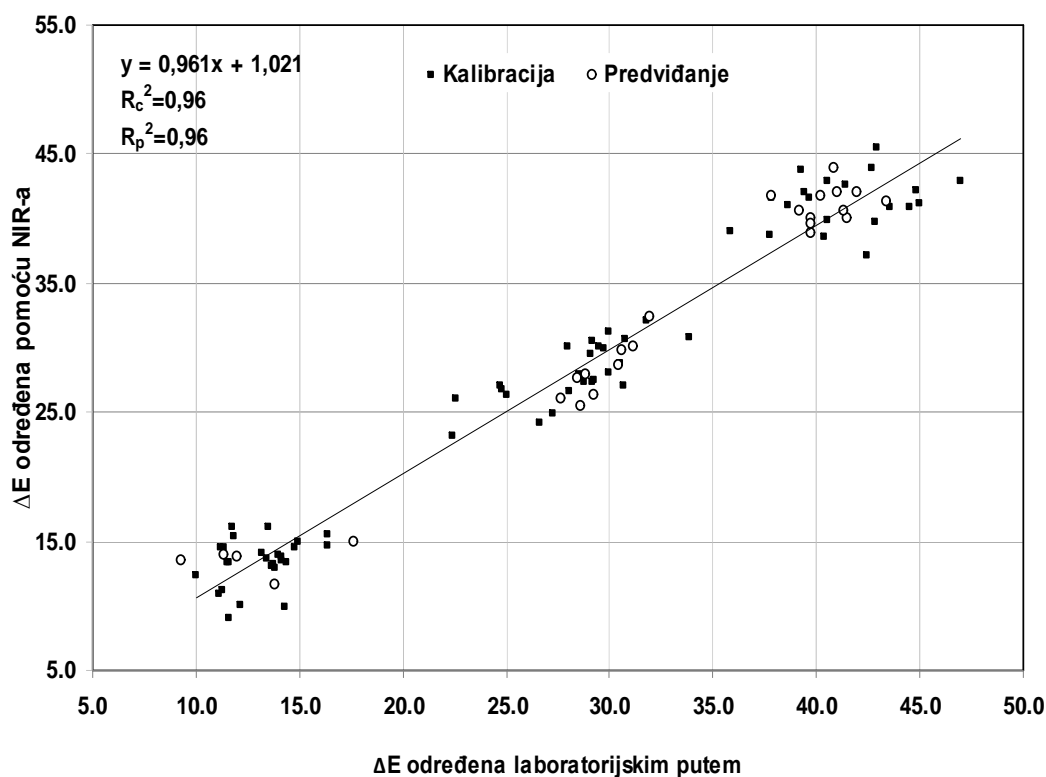
površine. Na osnovu dobijenih rezultata poprečna površina se pokazala kao bolja u predviđanju čvrstoće na savijanje. Za oba dela drveta vrednosti grešaka kalibracije (SEC) se nalaze u intervalu od 8,74 do 16,3 N/mm², a kod predviđanja od 8,95 do 16,5 N/mm². Odnosi između ovih vrednosti se nalaze u granicama dozvoljenih što nam pokazuje da su dobijeni stabilni modeli.



Slika 58. Zavisnost između izmerene i predviđene vrednosti pomoću NIR-a čvrstoće na savijanje kod termički modifikovane beljike bukovog drveta (spektri su snimljeni na poprečnoj površini).

Zabeležene vrednosti kod radijalne površine su nešto manje od onih koje navode su Esteves i Pereira (2008). Autori su ispitujući primenu NIR-a u proceni čvrstoće na savijanje dobili da je koeficijent determinacije kalibracionog skupa kod bora 0,769, a kod eukaliptusa od 0,745. Kod predviđanja čvrstoće na savijanje termički modifikovane beljike sa radijalne površine u ovom istraživanju su dobijene greške kalibracije i predviđanja približno iste onima koje su prikazali Bächle et al. (2010). Međutim, ovi autori su prikazali manje

vrednosti R^2 i RPD od 0,57 i 1,52, respektivno. U ovom radu je ispitana i mogućnost primene NIR-a u predviđanju promene boje (ΔE) termički modifikovanog drveta. Dobijeni rezultati koji su prikazani u Tabelama 24. i 25. pokazuju značajno veće vrednosti statističkih pokazatelja u odnosu na ostala ispitivana svojstva bukovine. Ova činjenica se odnosi i na koeficijente determinacije i na vrednost RPD-a. Vrednosti R^2 se kreću od 0,93 do 0,95 kod beljike, a od 0,91 do 0,96 kod lažne srčevine. RPD kod beljike iznosi od 3,50 do 3,78, a kod lažne srčevine od 3,56 do 4,13. Kod ovog svojstva je zabeležena nešto veća prednost radijalne površine (Slika 59). Pored veće vrednosti R^2 i RPD, greške kalibracije i predviđanja su manje kod modela izrađenih pomoću spektara sa radijalne površine i to prosečno za oko 33 %. Pri tome je najveća razlika dobijena između grešaka predviđanja kod lažne srčevine i to za 43 %.



Slika 59. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti promene boje (ΔE) kod termički modifikovane lažne srčevine bukovog drveta (spektri su snimljeni na radijalnoj površini).

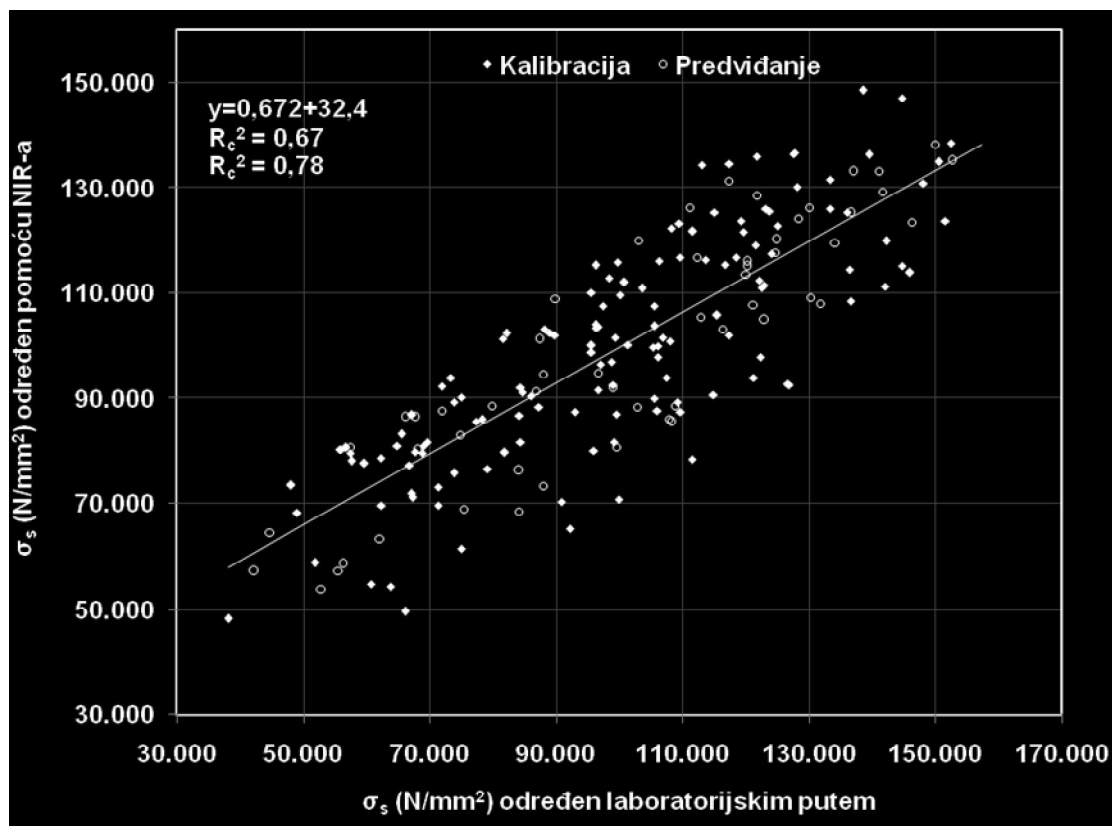
Vrlo je malo rezultata, u do sada objavljenim radovima, o primeni NIR-a u predviđanju boje. Esteves i Pereira (2008) su prikazali primenu NIR-a u proceni CIEL*a*b* koordinata termički modifikovanog bora i eukaliptusa. Termička modifikacija uzoraka je izvedena u autoklavu i laboratorijskoj sušnici pri čemu su bolji rezultati dobijeni kod eukaliptusa i kod uzoraka tretiranih u sušnici. Pri tome dobijeni koeficijenti determinacije pri kalibraciji za koordinatu L* iznose 0,987, za a* - 0,887, a za b* - 0,964. Dobijene greške predviđanja su veoma male i iznose 1,4; 0,54 i 1,1; respektivno. Slične rezultate su prikazali Wu et al. (2005) istražujući takođe drvo eukaliptusa (*Euclayptus grandis*).

Utvrđeni statistički pokazatelji kod uzoraka koji se sastoje od termički modifikovane beljike i lažne srčevine pokazuju veoma korisne rezultate. Ova činjenica se uglavnom odnosi na prednosti, koje ova grupa uzoraka ima, u odnosu na rezultate dobijene kod termički tretirane lažne srčevine, ali i u odnosu na rezultate zabeležene kod iste grupe netretiranih uzoraka.

Prema dobijenim rezultatima, primena ove grupa uzoraka je od posebnog značaja kod određivanja gustine u prosušenom stanju vlažnosti i promene boje sa poprečne površine kao i kod gustine u prosušenom stanju i čvrstoće na savijanje kod spektara snimljenih sa radijalne površine. Modeli izrađeni na osnovu spektara sa radijalne površine beljike+lažne srčevine su uglavnom efikasniji i bolji od istih sa poprečne. Najveće vrednosti RPD-a kod radijalne površine su određene kod promene boje (RPD=3,42) i kod čvrstoće na savijanje (RPD=2,19 – Slika 60), a najmanje kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti (RPD=1,77). Kod poprečne površine najveća vrednost je pored promene boje (RPD=3,95), nađena i kod gustine u prosušenom stanju vlažnost (RPD=1,82), a najmanja kod modula elastičnosti (RPD=1,37).

Ako uporedimo, pojedinačne, rezultate za sva ispitivana svojstva vidljiva je razlika u uticaju koje površine imaju na izrađene modele. Međutim, iako je kod

radijalne površine utvrđena veća apsolutna vrednost $2,37 > 2,13$, na osnovu rezultata t–testa konstatovano je da se one ne razlikuju značajno ($t=-0,807$ $p=0,426$). Isto tako, detaljna analiza pokazuje i da se na osnovu broja korišćenih latentnih varijabli, kod poprečne površine prosečno 4,3 a kod radijalne 5,8, ove dve površine, takođe, bitno ne razlikuju, pri čemu je nivo značajnosti na samoj granici ($p=0,06$).



Slika 60. Zavisnost između izmerene i predviđene pomoću NIR-a vrednosti čvrstoće na savijanje termički modifikovanog drveta bukve – uzorci beljika+lažna srčevina (spektri su snimljeni sa radijalne površine).

6.6.2. Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine netretiranog i netretiranog + termički modifikovanog drveta

U istraživanju primene NIR-a u predviđanju svojstava termički modifikovanog drveta izvršena je i PLS regresiona analiza između sledećih varijabli:

- X varijabli koje su činili zajedno NIR spektri netretiranih i termički modifikovanih uzoraka, i Y varijabli koji su sadržali svojstva takođe zajedničkog skupa netretiranih i termički modifikovanih uzoraka, i
- X varijabli koje su činili NIR spektri netretiranih, i Y varijabli koje su se sastojale iz svojstava termički modifikovanih uzoraka.

Izrada navedenih kalibracionih modela bi imala veliki značaj u cilju mogućnosti poboljšanja primene NIR spektara u proceni svojstava termički modifikovanog bukovog drveta. Ovo se naročito odnosi na predviđanje svojstava na osnovu spektara snimljenih sa netretiranog drveta čiji bi rezultat doprineo značajnom povećanju iskorišćenja bukovog drveta naročito iz predela lažne srčevine.

Kao rezultat izrađenih modela prikazane su vrednosti RPD-a kod validacionog skupa (Tabela 26) i upoređene sa vrednostima dobijenim u već izrađenim modelima za predviđanje svojstava termički modifikovanog drveta (Tabela 24 i Tabela 25). Ostali statistički pokazatelji su prikazani u Tabelama 1. i 2. u Prilogu 1. i Tablema 3. i 4. u Prilogu 2. ovog rada. Oznake u Tabeli 26. imaju sledeće značenje:

- NT+TM – model koji je izrađen na osnovu zavisnosti između NIR spektara netretiranih+termički modifikovanih uzoraka i istraživanih svojstava netretiranih+termički modifikovanih uzoraka,

- NT-TM – model koji je određen na osnovu regresije NIR spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta i svojstava termički modifikovanog drveta,
- TM – model koji je izrađen na osnovu regresije NIR spektara snimljenih sa površina termički modifikovanog drveta i svojstava termički modifikovanog drveta. Rezultati ovih modela su već prikazani u Tabelama 24 i 25, ali su ovde izdvojene vrednosti R^2 i RPD radi lakšeg poređenja sa prethodna dva modela,

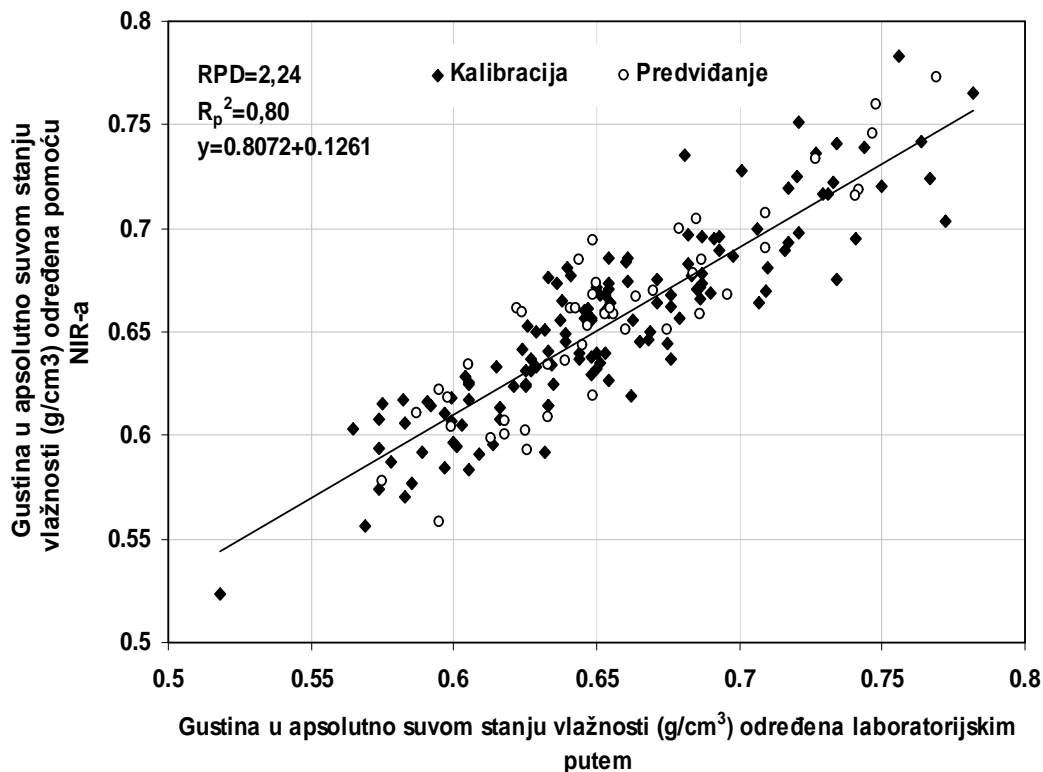
Tabela 26. Vrednosti RPD-a (i koeficijenta determinacije- R^2) za različite modele predviđanja svojstava termički modifikovanog bukovog drveta pomoću NIR-a

Svojstvo drveta	TM	NT+ TM	NT- TM	TM	NT+ TM	NT- TM
	Poprečna površina			Radijalna površina		
	Beljika					
Gustina ρ_p	1,7 (0,67)	1,68 (0,65)	1,92 (0,69)	1,95 (0,71)	2,07 (0,77)	2,14 (0,76)
Gustina ρ_0	1,74 (0,62)	2,00 (0,72)	2,14 (0,75)	2,56 (0,82)	2,24 (0,80)	2,14 (0,76)
Modul elastičnosti E_s	1,34 (0,40)	1,30 (0,40)	1,82 (0,68)	1,62 (0,64)	1,74 (0,67)	1,70 (0,62)
Čvrstoća na savijanje σ_s	2,66 (0,85)	1,90 (0,72)	1,86 (0,70)	1,96 (0,76)	2,00 (0,75)	1,80 (0,68)
Promena boje ΔE	3,50 (0,93)		1,17 (0,26)	3,78 (0,95)		1,10 (0,24)
	Lažna srčevina					
Gustina ρ_p	1,77 (0,65)	1,88 (0,66)	1,90 (0,70)	1,83 (0,66)	1,61 (0,52)	1,73 (0,63)
Gustina ρ_0	1,64 (0,54)	1,54 (0,56)	1,86 (0,70)	2,12 (0,75)	1,54 (0,52)	1,33 (0,36)
Modul elastičnosti E_s	1,50 (0,57)	1,53 (0,53)	2,15 (0,77)	2,39 (0,79)	1,39 (0,47)	1,99 (0,74)
Čvrstoća na savijanje σ_s	2,02 (0,72)	1,51 (0,55)	1,80 (0,66)	1,91 (0,65)	1,80 (0,69)	1,43 (0,54)
Promena boje ΔE	3,56 (0,91)		1,18 (0,29)	4,13 (0,96)		1,10 (0,29)

Prema dobijenim vrednostima RPD-a, za procenu gustine u prosušenom stanju vlažnosti kod termički modifikovane beljike, prednost se može dati radijalnoj površini drveta i to kod sve tri grupe uzoraka. Svi modeli imaju vrednosti RPD-a iznad granice od 1,5. Najveće vrednosti su dobijene kod NT-TM modela pri čemu RPD iznosi 2,14, a najmanje kod spektara snimljenih sa poprečne površine u izradi NT+TM modela gde RPD iznosi 1,68. Prosečna vrednost RPD-a kod poprečne površine iznosi 1,77 a kod radijalne ta vrednost je veća i iznosi 2,05. Između dobijenih vrednosti RPD-a sa poprečne i radijalne površine postoji značajna razlika ($t=-3,02$ $p=0,039$). Kod lažne srčevine nijedan model, u proceni gustine u prosušenom stanju vlažnosti, nema vrednost RPD-a iznad 2,00. Kod NT+TM i NT-TM izdvaja se poprečna površina, dok je kod TM modela zabeležena približna vrednost RPD-a između poprečne i radijalne površine. Najveća vrednost je utvrđena kod NT-TM modela (RPD=1,90) izrađenog pomoću spektara sa poprečne površine, a najmanja, kao i kod beljike, kod NT+TM modela, ali sa radijalne površine (RPD=1,61). Prosečna vrednost RPD-a sa poprečne površine iznosi 1,85 a sa radijalne 1,72. Između vrednosti RPD sa obe površine ne postoji značajna razlika ($t=1,68$ $p=0,168$). Radijalna površina lažne srčevine je, kako po svojoj prosečnoj vrednosti, tako i po rezultatima analize varijanse slična radijalnoj površini beljike, ali je značajno drugačija u odnosu na poprečnu površinu beljike. Između beljike i lažne srčevine ne postoji razlika u vrednosti RPD u proceni gustine u prosušenom stanju vlažnosti ($t=1,39$ $p=0,19$).

Kod gustine beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti zabeležena je prednost radijalne u odnosu na poprečnu površinu. Prema prosečnoj vrednosti utvrđenog RPD-a kod poprečne površine, najveću vrednost imaju NT-TM, pa NT+TM a najmanju TM model. Kod radijalne površine najveća vrednost je zabeležena kod TM, zatim kod NT+TM (Slika 61), a najmanja kod NT-TM modela. Treba naglasiti da su razlike u prosečnoj vrednosti između modela veoma male i da je razlika kod TM modela između radijalne i poprečne

površine najveća. Upravo je kod ovog modela zabeležena najveća i najmanja vrednost RPD-a od 2,56 i 1,74.



Slika 61. Procena gustine termički modifikovanog bukovog drveta u apsolutno suvom stanju vlažnosti pomoću NIR-a (netretirani+termički modifikovani uzorci - NT+TM)

Kod svih modela izrađenih za gustinu beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti zabeležena vrednost RPD-a je veća od 1,5. Prosečna vrednost sa poprečne površine iznosi 1,86 a sa radijalne 2,31 što nam ukazuje na prednost radijalne površine u određivanju gustine beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti. Kod procene gustine termički modifikovane lažne srčevine u apsolutno suvom stanju vlažnosti se prema dobijenim vrednostima RPD-a kod TM modela izdvaja radijalna, kod NT-TM poprečna, a kod NT+TM obe površine daju juednake vrednosti RPD-a (1,54). Sve vrednosti su veće od 1,5 osim kod radijalne površine NT-TM modela, a isto tako su i sve dobijene vrednosti manje od onih utvrđenih kod beljike. Najveća vrednost je zabeležena kod NIR spektara snimljenih sa radijalne površine kod TM modela, a najmanja

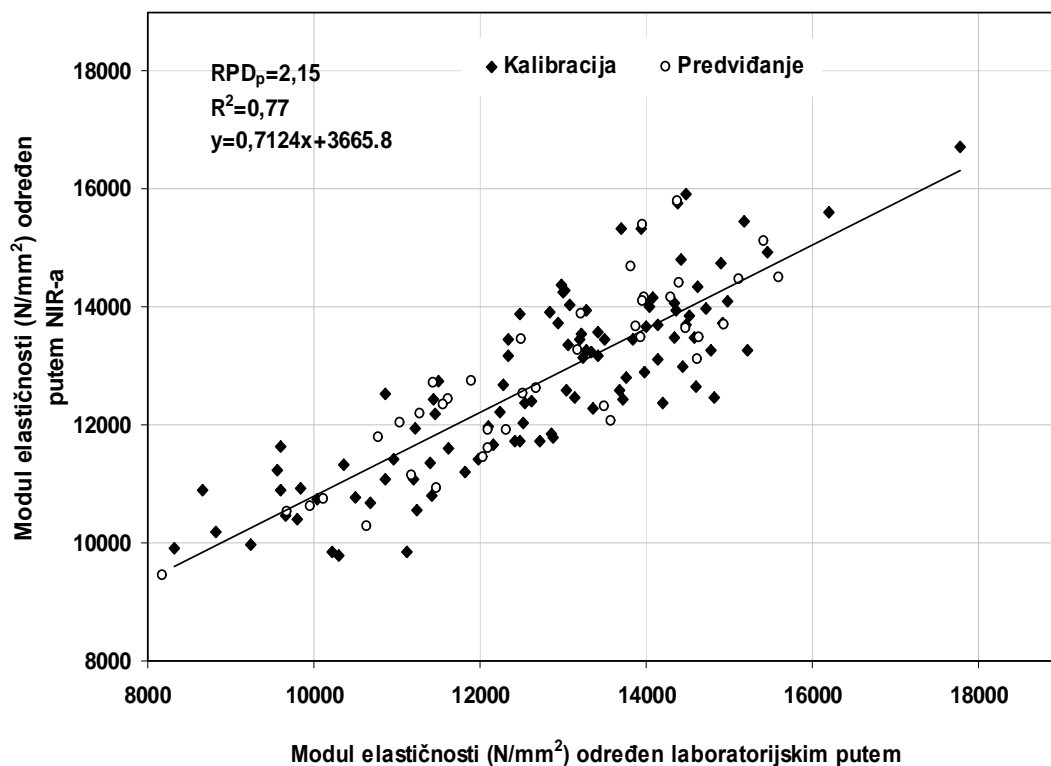
isto tako kod radijalne površine, ali kod NT-TM modela. Prosečna vrednost RPD-a sa poprečne površine iznosi 1,68 a sa radijalne 1,66. Prema rezultatima t-testa između ove dve površine ne postoji razlika ($t=0,066$ $p=0,95$).

Kao i kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti izdvaja se radijalna površina beljike koja se razlikuje od poprečne i radijalne površine lažne srčevine, ali i od poprečne površine beljike. U prilog ovome govori i podatak da između beljike i lažne srčevine postoji značajna razlika između vrednosti RPD-a ($t=2,93$ $p=0,015$).

Dobijene vrednosti RPD kod modula elastičnosti beljike su uglavnom manje od onih utvrđenih kod gustine. U predviđanju se izdvaja NT-TM model i kod radijalne i kod poprečne površine. Najveća vrednost je zabeležena kod poprečne površine NT-TM modela od 1,82, a najmanja, takođe, kod poprečne površine NT+TM modela od 1,30. Vrednosti kod poprečnih površina TM (1,34) i NT+TM (1,30) modela su ispod, dok su kod ostalih iznad granične vrednosti od 1,5. Prema vrednostima RPD-a između poprečne i radijalne površine ne postoji suštinska razlika ($t=1,17$ $p=0,31$). Modul elastičnosti termički modifikovane lažne srčevine se najbolje može odrediti pomoću NIR spektara snimljenih sa radijalne površine termički modifikovanog drveta – TM model (RPD=2,39). Zabeležene vrednosti RPD-a su veće, kod svih modela, u odnosu na beljiku. Kod NT+TM i NT-TM modela prednost ima poprečna, a kod TM radijalna površina. Najveća vrednost kod poprečne površine je zabeležena kod NT-TM (Slika 62), a najmanja kod TM modela.

Kod radijalne površine najveća vrednost RPD-a je određena kod TM, a najmanja kod NT+TM modela. NT+TM model, određen sa radijalne površine, ima RPD ispod granice od 1,4 dok TM i NT+TM sa poprečne površine imaju vrednosti RPD-a koje se nalaze na samoj granici od 1,5 tačnije 1,53. Prosečna vrednost RPD-a kod poprečne površine iznosi 1,72 a kod radijalne 1,92 i

između njih ne postoji suštinska razlika ($t=-0,55$ $p=0,61$). Između beljike i lažne srčevine ne postoji značajna razlika ($t=1,26$ $p=0,23$), kao ni između površina u određivanju modula elastičnosti termički modifikovane bukovine.



Slika 62. Procena modula elastičnosti termički modifikovanog bukovog drveta pomoću NIR spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta (model NT-TM)

Čvrstoća na savijanje termički modifikovane beljike se može najpreciznije odrediti snimanjem spektara sa poprečne površine i to primenom TM modela. Kod NT+TM modela RPD vrednost sa poprečne površine iznosi 1,90 a kod NT-TM 1,86. Kod radijalne površine RPD kod TM modela iznosi 1,96 i značajno je manja od vrednosti dobijene za radijalnu površinu, dok je kod ostalih modela ta vrednost približna onoj kod poprečne površine i kod NT+TM iznosi 2,00 a kod NT-TM 1,80. Sve utvrđene vrednosti su veće od 1,5. Prosečna vrednost RPD kod poprečne površine beljike iznosi 2,14 a kod radijalne 1,92. Prema t-testu između ove dve površine ne postoji signifikantna razlika ($t=0,82$ $p=0,46$).

Kod lažne srčevine izračunate vrednosti RPD-a su uglavnom manje od onih utvrđenih kod beljike. Najveća vrednost je, kao i kod beljike, zabeležena kod poprečne površine TM modela, a najmanja kod radijalne površine NT-TM modela. Sve vrednosti su iznad granice od 1,5 osim kod radijalne površine NT-TM modela gde RPD iznosi 1,43 ali treba spomenuti i da je kod poprečne površine NT+TM modela zabeležena vrednost na samoj granici od 1,51. Prosečna vrednost RPD kod poprečne površine beljike iznosi 1,77 a kod radijalne 1,71. Između ove dve površine ne postoji značajna razlika ($t=0,31$ $p=0,78$). Generalno, između beljike i lažne srčevine ne postoji razlika u vrednosti RPD-a ($t=-1,79$ $p=0,10$).

Boja termički modifikovanog bukovog drveta se može najbolje predvideti korišćenjem spektara snimljenih sa radijalne površine termički tretiranog drveta (TM). Dobijene vrednosti RPD su superiornije u odnosu na ostala svojstva i modele. Kod poprečne površine beljike RPD iznosi 3,50, a kod radijalne 3,78. Vrednost RPD-a utvrđena kod lažne srčevine je nešto veća, u odnosu na beljiku, kod poprečne i iznosi 3,56 ali značajno veća kod radijalne površine pri čemu RPD iznosi 4,13. Kod NT-TM modela vrednost RPD-a je veoma mala i iznosi 1,17 (1,18) kod poprečne površine beljike (lažne srčevine) odnosno 1,10 kod radijalne površine oba dela bukovog drveta.

6.7. Robustnost dobijenih modela

Uprkos želji da se veći broj talasnih dužina koristi za klasifikaciju ili za proces razvoja kalibracionog modela, prednost je raspolagati tehnikama koje ne zahtevaju ceo spektralni opseg (Mark 2008b). U NIR spektroskopskim primenama moguće je izvršiti optimizaciju razvijenog modela isključivanjem talasnih dužina koje nose irelevantne podatke, nelinearnosti i veliki udeo šuma i zadržavanjem onih talasnih dužina koje nose najviše informacija (Esbensen 2006). Na taj način moguće je dobijanje sigurnijeg modela koji se lakše tumači i koga odlikuje manja greška kalibracije i predikcije. Uređaji sa konačnim brojem osnovnih filtera, koji se često koriste u NIR spektralnom regionu, ne mogu koristiti algoritam zasnovan na celom spektru. Čak i kada se koriste uređaji sa monohromatorom, može se uštedeti na vremenu merenjem apsorpcije na prethodno izabranim talasnim dužinama (Mark 2008b; Pojić 2010). Uticajem smanjenja spektralnog ranga odnosno broja varijabli na kvalitet u izgradnji spektroskopskog kalibracionog modela bavili su se mnogi autori (Malkavaara i Alén 1998; Axrup et al. 2000; Meglen i Kelley 2003; Yu et al. 2009). Ne postoji generalno pravilo o tome koje talasne dužine ukloniti ili koji spektralni interval uzeti za poboljšanje modela. Uglavnom se koristi neko dosadašnje iskustvo koje se svodi ili na karakteristične intervale koje sadrže talasne dužine od interesa ili na korišćenje overtonskih regiona. Huang et al. (2008) navode da smanjenje spektralnog ranga može biti od velike koristi jer se izrada modela može izvesti sa veoma malim, jeftinim i ručnim spektrometrom koji može snimiti spektre u delu sekunde, što je veoma bitno sa stanovišta produktivnosti informacija o kvalitetu proizvoda.

Kako bi se uočila prednost smanjenja broja varijabli na konačana model i utvrdile značajne varijable, a uzimajući u obzir da površina nema uticaja na kvalitet modela, u ovom radu je primenjen Martens-ov test neizvesnosti na

spektre snimljene sa poprečne površine netretiranog i termički modifikovanog drveta bukovog drveta.

6.7.1. Značajne varijable kod netretiranog drveta

a) Značajne varijable kod gustine drveta

Primena Martens-ovog testa u predviđanju gustine netretiranog bukovog drveta se pokazala kao veoma korisnom i to naročito kod procene gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti (Tabela 27). Procenat smanjenja varijabli je veći kod beljike i iznosi skoro 89 % za gustinu u prosušenom stanju odnosno 91 % za gustinu u apsolutno suvom stanju vlažnosti.

Kod lažne srčevine je zabeležen isti trend tj. utvrđena je prednost kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti, ali sa značajno većim brojem varijabli u odnosu na beljiku. Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti lažne srčevine broj varijabli je smanjen za 77 %, a kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti za 89 %.

Kod oba dela drveta, primenom Martens-ovog testa, su dobijeni značajno stabilniji i manje robustni modeli čije su vrednosti RPD-a manje od onih dobijenih primenom svih spektralnih varijabli, ali su i dalje iznad granice od 1,5. Izuzetak čini gustina u prusušenom stanju kod lažne srčevine gde je RPD na samoj granici i iznosi 1,52.

Što se tiče značajnih varijabli one su kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti beljike utvrđeni na talasnoj dužini od 5800 cm^{-1} čiji spektar potiče od metil grupe (CH) iz hemiceluloza i to sa pozitivnim predznakom i na 6775 cm^{-1} koja je odgovorna za hidroksilnu grupu (OH) koja potiče iz polukristalnog regiona celuloze ali sa negativnim predznakom.

Tabela 27. Statistika kalibracije za smanjen broj varijabli posle primene Martensovog testa neizvesnosti (NIR spektri snimljeni sa poprečne površine netretiranog drveta)

Deo drveta	Ceo opseg							Smanjen opseg			
	N _c	Spektralni tretman	L _v	B _v	O _i	SEC	R _c ² (RPD _c)	N _c	B _v	SEC	R _c ² (RPD _c)
ρ_p (g/cm ³)											
Beljika	60	2st	5	2075	0	0,018	0,85 (2,61)	60	230	0,019	0,82 (2,47)
Lažna srčevina	60	1st	4	2075	5	0,022	0,64 (1,73)	60	484	0,025	0,58 (1,52)
Ukupno	120	osn. spektar	8	2075	1	0,031	0,51	120	513	0,031	0,50
ρ_o (g/cm ³)											
Beljika	60	2st	5	2075	0	0,015	0,89 (2,93)	60	197	0,018	0,84 (2,44)
Lažna srčevina	58	msc+1st+norm.	5	2075	3	0,028	0,70 (1,82)	58	229	0,032	0,61 (1,60)
Ukupno	118	1st	5	2075	3	0,025	0,61	118	531	0,026	0,56
E_s (N/mm ²)											
Beljika	60	1st+snv	6	2075	0	682	0,82 (2,36)	60	299	795	0,76 (2,03)
Lažna srčevina	56	1st	6	2075	0	758	0,77 (2,12)	56	317	883	0,70 (1,82)
Ukupno	116	norm.	8	2075	5	846	0,64	116	644	858	0,63
σ_s (N/mm ²)											
Beljika	60	2st	5	2075	1	5,6	0,88 (2,94)	60	181	5,9	0,87 (2,80)
Lažna srčevina	57	1st	3	2075	5	11,4	0,63 (1,66)	57	947	11,4	0,63 (1,66)
Ukupno	117	1st	4	2075	6	11,7	0,50	117	90	13,2	0,37
<i>BV – broj varijabli</i>											

Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti najveća vrednost značajnog regresionog koeficijenta je određena takođe kod hemiceluloza, a one sa negativnim predznakom su zabeležene na 5981 cm⁻¹ koja potiče od metil grupe iz lignina gde je i utvrđena najmanja vrednost, zatim na 7027 cm⁻¹ za koju je odgovorna hidrokslna grupa kod amorfnih područja celuloze, a najmanja

vrednost apsorbance je utvrđena, kao i kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti, kod polukristalnog područja celuloze na talasnoj dužini od 6775 cm^{-1} .

Kod gustine lažne srčevine u apsolutno suvom stanju vlažnosti svi značajni regresioni koeficijenti imaju negativan predznak i to kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}), kod 8800 cm^{-1} koja potiče iz metil grupe lignina i kod 4808 cm^{-1} na kojoj se pojavljuje pik za koji je odgovorna hidroksilan grupa iz polukristalnog i kristalnog područja celuloze gde je utvrđena i najmanja vrednost značajne varijable.

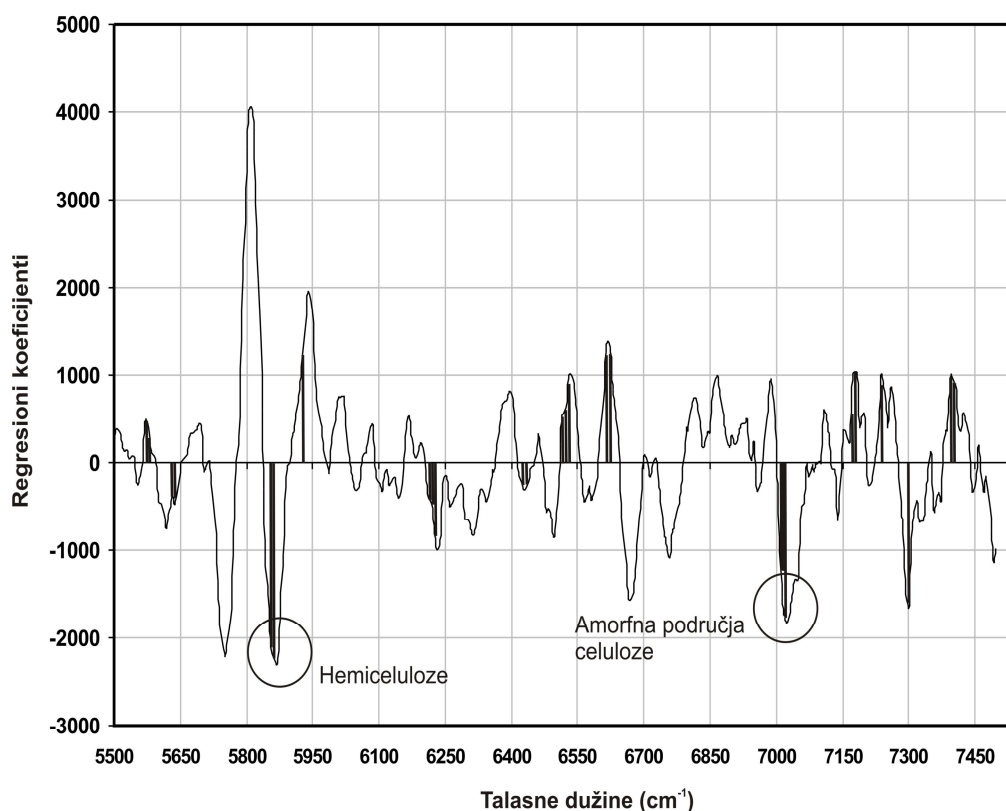
Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti najveći pozitivan uticaj imaju OH grupe utvrđene na 6281 cm^{-1} koje potiču iz kristalnog regiona celuloze, a najveća negativna varijabla na 7027 cm^{-1} koja potiče od hidroksilnih grupa iz amorfnih područja celuloze. Pored ovih, pozitivan predznak imaju još i kristalni region celuloze (izazvan reakcijom OH grupe) na 6460 cm^{-1} , a negativan imaju lignin na 4401 cm^{-1} (CH_3), 6900 cm^{-1} (OH), 6913 cm^{-1} (OH), hemiceluloze na 5800 cm^{-1} (CH) i amorfnih područja celuloze na 7000 i 7003 cm^{-1} koja potiču od reakcije OH grupe sa bliskim infracrvenim zračenjem.

b) Značajne varijable kod savojnih svojstava

Ispitivanjem primene Martens-ovog testa kod savojnih svojstava dobijeni su rezultati koji prikazuju da je bolji efekat postignut kod savojne čvrstoće u odnosu na modul elastičnosti pri savijanju (Tabela 27). Ova činjenica je zasnovana na osnovu broja smanjenih varijabli kao i na osnovu utvrđene vrednosti RPD-a. Broj varijabli je značajnije smanjen kod beljike u odnosu na lažnu srčevinu. Kod modula elastičnosti smanjenje broja varijabli iznosi 85,6 % kod beljike i 84,7 % kod lažne srčevine. Zabeležen je kalibracioni model za savojnu čvrstoću beljike sa 181 varijablom što je za 91,2 % manje, dok je kod

lažne srčevine ta redukcija značajno manja i broj varijabli iznosi 947 što je za 54 % manje u odnosu na ukupan broj varijabli.

RPD vrednost je kod modula elastičnosti smanjena za isti procenat kod oba dela drveta, dok je kod čvrstoće na savijanje taj procenat smanjenja veći kod beljike. Dobijeni modeli su zadovoljavajući i po pitanju vrednosti RPD-a koja je, kod svih modela, iznad granice od 1,5. Najveća vrednost značajnog regresionog koeficijenta kod modula elastičnosti beljike je zabeležena kod amornog regiona celuloze na 7000 i 7003 cm^{-1} , dok je najveća sa negativnim predznakom zabeležena u regionu kombinacionih traka na talasnoj dužini od 4401 cm^{-1} koja potiče od metil grupe iz lignina i na talasnim dužinama 6722 i 6775 cm^{-1} takođe sa negativnim predznakom koja su posledica reakcije OH grupe iz polukristalnih područja celuloze.



Slika 63. Značajne varijable (označene tamnom linijom) kod predviđanja čvrstoće na savijanje netretirane beljike u opsegu od 7500 do 5500 cm^{-1}

Kod lažne srčevine pozitivan uticaj na vrednost modula elastičnosti ima kristalni region celuloze (6281 cm^{-1}), a negativan takođe lignin ($4401, 6900$ i 6913 cm^{-1}) i amorfna područja celuloze ($7000, 7003$ i 7027 cm^{-1}). Kod čvrstoće na savijanje najveća vrednost koeficijenta utvrđena na 5865 cm^{-1} koja potiče od metil grupe iz hemiceluloza, a najmanja kod amorfni područja celuloze na 7027 cm^{-1} . Inače ovi koeficijenti i kod hemiceluloza i amorfni područja celuloze imaju negativan predznak (Slika 63). Kod lažne srčevine čvrstoća na savijanje najviše zavisi od kristalnog područja celuloze (6281 cm^{-1}) koji ima pozitivan uticaj i od amorfni područja celuloze ($7000, 7003$ i 7027 cm^{-1}) koji kao i kod beljike imaju negativan uticaj kao i lignin na 8800 cm^{-1} .

6.7.2. Značajne varijable kod termički modifikovanog drveta

a) Značajne varijable kod gustine drveta

Značajno poboljšanje kvaliteta modela, putem Martens-ovog testa, je utvrđeno kod predviđanja gustine termički modifikovane beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti (Tabela 28).

Broj varijabli je smanjen za 72,5 %, ali je vrednost RPD-a uvećana za 12 %. Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti zabeležen je značajno manji broj korisnih varijabli (253 od 2075), ali je i dobijena značajno manja vrednost RPD-a od 1,70, u odnosu na model sa celim spektralnim rangom gde je izračunata vrednost RPD-a od 2,09.

Kod lažne srčevine uticaj Martens-ovog testa je veći kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti gde je sa 77 % manje varijabli dobijena veća vrednost RPD-a za oko 8 %. Suprotno od beljike, primena testa u proceni gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti je dovela do smanjenja vrednosti RPD-a za oko 4 %, ali to smanjenje se može smatrati beznačajnim, jer je broj varijabli smanjen za skoro

72 %. Rezultati testa kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti pokazuju da je smanjenje varijabli slično kao kod netretiranog drveta, ali su zato statistički pokazatelji nešto manji kod beljike, dok su oni veći kod lažne srčevine.

Tabela 28. Statistika kalibracije za smanjen broj varijabli posle primene Martens-ovog testa neizvesnosti (NIR spektri snimljeni sa poprečne površine termički tretiranog drveta)

Deo drveta	Ceo opseg							Smanjen opseg			
	N _c	Spekt. tretman	L v	BV	OI	SEC	R _c ² (RPD _c)	N _c	BV	SEC	R _c ² (RPD _c)
ρ_p (g/cm ³)											
Beljika	78	norm.	8	2075	0	0,022	0,77 (2,09)	78	253	0,027	0,65 (1,70)
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	2075	0	0,026	0,60 (1,54)	70	477	0,024	0,65 (1,67)
Ukupno	148	MSC	6	2075	12	0,024	0,69	148	399	0,025	0,66
ρ_0 (g/cm ³)											
Beljika	78	msc	7	2075	1	0,023	0,76 (2,04)	78	570	0,018	0,85 (2,61)
Lažna srčevina	70	2st+snv	2	2075	3	0,024	0,62 (1,63)	70	578	0,025	0,57 (1,56)
Ukupno	148	msc	6	2075	12	0,022	0,70	148	491	0,023	0,67
E_s (N/mm ²)											
Beljika	76	msc+1st+snv	3	2075	7	1063	0,47 (1,37)	76	615	856	0,65 (1,71)
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	2075	3	920	0,62 (1,61)	70	204	1015	0,53 (1,46)
Ukupno	146	1st+snv	3	2075	6	1198	0,47	146	842	1221	0,45
σ_s (N/mm ²)											
Beljika	77	2st	5	2075	5	8,74	0,89 (3,05)	77	465	11,1	0,82 (2,41)
Lažna srčevina	70	msc+2st	3	2075	0	15,7	0,71 (1,86)	70	432	14,5	0,75 (2,01)
Ukupno	147	2st	3	2075	11	15,1	0,70	147	653	14,3	0,73
ΔE											
Beljika	78	MSC	3	2075	0	3,6	0,92 (3,44)	78	990	3,7	0,91 (3,35)
Lažna srčevina	70	MSC	4	2075	0	3,4	0,92 (3,60)	70	135 8	3,4	0,93 (3,60)
Ukupno	148	msc	6	2075	8	3,3	0,93	148	924	3,2	0,94

Kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti bolji modeli su dobijeni kod netretiranog drveta, kako prema manjem broju varijabli tako i prema statističkim vrednostima. Ova činjenica je utvrđena kod oba dela bukovog drveta. Kod predviđanja gustine beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti najveći regresioni koeficijent sa pozitivnim predznakom je zabeležen na 8300 cm^{-1} koji potiče od CH grupe iz lignina, a najmanji na talasnoj dužini od 6329 cm^{-1} čija je apsorpcija nastala od hidroksilne grupe (OH) iz kristalnog područja celuloze i to sa negativnim znakom.

Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti najveći regresioni koeficijenti sa pozitivnim predznakom su zabeleženi takođe kod lignina (8300 cm^{-1}), ali i kod kristalnog područja celuloze na 6281 i 6460 cm^{-1} za koje su odgovorne takođe OH grupe. Negativna vrednost koeficijenta je utvrđena kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}).

Kod lažne srčevine broj značajnih varijabli je značajno veći pri čemu su uglavnom svi regresioni koeficijenti sa negativnim predznakom. Kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti najveći regresioni koeficijent u apsolutnom smislu je zabeležen kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}) i kod amorfni područja celuloze (7000,7003 i 7027 cm^{-1}), dok je kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti ustanovljen najveći uticaj lignina (5981 cm^{-1}), zatim hemiceluloza (5800 cm^{-1}) i na kraju kristalnih (6281 cm^{-1}) i amorfni područja celuloze (7027 cm^{-1}). Svi regresioni koeficijenti su sa negativnim predznakom.

b) Značajne varijable kod savojnih svojstava

Kao i kod netretiranog i kod termički modifikovanog drveta utvrđena je razlika u primeni Martens-ovog testa između savojne čvrstoće i modula elastičnosti kod savijanja. Kod modula elastičnosti beljike dobijen je značajno manji model pri čemu je broj varijabli smanjen sa 2075 na 615 (za 70 %). Ono što je mnogo

važnije vrednost RPD-a je povećana sa 1,37 na 1,71 (za 25 %). Kod lažne srčevine je dobijen manji broj varijabli i to 204, ali je RPD smanjen za 10 % i sada je ispod granice od 1,5 (1,46). Dobijene vrednosti statističkih pokazatelja pokazuju bolju primenu NIR-a u predviđanje čvrstoće na savijanje nego modula elastičnosti termički modifikovanog bukovog drveta. Ova konstatacija važi i posle primene Martens-ovog testa neizvesnosti.

Kod čvrstoće na savijanje beljike broj varijabli je smanjen za 78 %, ali je i vrednost RPD smanjena za 27 % (sa 3,05 na 2,41) Međutim, i pored velikog smanjenja, vrednost RPD-a se i dalje nalazi značajno iznad granice od 1,5. Kod lažne srčevine je dobijen kvalitetniji model i po pitanju smanjenja varijabli (sa 2075 na 432) i po pitanju vrednosti RPD-a koja se povećala za 34 % (sa 1,86 na 2,01). Bez obzira na značajno poboljšanje statističkih pokazatelja kod modula elastičnosti termički modifikovane beljike, manje robustan model je dobijen kod netretiranog drveta. Isto važi i za lažnu srčevinu. Međutim kod čvrstoće na savijanje situacija je drugačija i manje robustni modeli su dobijeni kod termički modifikovanog drveta i beljike i lažne srčevine. Superioran primer primene Martens-ovog testa je zabeležen kod izrade kalibracionih modela u predviđanju promene boje. Iako je broj varijabli i kod beljike i kod lažne srčevine smanjen za neuobičajeno nisku vrednost, u odnosu na druga ispitivana svojstva, dobijena visoka vrednost RPD se nije značajno promenila. Kod beljike je broj varijabli smanjen za 52 %, a vrednost RPD za beznačajnih 2,6 %. Iako je sa većim brojem korisnih varijabli (1358 od 2075) model utvrđen kod lažne srčevine ima istu vrednost RPD-a (3,60) kao i onaj sa svim talasnim dužinama. Ovi rezultati su samo potvrdili veoma korisnu primenu kako NIR spektara sa svim ili smanjenim brojem varijabli u utvrđivanju promene boje termički modifikovanog bukovog drveta iz predela beljike i lažne srčevine.

Kod modula elastičnosti beljike najveći pozitivan uticaj je zabeležen kod kristalnog područja celuloze (6281 cm^{-1}), a najveći sa negativnim predznakom

kod amorfnih područja celuloze (7000 i 7003 cm^{-1}). Kod lažne srčevine su takođe značajne varijable utvrđene kod amorfnog područja celuloze (7000 , 7003 i 7027 cm^{-1}) i kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}), ali i kod lignina (5950 i 6913 cm^{-1}).

Kod čvrstoće na savijanje beljike najveći pozitivan uticaj je zabeležen kod lignina (5981 i 6900 cm^{-1}) dok je negativna vrednost utvrđena kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}) i amorfnih područja celuloze (7000 , 7003 i 7027 cm^{-1}). Kod lažne srčevine je takođe negativna vrednost regresionog koeficijenta nađena kod hemiceluloza (5800 cm^{-1}), kod lignina (5950 cm^{-1}), kristalnog područja celuloze (6281 cm^{-1}) i kod amorfnih područja celuloze (7000 cm^{-1}).

6.8. Primena promene boje u predviđanju svojstava termički modifikovane bukovine i poređenje dobijenih rezultata sa NIR-om

Pored smanjenja higroskopnosti i čvrstoće na savijanje, još jedan od važnih rezultata, dobijenih u ovom radu, jeste i promena boje bukovog drveta pod dejstvom visoke temperature. Prema do sada objavljenim rezultatima, promena boje je uglavnom posledica kompleksnih promena i degradacija hemiceluloza, lignina i ekstrakta (Tjeerdsma et al. 1998; Sundqvist i Moren 2002; Bekhta i Neimz 2003; Sehistedt-Persson 2003; Sundqvist 2004; Windeisen et al. 2009; Kocaefe et al. 2008; Niemz et al. 2010; Aydemir et al. 2011). Zbog toga što termički tretman menja i hemijska i neka fizička i mehanička svojstva, boja bi, mogla biti korišćena za predviđanje ovih svojstava i postati, kao i NIR spektroskop, veoma važan indikator kvaliteta termički modifikovanog drveta.

Patzelt et al. (2003) su naveli da boja može biti korišćena kao klasifikacioni metod tretiranog drveta zbog toga što postoji značajna korelacija sa gubitkom mase. Brischke et al. (2007) su našli dobro korelaciju između intenziteta termičkog tretmana i boje mlevenog drveta, sa manjom varijacijom u poređenju sa merenjima urađenim sa površine drveta. Schnabel et al. (2007) su koristili

klaster analizu u cilju klasifikovanja čvrstoće na savijanje pomoću boje kod bukovog i jasenovog drveta. Sa druge strane, dosadašnji rezultati u primeni boje u predviđanju mehaničkih svojstava su prikazali kontradiktorne rezultate.

Bekhta i Niemz (2003) su prikazali jaku korelaciju ($R^2=0,99$) između promene boje i čvrstoće na savijanje drveta smrče, dok su Johanson i Morén (2006) koristeći PLS analizu zaključili da ne postoji jaka korelaciona zavisnost između promene boje i čvrstoće na savijanje drveta breze. Ovi autori su, kao nezavisne varijable, koristili boju, gustinu, vlažnost, modul elastičnosti pri savijanju, debljinu i širinu uzorka, vreme tretmana, temperaturu i poziciju u rezanoj građi.

González-Peña and Hale (2009b) su koristili boju za procenu fizičkih i mehaničkih svojstava drveta belog bora, smrče i bukve, uz pomoć multivarijacione (PLS) i linearne regresije. Njihovi rezultati ukazuju da boja može biti uspešno korišćena za procenu većine istraživanih svojstava.

Prethodna istraživanja indiciraju da boja, kao jeftina i nedestruktivna metoda, može biti korišćena u određivanju kvaliteta termički modifikovanog drveta. Publikovane rezultate je potrebno verifikovati i potvrditi u istraživanjima onih vrsta koje imaju nehomogenu boju, kakva je bukva sa sadržajem lažne srčevine, i čija vrednost bi mogla biti značajno uvećana sa termičkim tretmanom.

S obzirom na izjednačenu boju i svojstva beljike i lažne srčevine u ovom radu je ispitivana i mogućnost primene boje u proceni kvaliteta ova dva dela bukovog drveta. U cilju utvrđivanja korelacije između, sa jedne strane boje i gustine i sa druge između boje i savojnih svojstava, primenjena je linearna regresija i multivarijacion analiza.

Kao prediktori su u linearnoj regresiji korišćeni ΔE i ΔL , a u multivarijacionoj (PLS analizi) je korišćeno 12 varijabli boje (L^* , a^* , b^* , ΔL , Δa , Δb , ΔE , h , C_1 , C_2 , ΔC

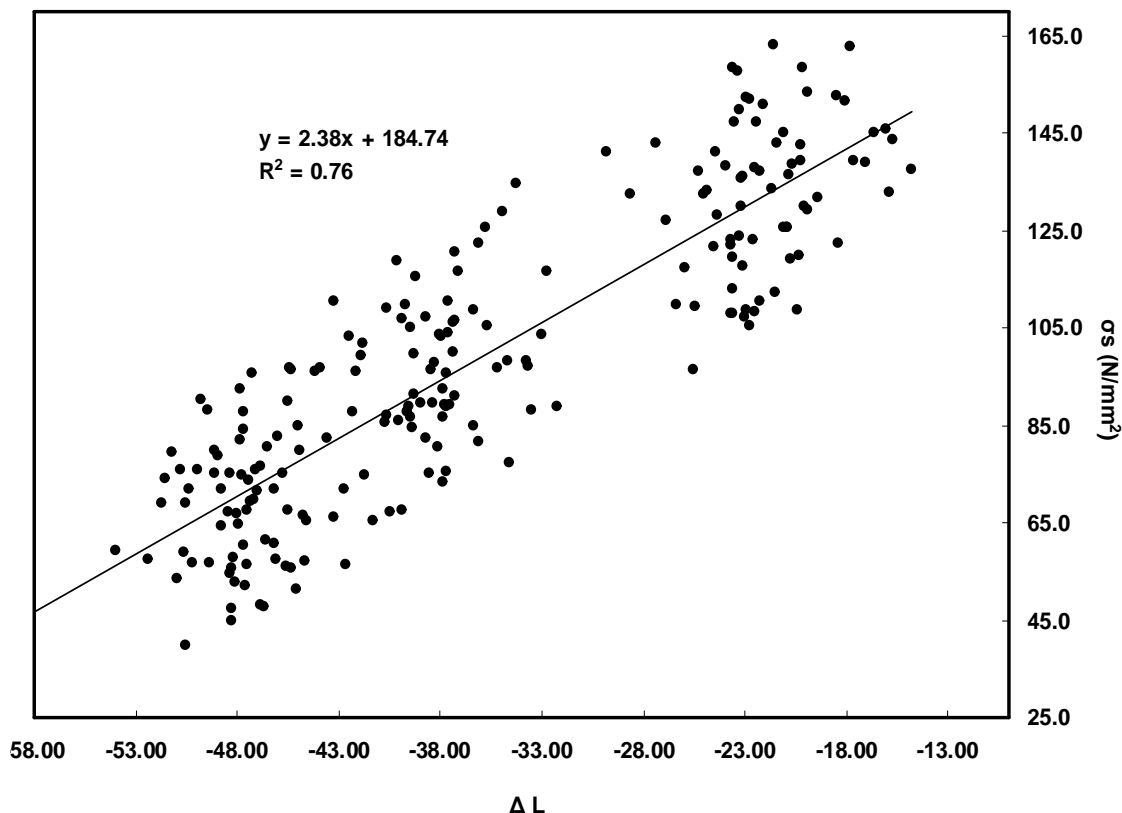
i H_{ab}). Tabela 29. prikazuje rezultate primene linearne regresije u proceni osnovnih fizičkih i mehaničkih svojstava bukovog drveta zasnovanoj na ΔL i ΔE kao prediktorima.

Tabela 29. Linearna regresiona analiza predviđanja fizičkih i mehaničkih svojstava termički modifikovanog bukovog drveta koristeći ΔL i ΔE kao prediktore.

Deo drveta	Pred.	N	Stan d. greš.	R^2	F_{sig}	b_0	b_1
ρ_0 (g/cm ³)							
Beljika	ΔL	216	0.029	0.35	117.0	0.71	0.002
	ΔE	216	0.029	0.41	150.3	0.72	-0.002
Lažna srčevina	ΔL	216	0.034	0.31	97.3	0.71	0.002
	ΔE	216	0.032	0.26	74.6	0.69	-0.002
Ukupno	ΔL	432	0.032	0.30	184.1	0.70	0.002
	ΔE	432	0.031	0.31	192.7	0.70	-0.002
ρ_p (g/cm ³)							
Beljika	ΔL	216	0.029	0.41	150.3	0.72	-0.002
	ΔE	216	0.030	0.45	174.0	0.75	0.002
Lažna srčevina	ΔL	216	0.033	0.47	188.8	0.75	0.003
	ΔE	216	0.030	0.42	156.6	0.74	-0.002
Ukupno	ΔL	432	0.033	0.40	291.4	0.74	0.002
	ΔE	432	0.031	0.43	322.9	0.74	-0.002
σ_s (N/mm ²)							
Beljika	ΔL	216	14.8	0.76	667.1	184.7	2.38
	ΔE	216	15.4	0.76	662.2	186.7	-2.44
Lažna srčevina	ΔL	216	21.6	0.58	299.1	160.6	2.53
	ΔE	216	19.9	0.65	392.8	159.6	-2.46
Ukupno	ΔL	432	22.7	0.49	417.2	156.8	1.93
	ΔE	432	21.9	0.54	512.1	159.2	-2.01
E_s (N/mm ²)							
Beljika	ΔL	216	1152	0.32	104.4	15140	72.0
	ΔE	216	1236	0.36	122.6	15398	-82.6
Lažna srčevina	ΔL	216	1649	0.27	80.0	15019	98.6
	ΔE	216	1519	0.31	98.9	14990	-94.8
Ukupno	ΔL	432	1485	0.22	124.3	14537	65.5
	ΔE	432	1431	0.29	174.4	14785	-75.1

Svi modeli su u formi: $y=b_0+b_1x$. Koficijenti su sa značajnošću $p<0.001$. pred.- prediktor, ρ_0 – gustina u apsolutno suvom stanju vlažnosti, ρ_p – gustina u prosušenom stanju vlažnosti, σ_s – čvrstoća na savijanje, E_s – modul elastičnosti pri savijanju.

Sva ispitvana svojstva imaju linearnu korelaciju sa ΔL i ΔE . Prema koeficijentu determinacije (R^2), ΔL i ΔE imaju najbolju korelaciju sa čvrstoćom na savijanje, zatim sa gustinom (ρ_0 i ρ_p), a najslabija zavisnost je uspostavljena sa modulom elastičnosti.



Slika 64. Zavisnost između ΔL i čvrstoće na savijanje kod beljike termički modifikovanog bukovog drveta

Čvrstoća na savijanje i sa ΔL (Slika 64) i sa ΔE pokazuje istu zavisnost ($R^2=0,76$), a kod ostalih svojstava ΔE pokazuje značajno veći uticaj na istraživana svojstva. Ovo je utvrđeno i kod beljike i uglavnom kod lažne srčevine, izuzev kod lažne srčevine u proceni gustine drveta gde je ΔL bio bolji pokazatelj. Homogenija boja beljike je verovatno razlog zabeležene više vrednosti R^2 nego kod lažne srčevine za sva istraživana svojstva.

Standardna greška utvrđena kod čvrstoće na savijanje i modula elastičnosti pri savijanju je značajno veća kod lažne srčevine nego kod beljike. Dobijene vrednosti za ova dva savojna svojstva su manje od onih koje su dobili

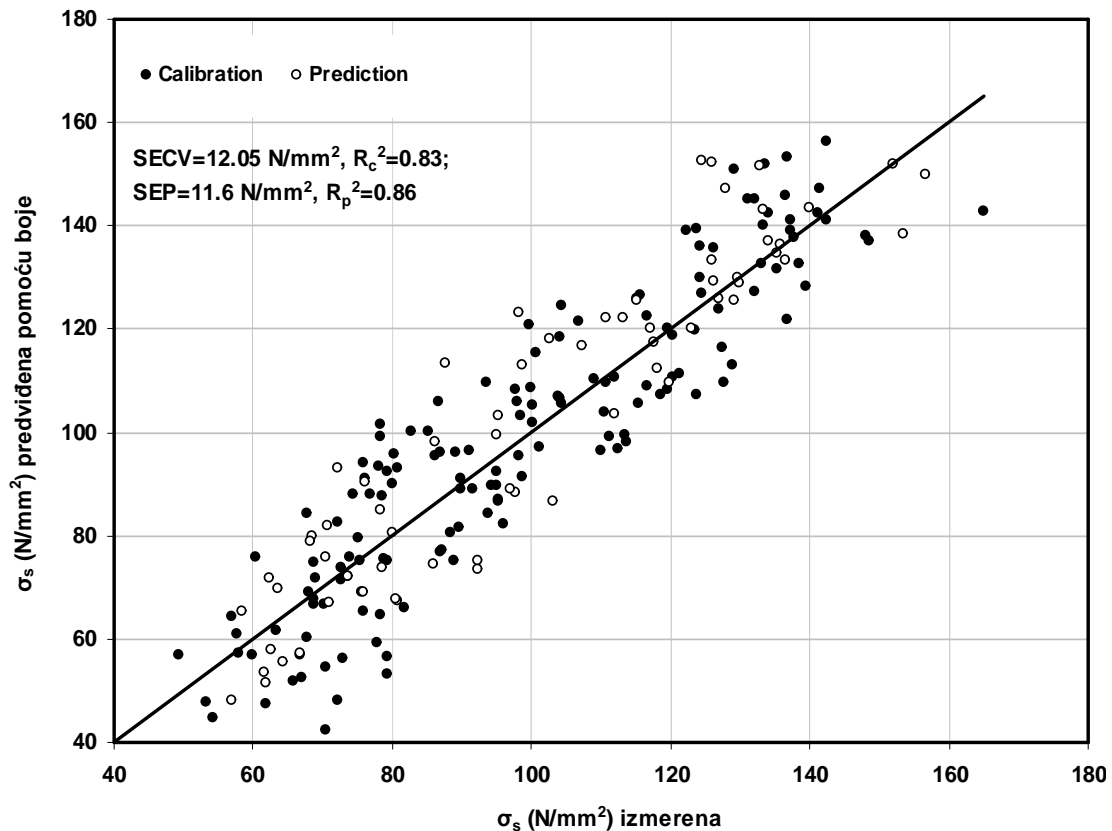
González-Peña i Hale (2009b). Razlog za ovo verovatno može biti u različitoj primenjenoj temperaturi a samim tim i u rangu dobijene promene boje ($\Delta E=15-56$).

Tabela 30. Statistika kalibracije i predviđanja svojstava na osnovu boje snimljene sa radialne površine termički modifikovanog drveta

Deo drveta	Kalibracija					Predviđanje		
	N _c	Lv	SEC	SECV	R _c ²	N _p	SEP	R _p ²
ρ_p (g/cm ³)								
Beljika	150	3	0,026	0,027	0,47	66	0,025	0,50
Lažna srčevina	150	3	0,030	0,031	0,38	66	0,030	0,38
Ukupno	300	1	0,033	0,033	0,40	132	0,027	0,43
ρ_0 (g/cm ³)								
Beljika	150	2	0,037	0,038	0,36	66	0,038	0,38
Lažna srčevina	150	4	0,034	0,036	0,31	66	0,036	0,34
Ukupno	300	1	0,037	0,038	0,34	132	0,030	0,36
E_s (N/mm ²)								
Beljika	150	3	992	1040	0,57	66	823	0,56
Lažna srčevina	150	2	1460	1506	0,38	66	1350	0,38
Ukupno	300	5	1206	1242	0,46	132	1061	0,45
σ_s (N/mm ²)								
Beljika	150	4	11,5	12,05	0,83	66	11,6	0,86
Lažna srčevina	150	2	19,7	20,4	0,53	66	19,2	0,60
Ukupno	300	5	15,3	15,7	0,71	132	15,3	0,74

PLS regresija (Tabela 30) kod većine svojstava poboljšava mogućnost predviđanja svojstava u poređenju sa linearnom regresijom. Kod čvrstoće na savijanje R² za beljiku iznosi 0,86 (Slika 65), dok je kod linearne regresije bio 0,76 za oba (ΔL i ΔE) prediktora. Kod lažne srčevine ova vrednost je bila slična kod obe regresije.

Modul elastičnosti se može bolje predvideti putem PLS nego pomoću linearne regresije. Ova konstatacija je naročito izražena kod beljike. PLS je bolja u proceni gustine u prosušenom nego u apsolutno suvom stanju vlažnosti gde su dobijene približne vrednosti statističkih pokazatelja. Kao i kod linearne regresije, i kod ove analize je R^2 veća kod beljike u odnosu na lažnu srčevinu.



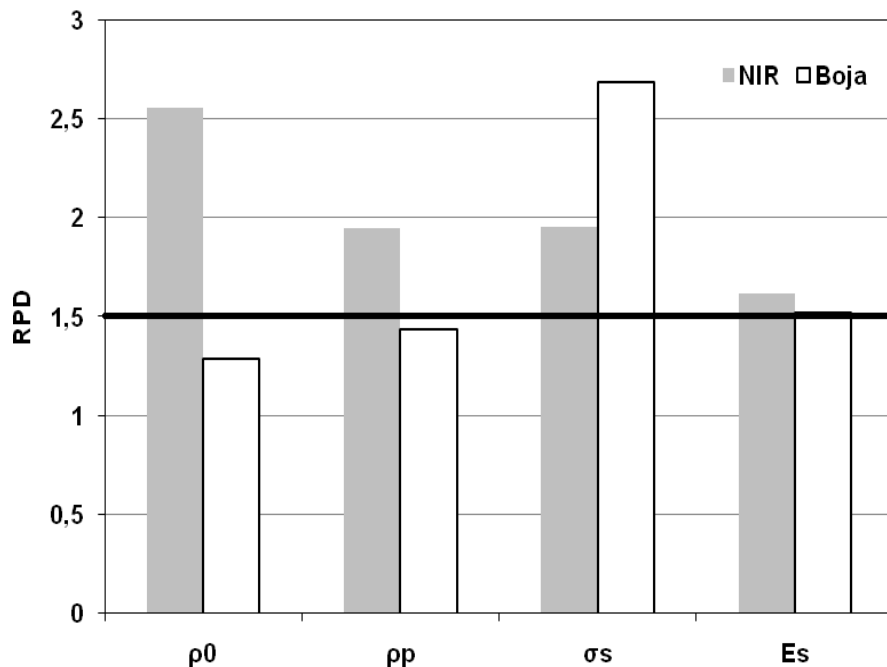
Slika 65. Predviđanje čvrstoće na savijanje kod beljike bukovog drveta pomoću PLS 12 varijabli boje

Obe analize pokazuju da je boja dobar pokazatelj vrednosti čvrstoće na savijanje, a loš kod procene gustine i modula elastičnosti pri savijanju. Objašnjenje za ovo možemo naći u činjenici da je promena boje termički tretiranog drveta indikator hemijskih promena koje su se desile i gubitka mase drveta, što znači da je boja bolji pokazatelj promene onih svojstava koja se više menjaju sa promenom hemijskog sastava i gubitkom mase drveta. Ovo znači da bi boja termički modifikovanog bukovog drveta mogla biti uspešnije korišćena u predviđanju čvrstoće nego gustine i elastičnosti pri savijanju.

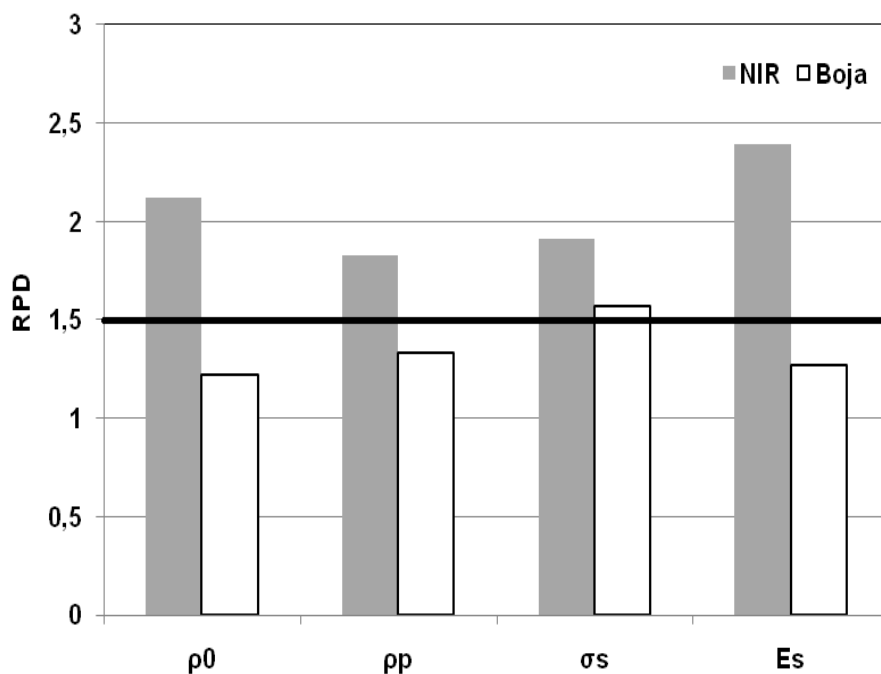
Male promene gustine, u toku termičkog tretmana, su posledica istovremenog gubitka mase i gubitka zapremine drveta, ali je gubitak zapremine značajno manji nego gubitak mase (Popadić i Todorović 2008). Rezultati ispitivanja pokazuju da povećanjem temperature beljika i lažna srčevina postaju tamnije, dok čvrstoća na savijanje značajno opada što može direktno biti povezano sa termičkom degradacijom komponenata drveta (Ponscak et al. 2006; Esteves et al. 2008b). Sa termičkim tretmanom boja drveta se menja u tamniji tonalitet koji je često posledica degradacije produkata hemiceluloza (Sehistedt-Persson 2003; Sundqvist 2004). Fengel i Wegener (1989) su objasnili da razlog u promeni boje nalazi u proizvodnji hromosfera kao rezultat hidrolitičke reakcije koje su se desile u toku tretmana. Smanjenje hemiceluloza ima manji efekat na promenu elastičnosti nego na čvrstoću na savijanje (Winandy i Lebow 2001; Esteves et al. 2008a; Windeisen et al. 2009; Niemz et al. 2010). U ovom radu nije urađena hemijska analiza, ali je detaljna analiza NIR spektara snimljenih pre i posle tretmana ukazala na to do kakvih je hemijskih promena došlo u drvetu beljike i lažne srčevine.

U cilju primene nedestruktivnih metoda u proceni svojstava drveta urađeno je poređenje NIR spektara i promene boje. Analiza je izvršena na osnovu vrednosti RPD-a dobijenih u primeni spektara i parametara boje snimljenih sa radijalne površine termički modifikovane beljike i lažne srčevine. Dobijeni rezultati su prikazani na Slikama 66 i 67. Prema RPD vrednostima kod beljike NIR ima prednost kod gustine i modula elastičnosti, a boja kod čvrstoće na savijanje, a kod lažne srčevine kod svih ispitivanih svojstava. Posmatrajući vrednost RPD-a od 1,5 kao granicu za "skrining", u proceni gustine drveta NIR se pokazao i kod beljike i kod lažne srčevine kao bolji prediktor dok se boja pokazala kao veoma loša za ovo svojstvo drveta. Kod NIR-a za procenu gustine u prosušenom stanju RPD iznosi 1,95, a za gustinu u apsolutno suvom stanju 2,56. Kod lažne srčevine su te vrednosti nešto manje ali još uvek vrlo važne sa aspekta primene i iznose 1,83 i 2,12. Sa druge strane utvrđene vrednosti RPD-a

kod boje su značajno manje i iznose kod beljike 1,44 i 1,29, a kod lažne srčevine 1,33 i 1,22. Kod čvrstoće na savijanje i NIR i boja su kod beljike veoma dobri indikatori, s tim da je boja značajno bolja, RPD kod boje iznosi 2,69 a 1,96 kod NIR-a.



Slika 66. RPD kod predviđanja svojstava termički modifikovane beljike pomoću NIR-a i boje



Slika 67. RPD kod predviđanja svojstava termički modifikovane lažne srčevine pomoću NIR-a i boje

Čvrstoća na savijanje lažne srčevine se takođe može predvideti i RPD kod NIR-a iznosi 1,91 ali je boja značajno slabiji pokazatelj i RPD iznosi 1,57. I NIR i boja se mogu koristiti u predviđanju modula elastičnosti bukovine ali sa veoma različitim procenama. Kod beljike su oba prediktora slična po RPD vrednostima koji se nalaze se na samoj granici, tako za NIR ova vrednost iznosi 1,62, a za boju 1,52. Kod lažne srčevine ove vrednosti se značajno razlikuju i dobijena je superirna vrednost za NIR od 2,39 ali je za boju ova vrednost ispod granice i iznosi 1,27.

7. ZAKLJUČCI

Predmet doktorske disertacije je bio istraživanje mogućnosti predviđanja svojstava termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom pomoću bliske infracrvene spektroskopije. Pored ovog osnovnog cilja u radu su ispitivana i osnovna fizička (gubitak mase, gustina i boja) i mehanička (čvrstoća na savijanje i modul elastičnosti pri savijanju) svojstva netretirane i termički modifikovane bukovine i utvrđivana razlika u dobijenim svojstvima između drveta iz predela beljike i lažne srčevine. Predviđanje svojstava pomoću bliske infracrvene spektroskopije je urađeno korišćenjem multivarijacione PLS analize i spektara snimljenih sa poprečne i radijalne površine bukovog drveta. Pored bliske infracrvene spektroskopije u radu je istraživana i mogućnost predviđanja navedenih svojstava pomoću promene boje.

Na osnovu izvršenih gore navedenih istraživanja, po prikazanoj metodologiji u poglavlju 4 i 5. ovog rada, utvrđeni su sledeći rezultati:

1. Osnovna svojstva netretiranog bukovog drveta sa lažnom srčevinom

Utvrđeno je da se netretirana beljika i lažna srčevina bukovog drveta razlikuju po higroskopnosti, boji i modulu elastičnosti, dok je beznačajna razlika utvrđena kod gustine i savojne čvrstoće.

a) Prosečna ravnotežna vlažnost netretirane beljike je iznosila 9,56 a srčevine 9,05 %. Beljika i lažna srčevina imaju približno istu gustinu koja je, pri 0 % vlažnosti, kod beljike iznosila $0,672 \text{ g/cm}^3$, a kod lažne srčevine $0,671 \text{ g/cm}^3$.

b) Prema prosečnim vrednostima CIEL*a*b* koordinata boje utvrđena je velika razlika u boji ($\Delta E=11,68$) između poprečne i radijalne površine beljike, dok je kod lažne srčevine ta razlika značajno manja. Kod lažne srčevine su zabeležene manje vrednosti koordinate L^* , u odnosu na beljiku, ali su veće apsolutne vrednosti utvrđene kod a^* i b^* koordinata. Razlika u boji između ova dva dela bukovog drveta je više izražena na radijalnoj ($\Delta E=11,16$) nego na poprečnoj ($\Delta E=6,93$) površini.

c) Beljika i lažna srčevine se ne razlikuju po vrednosti čvrstoće na savijanje ni po granici elastičnosti, ali se razlikuju po modulu elastičnosti. Čvrstoća na savijanje netretiranog drveta iz predela beljike iznosi $124,8 \text{ N/mm}^2$, a iz predela lažne srčevine $122,2 \text{ N/mm}^2$. Učešće napona na granici proporcionalnosti u ukupnoj vrednosti napona kod netretiranog drveta beljike prosečno iznosi 57 %, a kod lažne srčevine 58,6 %. Sa druge strane, utvrđeno je da se vrednosti modula elastičnosti razlikuju i da pri tome lažna srčevina ima veću vrednost za oko 6 %. Utvrđene prosečne vrednosti iznose 11549 N/mm^2 kod beljike i 12205 N/mm^2 kod lažne srčevine.

2. Osnovna svojstva termički modifikovanog bukovog drveta sa lažnom srčevinom

a) Primenjen termički tretman je doprineo značajnom smanjenju ravnotežne vlažnosti pri čemu se utvrđena razlika između beljike i lažne srčevine kod netretiranih prenela i na termički modifikovane uzorke. Kod oba dela drveta je ovaj proces izazvao redukciju vlažnosti pri čemu je na temperaturi od 210° C zabeleženo smanjenje od 62 % (beljike) i 65 % (lažne srčevine).

b) Dejstvo visoke temperature je uglavnom uticalo na smanjenje gustine drveta. Prema dobijenim vrednostima između beljike i lažne srčevine ne postoji razlika. Utvrđeno je da se gustina značajnije promenila na temperaturi od 190°

C pri čemu je kod beljike opala za 4,17 %, a kod kod lažne srčevine za 3,30 %. Temperatura od 210° C je izazvala smanjenje gustine za oko 7 %.

c) Primenjen termički tretman je kod oba dela bukovog drveta najviše uticao na promenu odnosno smanjenje koordinate L^* . Koordinate a^* i b^* su se takođe smanjile, ali ne kao koordinata L^* , pri čemu je to smanjenje značajnije na temperaturama od 190 i 210° C. Visoka temperatura nije značajno uticala na promenu razlike u boji, između poprečne i radijalne površine, od one utvrđene kod netretiranih uzoraka. Temperatura od 210° C dovodi do skoro indentične boje beljike i lažne srčevine što navodi na zaključak da su ova dva dela bukovog drveta u tom smislu potpuno izjednačena.

d) Dejstvom visoke temperature vrednosti čvrstoće na savijanje se smanjuju kod oba dela bukovine pri čemu između beljike i lažne srčevine nije utvrđena razlika. Termički tretman na 170° C ne utiče značajno na promenu čvrstoće, dok temperatura od 190° C smanjuje ovo svojstvo za 22 % kod beljike odnosno za 23 % kod lažne srčevine, a temperatura od 210° C za 37 % odnosno za 39 %. Dejstvom visoke temperature, napon na granici proporcionalnosti (NGP) se značajno povećava pri čemu je na temperaturi od 210° C izmerena najveća vrednost koja iznosi 91 % kod beljike, odnosno 93,5 % kod lažne srčevine. Kod beljike je zabeleženo da se modul elastičnosti povećava do temperature od 170° C, a zatim se smanjuje na temperaturi od 210° C i izjednačava sa netretiranim uzorcima. Kod lažne srčevine je zabeležen sličan trend, ali su ustanovljene nešto drugačije razlike između tretmana. Konstatovano je da manja vlažnost termički modifikovanog drveta više doprinosi promeni tj. smanjenju čvrstoće na savijanje nego promeni modula elastičnosti što je potvrđeno i kod netretiranog drveta.

3. Predviđanje hemijskih promena i klasifikacija netretiranog bukovog drveta pomoću bliske infracrvene spektroskopije

a) Kod većine talasnih dužina u NIR spektru nije utvrđena značajna razlika između netretirane beljike i lažne srčevine. Duž opsega od 7500 do 5500 cm^{-1} , linije se većinom poklapaju, ali su konstatovane male razlike na talasnim dužinama iz prvog overtorskog regiona i to kao posledica vibracije ugljovodonika iz ksilana ($-\text{CH}_2$) i lignina (5800 cm^{-1} i 5980 cm^{-1}). Kod nešto viših talasnih brojeva uočene su, takođe, male razlike na 7200 cm^{-1} čija je absorbanca posledica reakcije hidroksilnih grupa sa NIR zračenjem.

b) Najveće vrednosti apsorpcije su zabeležene kod poprečnih površina oba dela drveta, a najmanja kod radijalne površine beljike. Između beljike i lažne srčevine nije utvrđena razlika između apsorbanca sa poprečne, dok je utvrđena kod radijalne površine. Duž celog opsega talasnih dužina jasno je vidljiva razlika između poprečnih i radijalnih površina, izuzetak je jedino spektar snimljen sa radijalne površine lažne srčevine gde je ispod 7500 cm^{-1} osnovna linija više pomerenka ka većim vrednostima apsorpcije koja se u ovom delu poklapa sa linijom poprečnih površina. Objašnjenje za ovo se može naći u različitoj boji utvrđenoj između radijalnih površina beljike i lažne srčevine.

4. Predviđanje svojstava netretiranog bukovog drveta pomoću bliske infracrvene spektroskopije

a) Zabeleženi rezultati prikazuju da su kod korišćenja NIR spektara za predviđanje gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti dobijeni bolji rezultati u odnosu na gustinu u prosušenom stanju, kako kod beljike tako i kod lažne srčevine. Kod gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti zabeležena je najveća vrednost R^2 tj. RPD-a od 0,84 i 2,78, korišćenjem spektara sa poprečne površine

beljike. Kod lažne srčevine su dobijene manje vrednosti R^2 i RPD u odnosu na beljiku. Kod ovog dela bukovog drveta se prednost daje radijalnoj površini koja pokazuje bolje statističke pokazatelje. Značajne varijable, u opsegu od 7500 do 5500 cm^{-1} , za gustinu u apsolutno suvom stanju vlažnosti su utvrđene kod beljike na 5800 i 6775 cm^{-1} , a kod lažne srčevine na 4808, 5800 i 8800 cm^{-1} . Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti značajne varijable kod beljike su zabeležene na 5800, 5981, 6775 i 7027 cm^{-1} , a kod lažne srčevine na 4401, 5800, 6281, 6460, 6900, 6913, 7000 i 7003 cm^{-1} .

b) Prema RPD i R^2 vrednostima, primena NIR-a u predviđanju savojnih svojstava je manje efikasna od njene primene kod gustine bukovog drveta. Određivanje vrednosti čvrstoće na savijanje, pomoću NIR spektara, je manje efikasno od procene modula elastičnosti kod oba dela bukovog drveta. Poređenjem spektara sa dve ispitivane površine, modul elastičnosti se može bolje odrediti korišćenjem spektara sa radijalne površine ($R^2=0,73$), dok čvrstoća na savijanje korišćenjem spektara snimljenih sa poprečne površine bukovine ($R^2=0,70$). I kod savojnih svojstava beljika ima malu prednost, ali se na osnovu granice od 1,5 ne može zanemariti ni drvo lažne srčevine. Ipak je najmanja vrednost RPD-a (1,32) odnosno koeficijenta determinacije (0,43) upravo zabeležena kod primene NIR-a u predviđanju čvrstoće na savijanje drveta iz predela lažne srčevine. Primenom Martens-ovog testa, značajne varijable su kod čvrstoće na savijanje utvrđene na 5865, i 7027 cm^{-1} a kod lažne srčevine na 6281, 7000, 7003, 7027 i 8800 cm^{-1} . Kod modula elastičnosti beljike značajne talasne dužine su na 4401, 6722, 6775, 7000 i 7003 cm^{-1} , a kod lažne srčevine na 4401, 6281, 6900, 6913, 7000, 7003 i 7027 cm^{-1} .

c) Između poprečne i radijalne površine uglavnom ne postoji razlika o uticaju na kvalitet izrađenih modela. Prednost obrađenih spektara je potvrđena i u ovom radu tj. da se bolji rezultati, u predviđanju gustine i savojnih svojstava,

dobijaju korišćenjem matematičke obrade spektara. Utvrđena je značajna prednost primene 1st u odnosu na 2st spektre.

5. Predviđanje hemijskih promena i klasifikacija termički modifikovanog bukovog drveta pomoću bliske infracrvene spektroskopije

a) Posle termičkog tretmana vrednost NIR apsorbanse se značajno menja, ali ta promena zavisi od opsega talasnih dužina. Najveća promena kod termički modifikovanog drveta je zabeležena na 5800 cm^{-1} koja ističe da su hemiceluloze (ksilan) najmanje termički stabilni polimeri kod bukovog drveta. U ovom istraživanju se, prema dobijenim NIR spektrima, intenzivna degradacija hemiceluloza se desila na temperaturi od 210°C . Pored hemijskih i strukturnih promena u ugljenim hidratima, primenjen termički tretman je izazivao i poprečno povezivanje u okviru lanaca lignina. Ova reakcija za posledicu ima povećanje sadržaja lignina što dokazuje i vidljivo povećanje trake na 5865 , 5950 i 5980 cm^{-1} iz prvog overtorskog regiona.

U prilog narušavanju strukture lignina pokazuje i spektralna traka na 6900 cm^{-1} koja pokazuje da je usled dejstva temperature došlo do rascepa hidroksilnih (OH) grupa poreklom iz lignina. Smanjenje apsorbanse na 7000 cm^{-1} pokazuje da je došlo i do značajnog narušavanja amorfnih područja celuloze. U prilog tome pokazuju i spektralne trake na 6460 cm^{-1} koje ukazuju na povećanje kristalnih područja celuloze, ali i traka na 6775 cm^{-1} koja ukazuje na eventualno smanjenje polukristalnih područja celuloze.

b) Povećanje temperature izaziva i povećanje apsorpcije. Dobijeni rezultati i njihova poređenja nam pokazuju da je sa jedne strane posmatrajući deo bukovog drveta primenjena termička modifikacija izazvala veću promenu apsorbanse kod beljike, dok se sa druge strane, gledajući površine, to desilo na

radijalnoj površini. Između poprečnih površina beljike i lažne srčevine ne postoji razlika na temperaturama od 170 i 190° C, dok se između radijalnih površina pojavljuje na 190° C, ali se gubi na temperaturi od 210° C. Razlika između beljike i lažne srčevine kako sa poprečne tako i sa radijalne površine je utvrđena prilikom analiziranja opsega od 7500 do 5500 cm⁻¹.

6. Predviđanje svojstava termički modifikovanog bukovog drveta pomoću bliske infracrvene spektroskopije

1. Predviđanje svojstava na osnovu spektara snimljenih sa površine termički modifikovanog drveta (TM modeli)

a) Koeficijenti determinacije za procenu gustine termički modifikovanog bukovog drveta iznose od 0,54 do 0,67, a RPD od 1,64 do 1,77, kod NIR spektara sa poprečne, dok korišćenjem spektara sa radijalne površine R² iznosi od 0,66 do 0,82 a RPD od 1,83 do 2,56. Najbolji rezultati su ostvareni kod procene gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti drveta iz predela beljike i to pomoću spektara sa radijalne površine, a najlošiji kod predviđanja iste gustine sa poprečne površine lažne srčevine (R²=0,54, RPD=1,64).

Kao i kod netretiranog drveta veće vrednosti R² i RPD su ostvarene kod beljike. Primenom testa neizvesnosti značajne varijable kod procene gustine u apsolutno suvom stanju vlažnosti kod beljike su utvrđene na 6329 i 8800 cm⁻¹, a kod lažne srčevine na 5800, 7000, 7003 i 7027 cm⁻¹. Kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti beljike značajne varijable su na 6281, 6460 i 8300 cm⁻¹, a kod lažne srčevine na 5800, 5981, 6281 i 7027 cm⁻¹.

b) Radijalna površina se pokazala kao bolja u primeni NIR-a kod predviđanja modula elastičnosti pri savijanju termički tretirane bukovine. Utvrđene

statističke vrednosti (R_p^2 i RPD) kod beljike iznose 0,64 odnosno 1,62, dok su kod lažne srčevine te vrednosti veće i iznose 0,79 i 2,39, respektivno. Kod poprečne površine su dobijene značajno manje vrednosti i za beljiku iznose 0,40 i 1,34, a za lažnu srčevinu 0,57 i 1,50. U proceni modula elastičnosti lažna srčevina je pokazala prednost u odnosu na beljiku što se razlikuje od rezultata dobijenog kod netretiranog drveta. Takođe, u poređenju sa netretiranim uzorcima kod termički modifikovanog drveta su utvrđeni slabiji rezultati naročito kod poprečne površine. Kod procene modula elastičnosti beljike značajne varijable su zabeležene na 6281, 7000 i 7003 cm^{-1} , a kod lažne srčevine na 5800, 5950, 6913, 7000, 7003 i 7027 cm^{-1} .

c) Čvrstoća na savijanje termički modifikovanog bukovog drveta se može bolje predvideti pomoću NIR-a nego netretiranog drveta. Bolji rezultati su dobijeni kod termički modifikovane beljike. Kod ovog dela bukovine navedene statističke vrednosti iznose 0,85 i 2,66 kod spektara snimljenih sa poprečne, a 0,76 i 1,96 kod spektara sa radijalne površine. Na osnovu dobijenih rezultata poprečna površina se pokazala kao bolja u predviđanju čvrstoće na savijanje. Kod procene čvrstoće na savijanje beljike značajne varijable su na 5800, 5981, 6900, 7000, 7003 i 7027 cm^{-1} , dok je kod lažne srčevine značajne varijable su zabeležene na 5800, 5950, 6281 i 7000 cm^{-1} .

d) U ovom radu je ispitana i mogućnost primene NIR-a u predviđanju promene boje (ΔE) termički modifikovanog drveta. Dobijeni rezultati pokazuju značajno veće vrednosti statističkih pokazatelja u odnosu na ostala ispitivana svojstva. Vrednosti R_p^2 se kreću od 0,93 (RPD=3,50) do 0,95 (RPD=3,78) kod beljike, a od 0,91 (3,56) do 0,96 (4,13). Kod ovog svojstva je zabeležena nešto veća vrednost kod radijalne površine.

e) Utvrđeni statistički pokazatelji kod uzoraka koji se sastoje od termički modifikovane beljike i lažne srčevine pokazuju veoma korisne rezultate. Ova

činjenica se uglavnom odnosi na prednosti, koje ova grupa uzoraka ima, u odnosu na rezultate dobijene kod termički tretirane lažne srčevine. To se, prema prikazanim rezultatima, pokazalo kod određivanja gustine u prosušenom stanju vlažnosti i promene boje kod spektara sa poprečne površine, kao i kod gustine u prosušenom stanju i čvrstoće na savijanje kod spektara snimljenih sa radijalne površine. Modeli izrađeni na osnovu spektara sa radijalne površine su uglavnom efikasniji i bolji od istih sa poprečne.

f) Generalno, prema prikazanim vrednosti RPD-a, između radijalne i poprečne površine ne postoji značajna statistička razlika u proceni svojstava termički modifikovanog drveta. Takođe, detaljna analiza pokazuje i da se na osnovu broja korišćenih latentnih varijabli, kod poprečne površine prosečno 4,3 a kod radijalne 5,8, ove dve površine isto tako bitno ne razlikuju.

2. Predviđanje svojstava na osnovu spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta (NT-TM modeli) i na osnovu zajedničkih spektara netretirani+termički modifikovani uzorci (NT+TM modeli)

a) Prema dobijenim vrednostima RPD-a, za procenu gustine u prosušenom stanju vlažnosti kod termički modifikovane beljike, prednost se može dati radijalnoj površini drveta i to kod sva tri modela. Svi modeli imaju vrednosti RPD-a iznad granice od 1,5. Najveće vrednosti su dobijene kod NT-TM modela pri čemu RPD iznosi 2,14, a najmanje kod NT+TM modela gde RPD iznosi 1,68. Kao najbolji model kod lažne srčevine se pokazao NT-TM, sledeći je sa nešto slabijim vrednostima TM, a najslabiji NT+TM.

b) Kod gustine beljike u apsolutno suvom stanju vlažnosti zabeležena je prednost radijalne u odnosu na poprečnu površinu. Prema prosečnoj vrednosti utvrđenog RPD-a kod poprečne površine najveću vrednost imaju NT-TM, pa NT+TM a najmanju TM model. Kod radijalne površine najveća vrednost je

zabeležena kod TM , zatim kod NT+TM, a najmanja kod NT-TM modela. Kod procene gustine termički modifikovane lažne srčevine u apsolutno suvom stanju vlažnosti se prema dobijenim vrednostima RPD-a kod TM modela izdvaja radijalna, kod NT-TM poprečna, a kod NT+TM obe površine daju jednake vrednosti RPD-a od 1,54. Kao i kod gustine u prosušenom stanju vlažnosti izdvaja se radijalna površina beljike koja se razlikuje od poprečne i radijalne površine lažne srčevine, ali ne i od poprečne površine beljike.

c) Dobijene vrednosti RPD kod modula elastičnosti beljike su uglavnom manje od onih utvrđenih kod gustine. U predviđanju se izdvaja NT-TM model i kod radijalne i kod poprečne površine. Najveća vrednost je zabeležena kod poprečne površine NT-TM modela od 1,82, a najmanja, takođe, kod poprečne površine NT+TM modela od 1,30. Modul elastičnosti termički modifikovane lažne srčevine je najbolje odrediti pomoću NIR spektara snimljenih sa radijalne površine termički modifikovanog drveta (TM model) pri čemu RPD iznosi 2,39. Zabeležene vrednosti RPD-a su veće, kod svih modela, u odnosu na beljiku. Kod NT+TM i NT-TM modela prednost ima poprečna, a kod TM radijalna površina. Između površina ne postoji suštinska razlika kao ni između beljike i lažne srčevine.

d) Čvrstoća na savijanje termički modifikovane beljike se može najpreciznije odrediti snimanjem spektara sa poprečne površine i to primenom TM modela. Kod NT+TM modela RPD vrednost sa poprečne površine iznosi 1,90 a kod NT-TM 1,86. Kod radijalne površine RPD kod TM modela iznosi 1,96 i značajno je manja od vrednosti dobijene za radijalnu površinu, dok je kod ostalih modela ta vrednost približna onoj kod poprečne površine i kod NT+TM iznosi 2,00 a kod NT-TM 1,80. Prosečna vrednost RPD kod poprečne površine beljike iznosi 2,14 a kod radijalne 1,92. Kod lažne srčevine izračunate vrednosti RPD-a su uglavnom manje od onih utvrđenih kod beljike. Najveća vrednost je, kao i kod beljike, zabeležena kod poprečne površine TM modela, a najmanja kod

radijalne površine NT-TM modela. Prosečna vrednost RPD kod poprečne površine beljike iznosi 1,77 a kod radijalne 1,71. Između beljike i lažne srčevine ne postoji razlika u vrednosti RPD-a.

e) Boja termički modifikovanog bukovog drveta se može najbolje predvideti korišćenjem spektara snimljenih sa radijalne površine termički modifikovanog drveta (TM model). Dobile vrednosti RPD su superiornije u odnosu na ostala svojstva i modele. Kod NT-TM modela vrednost RPD-a je veoma mala i iznosi 1,17 (1,18) kod poprečne površine beljike (lažne srčevine) odnosno 1,10 kod radijalne površine oba dela bukovog drveta.

7. Primena promene boje u predviđanju svojstava termički modifikovane bukovine i poređenje dobijenih rezultata sa NIR-om

a) Sva ispitivana svojstva imaju linearnu korelaciju sa promenom jačine osvetljenja (ΔL) i promenom boje (ΔE). Čvrstoća na savijanje i sa ΔL i sa ΔE pokazuje istu zavisnost ($R^2=0,76$), a kod ostalih svojstava ΔE pokazuje značajno veći uticaj na istraživana svojstva. Ovo je utvrđeno i kod beljike i uglavnom kod lažne srčevine, izuzev kod lažne srčevine u proceni gustine drveta gde je ΔL bio bolji pokazatelj.

b) PLS regresija kod većine svojstava poboljšava mogućnost predviđanja svojstava u poređenju sa linearnom regresijom. PLS je bolja u proceni gustine u prosušenom nego u apsolutno suvom stanju vlažnosti gde su dobijene približne vrednosti statističkih pokazatelja. Kao i kod linearne regresije, i kod ove analize je R^2 veća kod beljike u odnosu na lažnu srčevinu. Obe analize pokazuju da je boja dobar pokazatelj vrednosti čvrstoće na savijanje, a loš kod procene gustine i modula elastičnosti pri savijanju.

c) Prema RPD vrednostima kod beljike NIR ima prednost kod gustine i modula elastičnosti, a boja kod čvrstoće na savijanje, dok je kod lažne srčevine NIR superiorniji kod svih ispitivanih svojstava.

8. LITERATURA

1. Acuna, M.A., and Murphy, G.E. (2006). "Use of near infrared spectroscopy and multivariate analysis to predict wood density of Douglas-fir from chain saw chips," *For. Prod. J.* 56, 67-72.
2. Adedipe, O.E., and Dawson-Andoh, B. (2008). „Predicting moisture content of yellow-poplar (*Liriodendron tulipifera* L.) veneer using near infrared spectroscopy," *Forest Products Journal* 58, 28-33.
3. Ahajji, A., Diouf, P. N., Aloui, F., Elbakali., I., Perrin, D., Merlin, A., and George, B. (2009). "Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives," *Wood Sci. Technol.* 43, 69-83.
4. Akyildiz, M.H., and Ates, S. (2008). „Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey," *Research J. Agric. Biol. Sci.* 4(6), 660-665.
5. Albert, L., Hofmann, T., Németh, ZI., Rétfalvi, T., Koloszár, J., Varga, S., and Csepregi, I. (2003). „Radial variation of total phenol content in beech (*Fagus sylvatica* L.) wood with and without red heartwood," *Holz Roh Werkst.* 61, 227-230.
6. Alén, R., Kotilainen, R., and Zaman, A. (2002). "Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C," *Wood Sci. Technol.* 36, 163-171.
7. Ali, M., Emsley, A. Heman, H. and Heywood, R. (2001). „Spectroscopic studies of the aging of cellulose paper," *Polym.* 42, 2893-2900.
8. Allegretti, O., Travan, L., and Cividini, R. (2008). "Drying techniques to obtain white beech," *ProLigno* 4 (1), 11-19.
9. Andrade, C.R., Trugilho, P.F., Napoli, A., Vieira, R.S., Lima, J.T., and Chagas de Sousa, L. (2010). „Estimation of the mechanical properties of wood from *Eucalyptus urophylla* using near infrared spectroscopy," *Cerne* 16 (3), 291-298.
10. Aplin, N.E., Green, D.W., Evans, J.W., and Barrett, J.D. (1986). „Moisture content and the flexural properties of Douglas fir dimension lumber," *USDA Forest Serv., Res. Pap, FPL 475.*, Forest Prod. Lab., Madison, WI. p 32.
11. Aydemir, D., Gunduz, G., Altuntas, E., Ertas, M., Turgut Sahin, H., and Hakki Alma, M. (2011). "Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and uludag fir wood," *BioResources* 6(2), 1308-1321.
12. Axrup, L., Markides, K., and Nilsson, T. (2000). „Using miniature diode array NIR spectrometers for analyzing wood chips and bark samples in motion," *J. Chemo.* 14:561-572
13. Bächle, H., Zimmer, B., Windeisen, E., and Wegener, G. (2010). "Evaluation of thermally modified beech and spruce wood and their properties by FT-NIR spectroscopy," *Wood Sci. Technol.* 44, 421-433.

14. Banković, S., Medarević, M., Pantić, D., and Petrović, N. (2009). „The National Forest Inventory of the Republic of Serbia – the growing stock of the Republic of Serbia,” *Ministry of Agriculture, Forestry and Water Management of the Republic of Serbia*, Forest Directorate. Belgrade, p 238.
15. Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., and Lister, S. J. (1989). „Standard normal variate transformation and detrending of near infrared diffuse reflectance,” *App. Spectr.*, 43, 772-777.
16. Barton, F.E. (2002). „Theory and principles of near infrared spectroscopy,” *Spectroscopy Europe* 14, 12-18.
17. Bauch, J. and Koch, G. (2001). „ biological and chemical analyses about wood discoloration of Common beech (*Fagus sylvatica* L.) and possibilities of preventing measures,” *Final Report, Bundesforschungsanstalt für Forst und Holzwirtschaft, Universität Hamburg*, p .66.
18. Baumann, K. (2003). „Cross-validation as the objective function for variable-selection techniques,” *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 395-406.
19. Beall, F.C., and Wilcox, W.W. (1987). „Relationship of acoustic emission during radial compression to mass loss from decay,” *For. Prod.J.* 37 (4), 38-42.
20. Beall, F.C. (2002). „Acoustic emission and acousto-ultrasonic,” In: *Nondestructive Evaluation of Wood*, R.F.Pellerin and R.J. Ross (eds.), Forest Product Society, Madison WI USA, p. 37-48.
21. Bekhta, P., and Niemz, P. (2003). „Effect of high temperature on the change of color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood,” *Holzforschung.* 57, 539-546.
22. Bell, E.R., Peck, E.C., and Krueger, N.T. (1950). „Youngs modulus of wood determined by a dynamic method,” *Report 1775. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.*
23. Bengtsson, C., Jermer, J., and Brem, F. (2002). „Bending strength of heat-treated spruce and pine timber,” In: International Research Group Wood Pre, Section 4- Processes N^oIRG/WP 02-40242.
24. Berthold, J., Olsson, R., and Salmen, L. (1998). „Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid group carboxymethylcellulose (CMC) studies with NIR spectroscopy,” *Cellulose* 5, 281-298.
25. Bhuiyan, T. and Hirai, N. (2005). „Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions,” *J. Wood Sci.* 46, 431-436.
26. Biró, B. (2003). „The utility value of red heart beech material,” *Faipar* 51(1), 16-18.
27. Bjorsvik, H. R, and Martens, H. (2008). „Data analysis: calibration of NIR instruments by PLS regression,” In D. A. Burns, & E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, (pp. 189-205). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
28. Blanco, M., and Villarroya, I. (2002). „NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool,” *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 240-250.

29. Boonstra, M., Tjeerdsma, B., and Groeneveld, H. (1998). „Thermal modification of non-durable wood species.1.The Plato technology: thermal modification of wood,“ *International Research Group Wood Pre*, Section 4 – Processes 29 Annual Meeting, Maastricht, June 14-19, p13.
30. Boonstra, M.J., Rijdsdijk, J., Sander, C., Kegel, E., Tjeerdsma, B., Militz, H., Van Acker, J., and Stevens, M. (2006). „Physical aspects of heat-treated wood. Part I. Hardwoods,“ *Maderas. Ciencia y tecnologia*. 8, 209-217.
31. Boonstra, M., Van Acker, J., Tjeerdsma, B., and Kegel, E. (2007). “Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents,“ *Ann. Forest. Sci.* 64, 679-690.
32. Boonstra, M. (2008). „A two-stage thermal modification of wood,“ Ph.D.Thesis in Applied Biological Sciences: Soil and Forest management. Henry Poincare University –Nancy, France.
33. Borrega, M., and Kärenlampi P. (2008). “Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity,“ *Holz Roh Werkst.* 66, 63-69.
34. Borrega, M. (2011). „Mechanisms affecting the structure and propertie of heat-treated and high-temperature dried Norway spruce (*Picea abies*) wood,“ Ph. D. School of Forest Sciences, Iniversity of Eastern Finland, Finland.
35. Bourgois, J., and Guyonnet, R. (1988). “Characterization and analysis of torrefied wood,“ *Wood Sci. Technol.* 22, 143-155.
36. Bourgois, J., Bartholin, M., and Guyonnet, R. (1989). „Thermal treatemnt of wood: Analysis of the obtained product,“ *Wood Sci. Technol.* 23, 303-310.
37. Boysworth, M. K., and Booksh, K. S. (2008). „Aspects of multivariate calibration applied to near-infrared spectroscopy,“ In D. A. Burns, & E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, (pp. 207-229). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
38. Brereton, R. G. (2000). „Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry,“ *Analyst*, 125, 2125–2154.
39. Brischke, C., Welbacher, C.R., Brit, K., and Rapp, A.O. (2007). “Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples,“ *Holzforschung*. 61(1), 19-22.
40. Brosse, N., El Hage, R., Chaouch, M., Petrissans, M., Dumarcay, S., and Gerardin, P. (2010). „Investigations of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment,“ *Polym Degrad Stab*, 95(9), 1721-1726.
41. Büren von S. (2002). „Red heartwood Formation in Beech: Indentification, Occurence and Economic Importance,“ *Schweiz. Zeitsc. für Forst. Supplement* 86, pp 137.
42. Buijs, K., and Choppin, G.R. (1963). „Near-infrared studies of the structure of water,“ I. Pure Water,“ *J. Chem. Phys.* 39, 2035-2041.
43. Bulleit, W. M., and Falk, R.H. (1985). „Modeling stress wave passage times in wood utility poles,“ *Wood Sci. Technol.* 19, 183-191.

44. Casado, M., Acuña, D., Vecilla & E. Relea., Basterra., A., Ramón G., and López, G. (2010). "The influence of size in prediction the elastic modulus of *Populus x euramericana* timber using vibration techniques," *Struct. and Archit.* 2025-2032.
45. Curling, S.F., Winandy, J.W., and Clausen, C.A. (2000). "Experimental method to simulate incipient decay of wood by basidiomycete fungi," *Int. Res. Group on Wood Pres*, Doc. No. IRG/WP/00-20200.
46. Davidović, B., i Čemerkić, M. (1963). "Ispitivanje glavnih fizičko-mehaničkih svojstava bukve Goča, Željina i Južnog Kučaja," *Šumarstvo*, XVI.
47. Deaville, E. R., and Flinn, P.C. (2000). "Near-infrared (NIR) spectroscopy: an alternative approach for the estimation of forage quality and voluntary intake," In D. I. Givens, E. Owen, R. F. E. Axford, & H. M. Omed, *Forage Evaluation in Ruminant Nutrition*, (pp. 201-220). Wallingford: CAB International.
48. Defo, M., Taylor, AM., and Bond, B. (2007). "Determination of moisture and density of fresh sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy," *For. Prod. J.* 57(7), 68-72.
49. Dirol, D., and Guyonnet, R. (1993). "Durability by retification process," In: *International Research Group Wood Pre*, Section 4-Processes, N^o IRG/WP 93-40015.
50. Divos, F., and Bejo, L. (2006). "The effect of gamma irradiation on the MOE of various species," *Wood Sci. and Technol.* 40 (2), 87-93.
51. Divos, F., and Sismandy Kiss, F. (2010). "Strength grading of structural lumber by portable lumber grading – effects of knots," In *The future of quality control for wood & wood products, COST Action E53 : 4-7th May 2010, Edinburgh, UK. - Edinburgh : Napier University.*
52. Eklund, L. (2000). "Internal oxygen levels decrease during the growing season and with increasing stem height," *Trees* 14, 177-180.
53. Englund, F., and Nussbaum, R. M. (2000). "Monoterpenes in Scots pine and Norway spruce and their emission during kiln drying," *Holzforschung* 54, 449-456.
54. Esbensen, K. H. (2006). "Multivariate Data Analysis – In Practice,". Oslo: Camo Software AS.
55. Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., and Pereira H. (2007). "Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood," *Wood Sci. Technol.* 41, 193-207.
56. Esteves, B.M., Domingos, I. J., and Pereira, H.M. (2008a). "Pine wood modification by heat treatment in air," *BioRes.* 3(1), 142-154.
57. Esteves, B., Velez Marques, A., Domingos, I., and Pereira, H. (2008b). "Heat induced color changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood," *Wood Sci. Technol.* 42(5), 369-384.
58. Esteves, B., and Pereira, H. (2008c). "Quality assessment of heat-treated ," *Holz Roh-Werkst.* 66, 323-332.

59. Esteves, B., and Pereira, H. (2009). „Wood modification by heat treatment: A review,” *BioRes.* 4(1), 370-404.
60. Fengel, D., and Wegener, G. (1989). *Wood Chemistry Ultrastructure Reactions*, Walter de Gruyter.
61. Galligan, W. (1964). “A status report... Nondestructive testing in wood,” *For. Prod. J.* 14(5): 221-227
62. Galiginaitis, S.V., Bell, E.R., Fine, A.M., Auer, G., and Roy, J. (1954). „Nondestructive testing of wood laminates,” *Final Report, Office of Naval Research, University of Louisville, Institute of Industrial Research.*
63. Galligan, W. C., and Courteau, R. W. (1965). „Measurement of Elasticity of Lumber With Longitudinal Stress Waves and the Piezoelectric Effect of Wood,” *Proceedings of the Second Symposium on the Nondestructive Testing of Wood. Washington State University, Pullman, WA.*
64. Garcia, R.A., Monteiro de Carvalho, A., Figueiredo Latorraca, J.V., Monteiro de Matos, J., L., Santos, A.W., and Medeiros Silva, R.F. (2012). „Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method,” *Wood Sci. Technol.* 46, 41-52.
65. Gerhards, C. C. (1980). „Effect of Cross Grain on Stress Waves in Lumber,” *Forest Products Laboratory Research Paper FPL 386, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Madison, WI.*
66. Gerhards, C. C. (1982). „Longitudinal stress waves for lumbers stress grading: Factors affecting applications: State of the art,” *For. Prod. J.* 32(2), 20-25.
67. Gierlinger, N., Jacques, D., Schwanninger, M., Wimmer, R., Hinterstoisser, B., and Paques, L.E. (2003). „Rapid predictions of natural durability of larch heartwood using Fourier transform near-infrared spectroscopy,” *Can. J. For. Res.* 33: 1727–1736.
68. Gindl, W., and Teischinger, A. (2001). „The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties,” *J. Near Infrared Spectrosc.* 9(4), 255-261.
69. Gindl, W. (2002). „Comparing mechanical properties of normal and compression wood in Norway spruce: The role of lignin in compression parallel to the grain,” *Holzforchung* 56, 395-401.
70. Gindl, W., and Teischinger, A. (2002). „ Axial compression strength of Norway spruce related to structural variability and lignin content. Composites Part A,” *App. Sci. and Manuf.* 33, 1623-1628.
71. González-Peña, M., and Hale, M. (2009a). “Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine,” Part 1: Colour evolution i colour changes, *Holzforchung* 63, 385-393.
72. González-Peña, M., and Hale, M. (2009b). “Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine,” Part 2: Property predictions from colour changes, *Holzforchung* 63, 394-401.
73. Gosselink, R., Krosse, A., Van der Putten, J., Van der Kolk, J., Klerk-Engels, B. and Dam, J. (2004). „Wood preservation by low-temperature carbonization,” *Ind. Crop. Prod.* 19, 3-12.

74. Green, D.W., Winandy, J.E., and Kretschmann, D.E. (1999). „Mechanical properties of wood – wood as engineering material,” *General technical report FPL-TR 113*, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.
75. Groom, L. and Polensek, A. (1987). „Nondestructive prediction of load-deflection relations for lumber,” *Wood Fiber Sci.* 19 (3), 298-312.
76. Haaland, D. M., and Thomas, E. V. (1988). „Partial least-squares methods for spectral analyses,” 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, 60, 1193-1202.
77. Hakkou, M., Pétrissans, M., El Bakali, I., Gérardin, P., and Zoulalian, A. (2003). „Evolution of wood hydrophobic properties during heat treatment,” In: *Abstracts of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.
78. Hansmann, C., Ters, T., Stingl, R., Leder, S., and Hinterstoisser, B. (2007). „Thermal modification of Beech (*Fagus sylvatica* L.) containing red heartwood,” The Third European Conference on Wood modification, 15. - 16. October 2007, Cardiff.
79. Haswell, S. J., and Walmsley, A. D. (1999). „Chemometrics: the issues of measurement and modeling,” *Analytica Chimica Acta*, 400, 399–412.
80. Haygreen, J.G., and Bowyer, J.L. (1996). “Forest Products and Wood Science (third ed.),” 0-81382-256-4 Iowa State University Press, USA (1996)
81. Hein, G., Ricardo, P., Campos, M., Carolina, A., Fernando, T.P., Tarscisio, L.J., and Gilles, C. (2009). „Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*,” *Cerne* 15(2), 133-141.
82. Hein, P.R.G. (2010). „Multivariate regression methods for estimating basic density in *Eucalyptus* wood from near infrared spectroscopy data,” *Cerne, Lavras*, 16, 90-96.
83. Hietala, S., Maunu, S., Sundholm, F., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2002). „Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements,” *Holzforschung* 56, 522-528.
84. Hill, C. (2006). „Wood modification – Chemical, Thermal and Other Processes,” Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley&Sons, Ltd.
85. Hinterstoisser, B., Schwanninger, M., Stefke, B., Stingl, R., i Patzelt, M. (2003). “Surface analysis of chemically and thermally modified wood by FT-NIR, ” *The First European Conference on Wood Modification ECWM1*, Ghent, Belgium, 65-70.
86. Hoffmeyer, P., and Pedersen, J.G. (1995). „Evaluation of density and strength of Norway spruce by near infrared spectroscopy,” *Holz als Roh und Werkst.* 53, 165-170.
87. Hofmann, T. (2006). „The role of chemical parameters in the red heartwood formation of beech (*Fagus sylvatica* L.),” *Ph.D. theses*, University of West Hungary - Sopron.

88. Hosseinaei, O., Wang, S., Rials, T.G., Xing, C., and Zhang, Y. (2011a). „Effects of decreasing carbohydrate content on properties of wood strands,” *Cellulose*, 18, 841–850.
89. Hosseinaei, O., Wang, S., Rials, T.G., Xing, C., Taylor, A.M., and Kelley, S.S. (2011). „Effects of hemicellulose on physical and mechanical properties and mold susceptibility of flakeboard,” *For. Prod. J.*, 61, 31–37.
90. Hoyle, R.J. (1961). “A nondestructive test for stiffness of structural lumber,” *For. Prod. J.* 11(6), 251-254.
91. Hoyle, R. J. (1968). „Background to Machine Stress Rating,” *Forest Prod. J.*18(4):87-97, 1968.
92. Hoyle, R.J., and Pellerin, R.F. (1978). „Stress wave inspection of a wood structure,” *Proceedings of fourth nondestructive testing of wood symposium, Washington State University, Pullman, WA.*
93. Höwecke, B., Mahler, G., Voss, A., and Brandl, H. (1991). „Investigations about the formation of coloured heartwood of Common beech (*Fagus sylvatica* L.) in Baden-Württemberg (Part I and II)1,” Freiburg, pp 106.
94. Huang, H., Yu, H., Xu, H, and Ying, Y. (2008). „Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring review,” *J. Of Food Enginee.* 87 (3), 303-313.
95. James, W.L. (1959). “A method for rapid measurement of the rate of decay of free vibrations,” *Bulletin 2154, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.*
96. James, W.L., Boone, R.S., and Galligan W.L. (1982). „Using speed of sound to monitor drying in a kiln,” *For. Prod. J.* 32(9): 27-34.
97. Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2001). „Heat treatment of wood – Better durability without chemicals,” In. *Proceedings of special seminar held in Antibes, France.*
98. Jayne, B.A. (1955). “A nondestructive test of glue bond quality, ” *For. Prod. J.* 5(5), 294-301.
99. Jayne. B.A. (1959). “Vibrational properties of wood as indices of quality. ” *Forest Prod. J.* 9(11), 413-416.
100. Johansson, D., and Morén, T. (2006). “The potential of colour measurement for strength prediction of thermally treated wood,” *Holz Roh-Werkst.* 64, 104-110.
101. Jones, P.D., Schimleck, L.R., Peter, G.F., Daniels, R.F. and Clark, A. (2005). „Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia,” *Canadian Journal of Fores Research*, 35, 85-92.
102. Jovanović, B., i Tucović, A. (1967). „Neka zapažanja o nalazištima *Fagus orientalis* Lip. u istočnoj Srbiji,” *Šumarstvo* 20, 3-13.
103. Jovanović, B. (2000). „Dendrologija,” *Univerzitetska štampa, Beograd.*
104. Jung, J. (1979). „Stress-Wave grading techniques on veneer sheets,” *Forest products Laboratory Research Paper FPL 27, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Madison, WI.*
105. Kaiserlik, J. H., and Pellerin, R.F. (1977). “Stress wave attenuation as an indicator of lumber strength,” *For. Prod. J.* 27(6), 39-43.

106. Kamdem, D., Pizzi, A., and Jermannaud, A. (2002). „Durability of heat-treated wood,” *Holz Roh-Werkst.* 60, 1-6.
107. Karapandžić, D., Marković, N., i Jovanović, N. (1974). „Hemijski sastav drveta balkanske bukve *Fagus moesica* sa područja Majdanpek,” *Glas. Šuma. Fakult.* 46, 77-79.
108. Karadžić, D. (1981). „Proučavanje uzroka nastanka lažnog (crvenog) srca bukve,” *Šumarstvo* 1, 3-18.
109. Kelley, S., Rials, T., Snell, R., Groom, L., and Sluiter, A. (2004). „Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood,” *Wood Sci. Technol.* 38, 257-276.
110. Kim, G., Yun, K., and Kim, J. (1998). „Effect of heat treatment on the decay resistance and the bending properties of radiata pine sapwood,” *Material und Organismen* 32 (2), 101-108.
111. Kludt, K.D. (2003). „Use of near infrared spectroscopy technology for predicting bending properties of clear wood specimens,” M.Sc., Washington state University, USA.
112. Knoke, T. (2002). „Value of complete information on red heartwood formation in beech (*Fagus sylvatica* L.),” *Silva Fenn.* 36, 841-851.
113. Knoke, T. (2003). „Predicting red heartwood formation in beech trees (*Fagus sylvatica* L.),” *Ecol. Modell.* 169, 295-312.
114. Kocaefe, D., Poncsak, S., and Bulok Y. (2008). „Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch i aspen,” *BioRes.* (3)2, 517-537.
115. Köhler, L., and Spatz, H.C.H. (2002). „Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range,” *Planta* 215, 33-40.
116. Kokutse, A.D., Brancheriau, L. and Chaix, G. (2010). „Rapid prediction of shrinkage and fibre saturation point on teak (*Tectona grandis*) wood based on near-infrared spectroscopy,” *Ann. For. Sci.* 67, 403-413.
117. Kolin, B. (1991). „Uticaj temperature na graničnu higroskopnost drveta,” *Šumarstvo* 6.
118. Kollman, F., and Fengel, D. (1965). „Changes in the chemical composition of wood by heat treatment,” *Holz als Roh-Werkstoff* 12, 461-468.
119. Kollman, F., and Cote, W.A. (1984). „Principles of wood science and technology,” *Springer-Verlag*, Berlin, Germany.
120. Korkut, S.D., Akgüi, M., and Dunder, T. (2008). „The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.),” *Biores. Technol.* 99, 1861-1868.
121. Korkut, S.D., and Guller, B. (2008b). „The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of Red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood,” *Biores. Technol.* 99, 2846-2851.
122. Kotilainen, R., Toivannen, T., and Alén, R. (2000). „FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating,” *J. Wood Chem. Technol.* 20(3), 307-320.

123. Kotilainen, R., Toivannen, T., and Alén, R. (2000). „FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating,” *J. Wood Chem. Technol.* 20(3), 307-320.
124. Kramer, R. (1998). „Chemometric Techniques for Quantitative Analysis,” New York: Marcel Dekker Inc.
125. Kruger, U., Zhou, Y., Wang, X., Rooney, D., and Thompson, J. (2008). „Robust partial least squares regression,” Part I, algorithmic developments. *Journal of Chemometrics*, 22, 1-13.
126. Kubojima, Y., Okano, T., and Ohta, M. (2000). “Bending strength of heat-treated wood,” *J. Wood Sci.* 46, 8-15.
127. Logan, J. D. (1978). “Machine Stress Rating,” *Proceedings of the Fourth Nondestructive Testing of Wood Symposium. Washington State University, Pullman, WA. 1978.*
128. Lukić-Simonović, N. (1953). „O nekim svojstvima parene i neparene bukovine Majdanpečke domene,” *Glas. Šum. Fakult.* 6, 51-56.
129. Lukić-Simonović, N. (1964). „Lažna srčevina i njena svojstva kod bukve,” *Šumarstvo*.
130. Lukić-Simonović, N. (1967). „Promena nekih mehaničkih svojstava u deblu parene i neparene bukovine,” *Šumarstvo*, 20.
131. Lukić-Simonović, N. (1971). „Prilog ispitivanju tehnoloških svojstava bukovine u Jugoslaviji,” *Šumarstvo*, br. 7-8
132. Lukić-Simonović, N., i Šoškić, B. (1985). „Prilog poznavanju fizičkih i mehaničkih svojstava bukovine nestandardne oblovine sa planine Goč,” *Šumarstvo* 2-3.
133. Mahler, G. and Höwecke, B. (1991). „Occurrence of heartwood of beech in Baden-Württemberg depending on age, site and diameter,” *Schweiz. Zeitsc. für Forst.* 142, 375-390.
134. Malkavaara, P., and Alén, R. (1998). „A spectroscopic method for determining lignin content of softwood and hardwood kraft pulps,” *Chemo Intell Lab Sys* 44, 287-292.
135. Manninen, A., Pasanen, P., and Holopainen, J. (2002). „Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood,” *Atmosph Environ.* 36, 1763-1768.
136. Mark, H. L., and Tunnell, D. (1985). „Quantitative near-infrared reflectance analysis using Mahalanobis Distances,” *Analytical Chemistry*, 57, 1449–1456.
137. Mark, H., and Workman, J. (2003). „Statistics in Spectroscopy,” San Diego: Academic Press.
138. Mark, H. (2008a). “Data Analysis: Multilinear regression and principal component analysis,” In D. A. Burns, and E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, (pp. 152-188). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
139. Mark, H. (2008b). „Qualitative Discriminant Analysis,” In D. A. Burns, & E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis*, (pp. 307-332). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.

140. Martens, H., Jensen, S. A., and Geladi, P. (1983). „Multivariate linearity transformation for near infrared reflectance spectra of meat,” In *Proceedings of the Nordic Symposium on Applied Statistics*, (pp. 235–267). Stockholm: Forlag Publication.
141. Mazela, B., Zakrzewski, R., Grzeskowiak, W., Cofta, G., and Bartkowiak, M. (2003). „Preliminary research on the biological resistance of thermally modified wood,” In: *Abstracts of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.
142. McDonald, A.G., Fernandez, M., Kreber, B., and Laytner, F. (2000). „The chemical nature of kiln brown stain in radiata pine,” *Holzforschung* 54, 12-22.
143. McDonald, A.G., Dare, P.H., Gifford J.S., Steward, D., and Riley, S. (2002). „Assessments of air emissions from industrial kiln drying of *Pinus radiata* wood,” *Holz als Roh-Werkstoff* 60, 181-190.
144. McKean, H. B., and Hoyle, R.J. (1962). “Stress grading method for dimension lumber,” *ASTM Special Tech. Pub. No. 353, American Society of Testing and Materials Philadelphia, PA*.
145. Medarević, M., Banković, S., i Pantić, D. (2003). „Stanje bukovih šuma u Srbiji,” *Šumarstvo* 1 -2, Beograd.
146. Meglen, R.R., and Kelley, S.S. (2003). „Use of a region of the visible and near infrared spectrum to predict mechanical properties of wet wood and standing trees,” *US Patent No. 6,525,319*.
147. Metsä-Kortelainen, S., Antikainen, T., and Viitaniemi, P. (2006). „The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170° C, 190° C, 210° C and 230° C,” *European Journal of Wood and Wood Products*, 64 (3), 192-197.
148. Miettinen, P., Tiitta, M., and Lappalainen, R. (2005). „Electrical and ultrasonic analysis of heat-treated wood,” *Proc. 14th Symp. On NDT of Wood, Univ. Of Eberswalde, Germany*, 265-274.
149. Militz, H. (2002). “Heat treatment of wood. European processes and their background,” In: *International Research Group Wood Pre.*, Section 4-Processes N°IRG/WP 02- 40242.
150. Miller, C.E. (1989). „Analysis of synthetic polymers by near-infrared spectroscopy,” Ph.D. thesis, University of Washington, Seattle, Wash.
151. Mitsui, K., Takada H., Sugiyama, M., and Hasegawa, R. (2001). “Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color,” *Holzforschung*. 55, 601-605.
152. Mitsui, K.; and Tsuchikawa, S. (2003). „Application of near infrared spectroscopy to light-irradiated wood,” *Holz als Roh- und Werkstoff* 61, 159-160.
153. Mitsui, K., Murata, A., Kohara M., and Tsuchikawa, S. (2003). “Colour modification of wood by light-irradiation and heat treatment,” In: *Abstracts of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.

154. Mitsui, K., Inagaki, T., and Tsuchikawa, S. (2008). "Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy," *Biomacromolecules* 9, 286-288.
155. Molnar, S., Nemeth, R., Feher, S., Tolvaj, L., Papp, G., Varga, F., and Apostol, T. (2001). "Technical and technological properties of Hungarian beech wood consider the red heart," *Drev. Vysk.* 46, 21-29.
156. Murray, I., and Williams, P. C. (1987). "Chemical principles of near-infrared technology," In P. Williams, & K. Norris, *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*, (pp. 17-34). St. Paul: American Association of Cereal Chemists.
157. Naæs, T., and Isaksson, T. (1989). "Selection of samples for calibration in near-infrared spectroscopy. Part I: General principles illustrated by example," *App. Spectrosc.* 43, 328-335.
158. Naæs, T., Isaksson, T., Fearn, T., and Davies, T. (2004). "A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification," Chichester: NIR Publications.
159. Necesany, V. (1966). "The change in vitality of the parenchyma cells as physiological basis of the heartwood formation," *Holzforschung und Holzverwertung* 18, 61-65.
160. Niemz, P., Hofmann, T., and Rétfalvi, T. (2010). "Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified wood," *Maderas y Science Tecnologia.* 12 (2), 69-78.
161. Nikolić, S. (1971). "Prilog proučavanju veličine i uzroka pojave lažne srčevine bukve na Goču," *Glas. Šum. Fakult.* 38.
162. Nikolić, A., Jović, B., Krstić, V., and Tričković, J. (2008). "N-H...O hydrogen bonding FT-IR, NIR and NMR study of N-methylpropionamide-Dialkyl ether systems," *J. of Molec. Struct.* 889, 328-331.
163. Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2003). "The effects of heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods," *Wood Sci. Technol.* 37, 109-115.
164. Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jämsä, S. and Viitaniemi, P. (2004). "Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies," *J. Wood Chem. Technol.* 24, 13-26.
165. Okino, E.Y.A., Teixeira, D.E., and Del Menezzi, C.H.S. (2007). "Post-thermal treatment of oriented strandboard made from cypress (*Cupressus glauca* Lam.)," *Maderas: Ciencia Technol.* 9(3), 199-210.
166. Osborne, B.G., Fearn, T., and Hindle, P.H. (1993). "Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis," *Longman Scientific-Technical*, Harlow, Essex.
167. Osborne, B. G. (2000). "Near-infrared spectroscopy in food analysis," In R. A. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons.
168. Ozaki, Y., Morita, S. and Du, Y. (2007). "Spectral analysis," In Y. Ozaki, W. F. McClure, & A. A. Christy, *Nearinfrared Spectroscopy in Food Science and Technology*, (pp. 47-72). Hoboken: John Wiley & Sons.

169. Pasquini, C. (2003). „Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications,” *Journal of Brazilian Chemical Society*, 14, 198-219.
170. Patzelt, M., Emsenhuber, G., and Stingl, R. (2003). “Color measurement as means of quality control of thermally treated wood,” In: *Abstract of the First European Conference on Wood Modification*, Ghent, Belgium.
171. Pellerin, R. F. (1965). “A vibrational approach to nondestructive testing of structural lumber,” *For. Prod. J.* 15(3), 93-101
172. Petersen, P.E. (2007). „All you ever wanted to know about chemometrics – but didn’t like to ask,” *In Focus*, 31, 22-23.
173. Petz, B. (2004). „Osnove statističke metode za nematematičare,” *Jastrebarsko: Naklada Slap*.
174. Phoung, L.X., Shida, S., and Saito, Y. (2007). „Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood,” *J. Wood Sci.* 53, 181-186.
175. Pöhler, E., Klingner, R., and Künniger T. (2006). “Beech (*Fagus sylvatica* L.) – Technological properties, adhesion behavior and colour stability with and without coatings of the red heartwood,” *Ann. For. Sci.* 63, 129-137.
176. Pojić, M. (2010). „Definisanje postupka za razvoj kalibracionog za blisku infracrvenu spektroskopiju,” *Doktorska disertacija*, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
177. Poncsak, S., Kocaefe, D., Bouzara, M., and Pichette, A. (2006). “Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula Pendula*),” *Wood Sci. Technol.* 40 (8), 647-663.
178. Poncsak, S., Kocaefe, D., and Younsi, R. (2011). „Improvement of the heat treatment of Jack pine (*Pinus banksiana*) using ThermoWood technology,” *European Journal of Wood and Wood Products* 69 (2), 281-286.
179. Popadić, R., i Todorović, N. (2008). “Uticaj visokotemperaturnog tretmana na neka fizička svojstva bukovog drveta,” *Prerada drveta* (23), 5–10.
180. Popović, Z. (1990). „Uticaj vlažnosti i temperature na module leatičnosti i savitljivosti bukovog drveta,” *Šumarski fakultet*, Beograd.
181. Popović, Z., Mirić, M., and Todorović, N. (2003). “Macroscopic characteristics of beech wood from coppice forests”, *Proceedings. Internamional scienmific conference “50 years Universimy of foresmry”, 1 - 2 april, Sofia, Bulgaria*, 88 – 93.
182. Popović, Z., i Todorović, N. (2004). „Osnovna fizička svojstva bukovine iz izdanačkih šuma G.J. Crni Vrh-Kupinovo,” *Šumarstvo* 56(1-2), 49-60.
183. Popović, Z., i Todorović, N. (2004). „Osnovna mehanička svojstva bukovine iz izdanačkih šuma G. J. Crni Vrh – Kupinovo,” *Glas. Šuma. Fakul.* 90, 141 – 155.
184. Popović, Z., i Todorović, N. (2005). “Čvrstoća i tvrdoća bukovog drveta iz izdanačkih šuma G.J. Crni Vrh – Kupinovo,” *Šumarstvo* 1-2.
185. Rapp, A. (2001). „Review on heat treatments of wood,” *COST ACTION E22-Environmental optimisation of wood protection*,” *Proceedings of Special Seminar in Antibes, Franca*.

186. Rebula, E. (2004). „Prispevek k poznavanju pojavnosti, velikosti in deleža rdečega srca pri bukvi,“ *Gozdarski vest.* 62, 260-269.
187. Repellin, V., and Guyonnet, R. (2003). „Evaluation of heat treated beech by non destructive testing,“ *First European Conference on Wood Modification 2003, Ghent, Belgium.*
188. Rohanová, A., Laganá, R., and Dubovsky, J. (2010). „Grading characteristics of structural Slovak spruce timber determined by ultrasonic and bending methods,“ *In The future of quality control for wood & wood products, COST Action E53 : 4-7th May 2010, Edinburgh, UK. - Edinburgh : Napier University.*
189. Ross, R.J., and Pellerin, R.F. (1988). „NDE of wood –based composites with longitudinal stress waves,“ *For. Prod. J.* 38(5), 39-45.
190. Ross, R.J., Bradshaw, B.K., and Pellerin, R.F. (1998). „Nondestructive evaluation of wood,“ *For. Prod. J.* 48, 14–19.
191. Rusche, H. (1973a). „Thermal degradation of wood at temperatures up to 200° C: Part I,“ *Holz Roh-Werkst.* 31, 273-281.
192. Rusche, H. (1973b). „Thermal degradation of wood at temperatures up to 200° C: Part II,“ *Holz Roh-Werkst.* 31, 307-312.
193. Rutherford, P.S. (1987). „Nondestructive stress wave measurement of incipient decay in Douglas-fir,“ *M.S. thesis, Washington State University, Pullman, WA.*
194. Sailer, M., Rapp, A., and Leithoff, H. (2000). „Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment,“ In: *International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes, N°IRG/WP00-40162.*
195. Santos, J. A. (2000). „Mechanical Behaviour of Eucalyptus Wood Modified by Heat,“ *Wood Sci. and Technol.* 34, 39-43.
196. Sachsse, H., and Simonsen, D. (1981). „Investigation on eventual relations between artificial stem wounds and heart wood formation in *Fagus sylvatica L.*,“ *Forstar.* 52, 179-183.
197. Savitzky, A., and Golay, M. J. E. (1964). „Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures,“ *Analytical Chemistry,* 36, 1627-1639.
198. Schimleck, R., Evans, R., and Ilic, J. (2001). „Estimation of eucalyptus delegatensis wood properties by near infrared spectroscopy,“ *Canadian Journal of Forest Research* 31(10), 1671-1675.
199. Schimleck, R., Evans, R., Ilic, J., and Matheson, A.C. (2002). „Estimation of wood stiffness increment cores by near infrared spectroscopy,“ *Can. J. For. Res.* 32, 129-135.
200. Schimleck, L.R. and Evans, R. (2003). „Estimation of air-dry density of increment cores by near infrared spectroscopy,“ *Appita Journal,* 56: 312–317.
201. Schimleck, R., and Evans, R. (2004). „Estimation of Pinus radiata D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy,“ *Holzforschung* 58, 66-73.

202. Schnabel, T., Zimmer B., Petutschnigg, A., i Schönberger, S. (2007). "An approach to classify thermally modified hardwoods by color," *For. Prod. J.* 57 (9), 105-110.
203. Schneider, A. (1971). „Investigations on the convection drying of lumber at extremely high temperatures," *Holz als Roh-Werkst.* 31, 198-206.
204. Schneider, A. (1973). „Investigations on the influence of heat treatments within a range of temperature from 100 to 200° C on the modulus of elasticity maximum crushing strength, and impact work of pine sapwood and beechwood," *Holz als Roh-Werkst.* 29, 431-440.
205. Schwanninger, M., Gierlinger, N., Hanger, J., Hansmann, C., Hinterstoiser, B., i Wimmer, R. (2003). "Characterization of thermally treated beech wood by UV-microspectrophotometry, FT-MIR i FTIR spectroscop," *In: Proceedings of 12th ISWPC, Madison*, 55-58.
206. Schwanninger, M., Hinterstoiser, B., Gierlinger, N., Wimmer, R., and Hanger, J. (2004). "Application of fourier transform near infrared spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood," *Holz Roh-Werkst.* 62, 483-485.
207. Seeling, U. (1991). „Abnormal heartwood formation of Common beech and influence on biological and technological wood parameters," *PhD thesis*, Georg-August-Universität Göttingen, pp 167.
208. Sehistedt-Persson, M. (2003). "Colour responses to heat treatment of extractives and sap from pine and spruce," *8th International IUFRO Wood Drying Conference, Brasov, Romania*, 459-464.
209. Senft, J. F., Suddarth, S. K., and Angleton, R.D. (1962). "A new approach to stress grading of lumber," *For. Prod. J.* 12(4), 83-186.
210. Shenk, J. S., and Westerhaus, M. O. (1991a). "Population definition, sample selection, and calibration procedures for near infrared reflectance spectroscopy," *Crop Science*, 31, 469-474.
211. Shenk, J. S., and Westerhaus, M. O. (1991b). „Population structuring of near infrared spectra and modified partial least squares regression," *Crop Science*, 31, 1548-1554.
212. Shenk, J. S. (2004). „The wonderful world of visible-near infrared spectra: theory and practice," *In A. M. C. Davies, & A. Garrido-Varo, Proceedings of the 11th International Conference on Near Infrared Spectroscopy*, (pp. 33-40). Chichester: NIR publications.
213. Shenk, J.S., Workman, J.J. and Westerhaus, M.O. (2008). „Application of NIR spectroscopy to agricultural products," *In D.A. Burns and E.W. Ciurczak, Handbook of Near-Infrared Analysis*, Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group.
214. Shi, J., Kocaefe, D., and Zhang, J. (2007). „Mechanical behaviour of Quebecwood species heat-treated using ThermoWood process," *Holz Roh-Werkst.* 65, 255-259.
215. Siesler, H.W., Ozaki, Y., Kawata, S. and Heise, H.M. (2002). „Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications," Wiley-VCH, Weinheim.

216. Sivonen, H., Maunu S., Sundholm, F., Jämsä, S., and Viitaniemi, P. (2002). „Magnetic resonance studies of thermally modified wood,” *Holzforchung* 56, 648-654.
217. Skakić, D. (1985). „Iskorišćenje bukove sirovine pri izradi elemenata za stolove i stolice,” Doktorska disertacija, Šumarski fakultet, Beograd.
218. So C.L., Via, B., Groom, L., Schimleck, L., Shupe, T., Kelley, S., and Rials, T. (2004). „Near infrared spectroscopy in the forest products industry,” *Forest Products Journal* 54, 6-16.
219. Sorz, J., and Hietz, P. (2008). „Is oxygen involved in beech (*Fagus sylvatica*) red heartwood formation?,” *Trees-Struc. and Funct.* 22(2), 175-185.
220. Spicer, R., and Holbrook, N.M. (2005). „Within-stem oxygen concentration and sap flow in four temperate tree species: does long-lived xylem parenchyma experience hypoxia?,” *Plant Cell Environ* 28, 192-201.
221. Stamm, A., and Hansen, L. (1937). „Minimizing wood shrinkage and swelling: Effect of heating in various gases,” *Ind. Eng. Chem.* 29(7), 831-833.
222. Stamm, A. (1956). „Thermal degradation of wood and cellulosa,” *Journ. of indust. and engin. chemistry* 48(3), 413-417
223. Stamm, A. (1964). „Wood and cellulose science,” *The Roland Press Company, New York*, 317-319.
224. Sundqvist, B., and Morén, T. (2002). „The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment,” *Holz Roh-Werkst.* 60, 375-376.
225. Sundqvist, B. (2004). „Colour changes and acid formation in wood during heating,” *Doctoral thesis*. Lulea University of Technology.
226. Syrjänen, T., and Kangas, E. (2000). „Heat-treated timber in Finland,” *International Research Group Wood Pre, Section4-Processes, N^oIRG/WP 00-40158*.
227. Svedas, V. (2000). „Transformation of the near infrared bands of cellulose surface hydroxyls under the influence of adsorbed water molecules,” *Appl. Spec.* 54(3), 420-425.
228. Škaljić, N. (2002). „Simulirano piljenje kvalitetnih bukovih trupaca u zavisnosti od položaja i veličine neprave srži,” *Magistarski rad*, Univerzitet u Sarajevu.
229. Šoškić, B. (1984). „Uticaj parenja na svojstva drveta bukve,” *Šumarstvo* (3-4), 3-19.
230. Šoškić, B., i Popović, Z. (2002). „Svojstva drveta,” *Šumarski fakultet*, Beograd
231. Šoškić, B., i Todorović, N. (2003). „Gustina i promena dimenzija bukovog drveta sa lokaliteta Bor-Boljevac,” *Glas. Šum. Fakult.* 88, 171-185.
232. Šoškić, B., Todorović N., i Popović, Z. (2004). „Prerada bukovog drveta na pilanama – Prilog istraživanju kvantitativnog i kvalitativnog iskorišćenja bukovine u pilanskoj preradi,” *Prerada drveta* 7-8, 11-16.
233. Šoškić, B., i Milić, G. (2005). „Uticaj kvaliteta bukovih trupaca na iskorišćenje pri pilanskoj preradi,” *Prerada drveta* 12, 11-19.

234. Taylor, A.M., Gartner, B.L. and Morrell, J.J. (2002). „Heartwood formation and natural durability – a review,” *Wood Fiber Sci.* 34, 587-611.
235. Teržan, N. (1969). „Proučavanje hemijskog sastava zrelog tkiva i tkiva lažnog srca bukve – *Fagus moesica*,” *Šumarstvo* 11-12, 58-61.
236. Thumm, A., and Meder, R. (2001). „Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infra-red spectroscopy,” *J. of Near Infr. Spectrosc.* 9, 117-122.
237. Thygesen, L.G. (1994). „Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy,” *Journal of Near Infrared Spectr.* 2, 127-135.
238. Tjeerdsma, B., Bonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P., and Militz, H. (1998a). „Characterization of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement,” *Holz Roh-Werkst* 56, 149-153.
239. Tjeerdsma, B., Boonstra, M., and Militz, H. (1998b). „Thermal modification of non-durable wood species. Part 2. Improved wood properties of thermally treated wood,” In: *International Research Group Wood Pre.*, Document no. N°IRG/WP 98- 40124.
240. Tjeerdsma, B., and Militz, H. (2005). „Chemical changes in hydroheat wood: FTIR analysis of combined hydroheat and dry heat-treated wood,” *Holz Roh-Werkst* 63, 102-111.
241. Titta, M., Miettinen, P., and Lappalainen, R. (2007). „Method for the determination of the stresses occurring in wood when drying,” *PCT-patent CA2633499 (a1)*.
242. Todorović, N., Schwanninger M., and Popović, Z. (2010). „Prediction of mechanical properties of thermally modified beech wood by use of near infrared spectroscopy,” *The Fifth European Conference on Wood Modification ECWM5*, Riga, Latvia, 187-191.
243. Todorović, N. (2007). „Aksijalno utezanje drveta bukve (*Fagus moesiaca* C.), hrasta kitnjaka (*Quercus sessiliflora* S.) i smrče (*Picea abies* L.),” *Magistarski rad*, Beograd.
244. Todorović, N., Popović, Z., Milić, G., and Popadić, R. (2012). „Estimation of heat-treated beechwood properties by color change,” *BioRes.* (7)1, 799-815.
245. Tomazello, M., Brazolin, S., Chagas, M.P., Oliveira, J.T.S., Ballarin, A.W., and Benjamin, C.A. (2008). „Application of X-ray technique in nondestructive evaluation of eucalypt wood,” *Maderas-Cienc. Technol.* 10, 139-149.
246. Tomppo, L., Tiitta, M., and Lappalainen, R. (2008). „Ultrasound evaluation of lathe check depth in birch veneer,” *Europ. Journ. of Wood and Wood Prod.* 67, 27-35.
247. Tomppo, L., Titta, M., Laaks, T., Harju, A., Venäläinen M., and Lappalainen R. (2009). „Dielectric spectroscopy of Scots pine,” *Wood Sci. Technol.* 43 (7/8), 653-667.
248. Torelli, N. (1984). „The ecology of discoloured wood as illustrated by beech (*Fagus sylvatica* L.),” *IAWA Bull* 5, 121-127.

249. Toung M.,V., and Li, J. (2010). "Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood," *BioRes.* 5(2), 1257-1267.
250. Tsuchikawa, S., Hayashi, K., and Tsutsumi, S. (1991). "Application of near infrared spectroscopy to the determination of fiber orientation and moisture content of wood," *Mokuzai Gakkaishi* 37(8): 758-760.
251. Tsuchikawa, S., Hayashi, K., and Tsutsumi, S. (1996). "Nondestructive measurement of the subsurface structure of biological material having cellular structure by using near-infrared spectroscopy," *Appl. Spectrosc.*, 50, 1117-1124.
252. Tsuchikawa, S., and Siesler, H.W. (2003a). "Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood Part I: Softwood," *Applied Spectroscopy*, 57, 667-674.
253. Tsuchikawa, S., and Siesler, H.W. (2003b). Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood Part II: Hardwood," *Applied Spectroscopy*, 57, 675-681.
254. Tsuchikawa, S., Inoue, K., and Mitsui, K. (2004). "Spectroscopic monitoring of wood characteristics variation by light-irradiation," *For. Prod. J.* 54, 71-76.
255. Tsuchikawa, S. (2007). "A Review of Recent Near infrared for Wood and Paper," *Appl. Spectr. Reviews*, 42, 43-71.
256. Turkulin, H. (1985). "Čvrstoća na tlak i savijanje bukovine i bagremovine pri različitim uvjetima temperature i sadržaja vlage," *Drvn. Indus.* 36 (7-8), 161-163.
257. Unsal, O., and Ayrilmis, N. (2005). "Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood," *J. of Wood Sci.* 51, 405-409.
258. Via, B.K., Shupe, T.F., Groom, L.H., Stine, M., and So, C.H. (2003). "Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of Ionleaf pine (*Pinus palustris*)," *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11, 365-378.
259. Viitanen, H., Jämsä, S., Paajanen, L, Nurmi, A., and Viitaneimi, P. (1994). "The effect of heat treatment on the properties of spruce," *IRG/WP 94-40032*.
260. Viitaneimi, P., and Jämsä, S. (1996). "Modification of wood by heat-treatment," *VTT publications* 814, 57pp.
261. Viitaneimi, P. (1997). "Thermowood – Modified wood for improved properties," *Wood the ecological material*. 4th Eurowood Symposium, Sept. 22-23, 1997, Stockholm. Tratek, Rapport P 9709084, 67-69.
262. Vogt, J. J. (1985). "Evaluation of the Tensile and Flexural Properties and Internal Bond of Medium Density Fiberboard Using Stress Wave Speed and Attenuation," *M.S. Thesis, Washington State University, Pullman, WA*.
263. Wagenfür, R. (1988). "Anatomie des Holzes," Leipzig.

264. Walter, M., and Kucera, L.J. (1991). „Occurrence and importance of different heartwood types of beech (*Fagus sylvatica* L.),“ *Schweiz. Zeitsc. für Forst.* 142, 391-406.
265. Wang, J.Y., and Cooper, P.A. (2005). „Effect of oil type, temperature and time on moisture properties of hot oil-treated wood,“ *Holz als Roh-und Werkstoff* 63, 417-422.
266. Wardrop, A.B. (1971). „Occurence and formation in plants,“ In: K.V. Sarkanen and Ludwig C.H., Eds., *Lignins, - occurrence formation, structure and reactions.* Wiley – interscience, New Yourk, 19-41.
267. Weiland, J., and Guyonnet, R. (2003). „Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy,“ *Holz Roh-Werkst.* 61, 216-220.
268. Wernsdörfer, H., Reck, P., Seeling, U., Becker, G., and Seifert, T. (2004). „Identifying and measuring compression wood of Norway Spruce (*Picea abies* L.) by using methods of digital image analysis,“ *Holz als Roh-Werkstoff* 62, 243-252.
269. Wernsdörfer, H. (2005). „Analysing red heartwood in Beech (*Fagus sylvatica* L.) related to external tree characteristics-towards the modelling of its occurrence and shape at the individual tree level,“ *PhD dissertation,* Fakultät für Forst-und Umweltwissenschaften der Universität Freiburg
270. Westad, F., and Martens, H. (2000). „Variable selection in NIR based on significance testing in partial least squares regression (PLSR),“ *Journal of Near-Infrared Spectroscopy* 8, 117–124
271. Wikberg, H., and Maunu, S. (2004). „Characteristaion of thermally modified hard-and softwoods by ¹³C CPMAS NMR,“ *Carbohydr Polym.* 58, 461-466.
272. Williams, P.C. (2001). „Implementation of near-infrared technology,“ In: *Near infrared technology in the agricultural and food industries (second edition),* Williamc P.C. and Norris, K. (eds). Chapter 8, 145-169.
273. Williams, P.C. (2004). „Near-infrared technology, getting the best out of light. A short course in the practical implementation of Near-infrared spectroscopy for the user,“ PDK Grain, Nanaimo, British Colombia, and Winnipeg, Manitoba, Canada, pp. 12–13
274. Williams, P.C. (2008). „Sampling, sample preparation, and sample selection,“ In D. A. Burns, & E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis,* (pp. 267-295). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
275. Williams, PC., and Sobering, DC. (1993). „Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds,“ *J Near Infrared Spec.* 1, 25-33.
276. Williams, P.C., and Norris K.H. (1990). „Qualitative applications of near-infrared reflectance spectroscopy,“ In. P.C. Williams and K.H. Norris (eds.), *Near-infrared technology in the agricultural and food industries,* American Association of Cereal Chemists, St Paul, MN.

277. Winandy, J. E., and Morrell, J.J. (1993). "Relationship between incipient decay, chemical composition, and physical properties of Douglas-fir heartwood," *Wood and Fiber Science* 25(3), 278-288.
278. Winandy, J., and Lebow, P. (2001). "Modeling strength loss in wood by chemical composition. Part I. An individual component model for southern pine," *Wood Fiber Sci.* 33(2), 239-254.
279. Windeisen, E., Strobel, C., and Wegener, G. (2007). "Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood," *Wood Sci. Technol.* 41, 523-536.
280. Windeisen, E., and Wegener, G. (2008). "Behaviour of lignin during thermal treatments of wood," *Ind Crop Prod* 27, 157-162.
281. Windeisen, E., Bächle, H., Zimmer, B., and Wegener, G. (2009). "Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood," *Holzforschung.* 63, 773-778.
282. Workman, J.J. (2008). "NIR spectroscopy calibration basics," In: *Handbook of near-infrared analysis*. Edited by D.A. Burns and E.W. Ciurczak, Marcel Dekker, Inc., New York, 274-276.
283. Workman, J.J. (2008). "NIR spectroscopy calibration basics," In: *Handbook of near-infrared analysis*, 3rd edn. CRC Press, Boca Raton, 123-150.
284. Wu, Y., Tsuchikawa, S., and Hayashi, K. (2005). "Application of near infrared spectroscopy to assessments of colour change in plantation-grown *Eucalyptus grandis* wood subjected to heat and steaming treatments," *J. Near Infrared Spec*, 13(6), 371-376.
285. Yildiz, S. (2002). "Physical, mechanical, technological and chemical properties of beech and spruce wood treated by heating," PhD dissertation *Karadeniz Tech. Univ., Trabzon, Turkey*.
286. Yu, H., Zhao, R., Fu, F., Fei, B., and Jiang, Z. (2009). "Prediction of mechanical properties of Chinese fir wood by near infrared spectroscopy," *Front. Of Fores. In China*, 4(3), 368-373.
287. Zaman, A., Alen, R., and Kotilainen, R. (2000). "Heat behavior of *Pinus sylvestris* and *Betula pendula* at 200–230° C," *Wood Fiber Sci.* 32 (2), 138-143.
288. Ziegler, H. (1967). "Biologische Aspekte der Kernholzbildung," *Holz als Roh-und Werkst.* 26, 61-67.
289. Zeaiter, M., Roger, J.-M., and Bellon-Maurel V. (2005). "Robustness of models developed by multivariate calibration," Part II: The influence of pre-processing methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 437-444.
290. Zycha, H. (1948). "About the heartwood formation and similar processes in the wood of Common beech," *Forstwissenschaftliches Centralblatt* 67, 80-109.

9. PRILOZI

Prilog 1: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta+termički modifikovanog

Tabela 1: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa poprečne površine netretiranog drveta+termički modifikovanog

	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spektralni tretman	Lv	OI	SEC	SECV	R _c ²	N _p	OI	SEP	R _p ²	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	138	Norm.	8	2	0,030	0,032	0,64	52	0	0,025	0,65	1,68
Lažna srčevina	130	raw	10	0	0,030	0,033	0,62	50	0	0,024	0,66	1,88
Ukupno	268	msc	8	2	0,032	0,034	0,54	102	0	0,027	0,54	1,48
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	138	msc+1 st +norm.	5	4	0,026	0,027	0,69	52	0	0,022	0,72	2,00
Lažna srčevina	128	msc	7	6	0,026	0,028	0,63	50	3	0,024	0,56	1,54
Ukupno	266	osn. spektar	9	0	0,033	0,034	0,53	102	0	0,027	0,50	1,41
E_s (N/mm ²)												
Beljika	136	2st	3	2	1212	1245	0,36	52	1	1123	0,40	1,30
Lažna srčevina	126	raw	6	6	1005	1025	0,58	50	0	850	0,53	1,53
Ukupno	262	msc+1 st +norm.	3	2	1326	1345	0,29	102	0	1257	0,36	1,25
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	137	1st	4	3	15,9	15,4	0,69	52	0	13,2	0,72	1,90
Lažna srčevina	127	2st	3	7	16,0	16,5	0,62	50	0	14,8	0,55	1,51
Ukupno	264	1st+snv	3	4	17,3	17,5	0,59	102	0	16,0	0,61	1,63

Tabela 2: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa radijalne površine netretiranog drveta+termički modifikovanog

	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spektralni tretman	L v	O I	SEC	SEC V	R _c ²	N _p	O I	SEP	R _p ²	RP D
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	138	osn. spektar	9	5	0,030	0,032	0,68	52	0	0,026	0,77	2,07
Lažna srčevina	131	msc+1st+norm.	3	5	0,034	0,035	0,53	50	1	0,031	0,52	1,61
Ukupno	269	osn. spektar	11	0	0,031	0,032	0,66	102	0	0,026	0,71	1,92
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	136	1st+snv	7	1	0,022	0,023	0,81	52	5	0,021	0,80	2,24
Lažna srčevina	128	osn. spektar	8	4	0,029	0,032	0,58	50	0	0,024	0,52	1,54
Ukupno	264	osn. spektar	10	0	0,031	0,032	0,61	102	0	0,025	0,64	1,64
E_s (N/mm ²)												
Beljika	136	msc+2st	4	5	933	967	0,63	52	0	806	0,67	1,74
Lažna srčevina	130	2st+snv	4	1	927	957	0,66	50	4	923	0,47	1,39
Ukupno	266	osn. spektar	12	3	873	913	0,72	102	0	819	0,70	1,82
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	137	msc+1st	3	5	13,4	13,7	0,76	52	0	12,3	0,75	2,00
Lažna srčevina	130	2st	3	1	15,5	15,9	0,67	50	0	15,5	0,69	1,80
Ukupno	267	msc+1st	4	2	15,9	16,2	0,63	102	0	14,3	0,68	1,83

Prilog 2: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa površine netretiranog drveta

Tabela 3: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa poprečne površine netretiranog drveta

	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spektralni tretman	L v	O l	SEC	SECV	R _c ²	N _p	O l	SEP	R _p ²	RP D _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	103	Norm.	5	0	0,023	0,025	0,68	41	0	0,025	0,69	1,92
Lažna srčevina	103	2st+snv	3	0	0,022	0,023	0,67	41	0	0,020	0,70	1,90
Ukupno	206	msc+1st	4	2	0,026	0,027	0,61	82	0	0,023	0,68	1,78
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	103	Norm.	6	0	0,025	0,027	0,70	41	0	0,022	0,75	2,14
Lažna srčevina	103	msc+2st	2	4	0,026	0,028	0,63	41	0	0,021	0,70	1,86
Ukupno	206	1st	5	3	0,024	0,025	0,65	82	0	0,020	0,72	1,90
E_s (N/mm ²)												
Beljika	103	1st	6	0	703	751	0,77	41	0	728	0,68	1,82
Lažna srčevina	103	msc+2st	4	1	970	1013	0,71	41	0	842	0,77	2,15
Ukupno	206	1st	7	0	822	856	0,73	82	0	775	0,72	1,92
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	103	1st+snv	6	0	12,3	13,1	0,74	41	3	10,4	0,70	1,86
Lažna srčevina	103	1st+snv	5	5	13,9	14,8	0,71	41	4	15,3	0,66	1,80
Ukupno	206	2st+snv	3	8	16,8	17,1	0,49	82	0	14,8	0,50	1,41
ΔE												
Beljika	103	1st+snv	2	7	9,64	10,30	0,23	41	0	6,82	0,26	1,17
Lažna srčevina	103	1st	4	0	6,81	7,10	0,39	41	3	6,48	0,29	1,18
Ukupno	206	2st+snv	4	0	6,55	6,71	0,53	82	0	5,43	0,30	1,11

Tabela 4: Kalibracioni modeli izrađeni na osnovu spektara snimljenih sa radijalne površine netretiranog drveta

	Kalibracija							Predviđanje				
	N _c	Spektralni tretman	L _v	O I	SEC	SECV	R _c ²	N _p	OI	SEP	R _p ²	RPD _p
ρ_p (g/cm ³)												
Beljika	103	osn. spektar	6	0	0,021	0,023	0,77	41	2	0,021	0,76	2,14
Lažna srčevina	103	msc	2	3	0,027	0,028	0,49	41	0	0,022	0,63	1,73
Ukupno	206	osn. spektar	9	0	0,024	0,025	0,70	82	4	0,024	0,65	1,80
ρ_0 (g/cm ³)												
Beljika	103	1st	6	0	0,017	0,018	0,84	41	2	0,021	0,76	2,14
Lažna srčevina	103	2st	1	6	0,030	0,031	0,29	41	0	0,025	0,36	1,33
Ukupno	206	osn. spektar	8	0	0,025	0,026	0,64	82	0	0,022	0,69	1,82
E_s (N/mm ²)												
Beljika	103	2st	4	0	710	746	0,78	41	6	727	0,62	1,70
Lažna srčevina	103	2st	5	0	767	807	0,83	41	4	886	0,74	1,99
Ukupno	206	osn. spektar	1 1	0	877	925	0,76	82	0	678	0,75	2,28
σ_s (N/mm ²)												
Beljika	103	msc	4	3	12,3	13,0	0,68	41	0	12,8	0,68	1,80
Lažna srčevina	103	msc+2st+norm	3	0	17,4	18,0	0,64	41	6	18,2	0,54	1,43
Ukupno	206	1st+snv	4	0	15,7	16,1	0,60	82	6	13,4	0,55	1,53
ΔE												
Beljika	103	2st	2	1	7,56	7,75	0,34	41	5	5,71	0,24	1,10
Lažna srčevina	103	2st	1	1	7,60	7,70	0,25	41	4	6,84	0,29	1,10
Ukupno	206	1st+snv	3	0	7,51	7,63	0,41	82	0	7,98	0,45	1,35

10. BIOGRAFIJA AUTORA

Nebojša Todorović je rođen u Ivanjici 15.05.1974. godine, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju. Šumarski fakultet na Univerzitetu u Beogradu upisao je 1995. godine, a diplomirao 2001. god. kao najbolji student generacije.

U periodu 2001/02 godina bio je na odsluženju vojnog roka, a od marta 2002. god. je zaposlen na Šumarskom fakultetu kao asistent pripravnik na predmetu Svojstva drveta na Katedri za primarnu preradu drveta. U školskoj 2001/02. god. upisao je poslediplomske studije na grupi Primarna prerada drveta i položio sve programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10 (deset). Magistrirao je 2007. god. na Katedri za primarnu preradu drveta na Odseku za preradu drveta Šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Iste godine je i biran u zvanje asistenta za užu naučnu oblast Primarna prerada drveta. Sada uspešno izvodi vežbe iz predmeta Svojstva drveta i Tehnološka svojstva drveta na Odseku za preradu drveta i iz predmeta Svojstva drveta na Odseku za šumarstvo. Na master studijama Odseka za preradu drveta od školske 2010/11 god. izvodi vežbe na predmetu Nauka o drvetu.

Objavio je, do sada, 29 naučnih, 11 stručnih i učestvovao u izradi 6 tehničkih rešenja. Objavio je i 7 naučnih radova na međunarodnim konferencijama i učestvovao na naučnom skupu u Sofiji 2003. i 2010 god. , kao i na Prvom Šumarskom kongresu u Beogradu 2010. god. Bio je učesnik Pete Evropske konferencije o modifikaciji drveta koja je održana u Rigi (Letonija) u septembru 2010. god. Kao stipendista Univerziteta u Hamburgu, mesec dana, u periodu januar – februar 2007.god., boravio je na Institutu za mehaniku i fiziku drveta u Hamburgu.

Nebojša Todorović je učestvovao, kao istraživač, na 4 domaća projekta koja su finansirana sredstvima Ministarstva za nauku i prosvetu Republike Srbije, kao i na 1 projektu koji je finansiran od strane Uprave za šume - Ministarstva poljoprivrede, trgovine, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije. Trenutno je angažovan na međunarodnom projektu COST Action FP0904 pod nazivom „Thermo-Hydro-Mechanical Wood Behaviour and Processing“ i na nacionalnom projektu pod nazivom: „Održivo gazdovanje ukupnim potencijalima šuma Republike Srbije“ koji se finansira od strane Ministarstva za

prosvetu i nauku Republike Srbije u okviru Tehnološkog razvoja broj TR 37008 za period od 2011 do 2014 god. (rukovodilac projekta je prof.dr. Milan Medarević).

Član je Agencije za drvo – klastera drvoprerađivača Srbije i član redakcije časopisa „Prerada drveta“ čiji je izdavač Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu.

Naučni radovi objavljeni u časopisima od 2002. god.:

1. Šoškić, B., i Todorović, N. (2003). "Gustina i promena dimenzija bukovog drveta sa lokaliteta Bor – Boljevac," *Glasnik Šumarskog fakulteta* 88, 171 – 185.
2. Popović, Z., Šoškić, B., i Todorović, N. (2003). "Iskorišćenje bukovog drveta pri jednofaznoj pilanskoj preradi," *Prerada drveta* 3 – 4, 17 – 23.
3. Popović, Z., i Todorović, N. (2004). "Osnovna fizička svojstva bukovine iz izdanačkih šuma G.J. »Crni Vrh – Kupinovo«, " *Šumarstvo* 1 – 2, 49 – 61.
4. Nestorović, B. i Todorović, N. (2004). "Uticaj načina slaganja furnira na čvrstoću i modul elastičnosti pri savijanju lepljenog lameliranog hrastovog drveta (prilog 3)," *Šumarstvo* 1 – 2, 61 – 69.
5. Popović, Z., i Todorović, N. (2004). "Osnovna mehanička svojstva bukovine iz izdanačkih šuma »G. J. Crni Vrh – Kupinovo«, " *Glasnik Šumarskog fakulteta* 90, 141 – 155, Beograd.
6. Popović, Z., Šoškić, B., i Todorović, N. (2004). "Iskorišćenje hrastovine pri jednofaznoj pilanskoj preradi," *Prerada drveta* 5, 3 – 9, Beograd
7. Šoškić, B., Todorović, N., i Popović, Z. (2004). "Prerada bukovog drveta na pilanama," *Prerada drveta* 7 – 8, 11 – 17, Beograd.
8. Šoškić, B., Popović, Z., i Todorović, N. (2005). „Svojstva i mogućnost upotrebe drveta hrasta kitnjaka (*Quercus sessiliflora* S.), " *Šumarstvo* 3, 85-96, Beograd.

9. Popović, Z., Šoškić, B., i Todorović, N. (2005). "Termodrvo – novi materijal dobijen visokotemperaturnim tretmanom drveta," *Prerada drveta* 9 – 10, 31 – 38, Beograd.
10. Šoškić, B., Popović, Z., Todorović, N., i Lovrić, A. (2005). "Iskorišćenje ljuštenog furnira u proizvodnji bukovih furnirskih ploča," *Prerada drveta* 12, 29 – 34, Beograd.
11. Popović, Z., i Todorović, N. (2005). "Čvrstoća i tvrdoća bukovog drveta iz izdanačkih šuma G.J. Crni Vrh – Kupinovo," *Šumarstvo* 1-2, Beograd
12. Popović, Z., i Todorović, N. (2006). "Makroskopske karakteristike debla hrasta kitnjaka iz izdanačkih šuma NP Đerđap," *Glasnik Šumarskog fakulteta* 93, 155 – 164, Beograd
13. Popović, Z., i Todorović, N. (2007). "Svojstva drveta hrasta sladuna iz manastirskih šuma Hilandara," *Glasnik Šumarskog fakulteta* 95, 145 – 154, Beograd
14. Popović, Z., i Todorović, N. (2007). "Svojstva drveta pitomog kestena iz manastirskih šuma Hilandara," *Prerada drveta* 17 – 18,
15. Popović, Z., i Todorović, N., i Pištignjat, M. (2007). "Gustina drveta kitnjaka (*Quercus petrea* L.) iz izdanačkih šuma," *Prerada drveta* 19, 43 – 49, Beograd
16. Šoškić, B., Govedar, Z., Todorović, N., i Petrović D. (2007). „Osnovna fizička svojstva drveta smrče (*Picea abies* Karst.) iz kultura," *Glasnik Šumarskog fakulteta* 96, str. 97 – 110.
17. Popović, Z., i Todorović, N. (2007). „Čvrstoća na savijanje i modul elastičnosti hrasta kitnjaka (*Quercus petrea* L.) iz izdanačkih šuma," *Prerada drveta* 20, 5 – 10.
18. Popadić, R., i Todorović, N. (2008). „Uticaj visokotemperaturnog tretmana na neka fizička svojstva bukovog drveta," *Prerada drveta* 23, 5 – 10.
19. Popović, Z., Todorović, N., i Gavrilović, D. (2008). „Čvrstoća na pritisak i tvrdoća termički modifikovanog drveta hrasta kitnjaka," *Prerada drveta* 21-22.

20. Šoškić, B., Govedar, Z., Todorović, N., i Petrović, D. (2008). „Čvrstoća na pritisak i tvrdoća drveta smrče (*Picea abies* Karst.) iz kultura,“ *Šumarstvo* 3, 119 – 135.
21. Skakić, S., Milić, G., i Todorović, N. i Kolin, B. (2008). „Kvalitet sušenja i savojna svojstva piljene građe bukve,“ *Prerada drveta* 24, 19 - 24.
22. Todorović, N., i Popović, Z. (2008). „Uticaj visine debla na neka fizička svojstva drveta hrasta kitnjaka,“ *Prerada drveta* 24, 5 - 11.
23. Todorović, N., Popović, Z., i Jović, B. (2009). „Primena bliske infracrvene spektroskopije u određivanju svojstava drveta,“ *Prerada drveta* 25, 5-11.
24. Todorović, N., i Popović, Z. (2009). „Influence of stem height and radius on longitudinal shrinkage of Norway spruce wood,“ *Prerada drveta* 26-27, 5-12.
25. Todorović, N., i Popović, Z. (2009). „Predviđanje gustine bukovog drveta pomoću bliske infracrvene spektroskopije,“ *Prerada drveta* 28, 5-12.
26. Popović, Z., Todorović, N., Popadić, R., i Nešovanović, B. (2009). „Uticaj visokotemperaturnog tretmana na neka svojstva bukovog drveta iz predela iz beljike i lažne srčevine,“ *Prerada drveta* 29, 5 – 13.
27. Popadić, R., i Todorović, N. (2009). „Uticaj načina primarnog piljenja i kvaliteta bukove oblovine na učešće radijalnih, poluradijalnih i tangencijalnih sortimenata,“ *Prerada drveta* 28, 28-34.
28. Todorović, N., i Popović, Z. (2011). „Relationship between colour change and surface hardness in thermally modified sessile oak wood,“ *Forestry Ideas* 17(2), 183-190.
29. Todorović, N., Popović, Z., Milić, G., and Popadić, R. (2012). „Estimation of heat-treated beechwood properties by color change,“ *BioResource* 7(1), 799-815.

Naučni radovi objavljeni na kongresima, simpozijumima i drugim naučnim skupovima od 2002 god.:

1. Popović, Z., Mirić, M., and Todorović, N. (2003): "Macroscopic characteristics of beech wood from coppice forests", Proceedings. International scientific

- conference "50 years University of forestry", 1 - 2 april, Sofia, Bulgaria, pp. 88 – 93.
2. Popović, Z., Šoškić, B., and Todorović, N. (2003): "Yield of beech wood in one-phase sawmill processing", Proceedings. International scientific conference "50 years University of forestry", 1 - 2 april, Sofia, Bulgaria, pp. 202-207
 3. Todorović, N., and Popović, Z. (2010): „Relationship between colour change and hardness in thermally modified sessile oak wood“ International Conference „Forestry: Bridge to the Future“ 13 – 15 may Sofia, Bulgaria, pp.
 4. Todorović, N., Schwanninger, M., and Popović, Z. (2010): „Prediction of Mechanical Properties of Thermally Modified Beech Wood by Near Infrared (NIR) Spectroscopy“, The Fifth European Conference on Wood Modification ECWM5, September 20-21, 2010, Riga, Latvia.
 5. Mandić, M., Todorović, N., Popadić, R., and Danon, G. (2010): „Influence of thermal modification and processing technological parameters on cutting powers in milling wood processing“ The First Serbian Forestry Congress „Future with Forests“ November 11 – 13, 2010 Belgrade, Serbia.
 6. Todorović, N., Popadić, R., Popović, Z., and Đukić, U. (2010): „Bending strength and modulus of elasticity of thermally modified beechwood“ The First Serbian Forestry Congress „Future with Forests“ November 11 – 13, 2010 Belgrade, Serbia.
 7. Popadić, R., Todorović, N., Popović, Z., and Đukić, U. (2010): „Compressive strength and Brinells hardness of thermally modified beechwood“ The First Serbian Forestry Congress „Future with Forests“ November 11 – 13, 2010 Belgrade, Serbia.

Stručni radovi od 2002 god.:

1. Popović, Z., i Todorović, N., (2005): „Termodrvo - materijal 21 veka“, Drvo-tehnika 7, 30-32 Beograd;

2. Šoškić, B., i Todorović, N. (2006): „Pravilno izračunavanje i davanje nadmera na utezanje pilanskih sortimenata,“ *Drvo tehnika* 9, 48 – 49, Beograd.
3. Popović, Z., i Todorović, N. (2007): „Drvena industrija Austrije u 2006 godini,“ *Drvo tehnika*, 16, 38-41, Beograd.
4. Todorović N. (2009): „Ispitivanje tvrdoće drveta,“ *Drvo tehnika* 25, 54 – 55, Beograd.
5. Todorović N. (2010): „SRPS EN standardi za parket,“ *Drvo tehnika* 26, 48 – 49, Beograd
6. Todorović, N., i Gajić, B. (2010): „Boja termički modifikovanog drveta hrasta kitnjaka,“ *Drvo tehnika* 27, 48-49, Beograd.
7. Todorović, N. (2010): „Problemi u radu sa drvetom – juvenilno i reakciono drvo,“ *Drvo tehnika* 28, 8-9, Beograd.
8. Todorović, N. (2011): „Trajnost drveta,“ *Drvo tehnika* 29, 64-65, Beograd.
9. Todorović, N. (2011): „Problemi sa klasiranjem hrastovog parketa,“ *Drvo tehnika* 30, str. Beograd.
10. Todorović, N. (2011): „Boja termički modifikovanog drveta bukve sa lažnom srčevinom,“ *Drvo tehnika* 32, 60-61. Beograd.
11. Todorović, N. (2012): „Zavarivanje drveta,“ *Drvo tehnika* 34, 48-49, Beograd.

Tehnička rešenja od 2002 god.:

1. Popović, Z., Šoškić, B., Todorović, N., Lovrić, A., i Stanković, P. (2002): "Idejni tehnološki projekat proizvodnje klasičnog parketa DIP-SAVA-Hrtkovci", 92 str + prilozi, Šumarski fakultet, Beograd;
2. Popović, Z., Popadić, R., Todorović, N., i Stanković, P.(2004): "Tehnološki projekat Fabrike za preradu drveta DOO »Promil« - Milići", 89 str. + prilozi, Šumarski fakultet, Beograd.
3. Popović, Z., Šoškić, B., Lovrić, A., Todorović, N., i Stanković, P. (2002): "Generalni plan rasporeda objekata i površina DIP-SAVA-Hrtkovci", 51 str+prilozi, Šumarski fakultet, Beograd;

4. Popović, Z., Todorović, N., i Popadić, R. (2008): „Tehnološki projekat Fabrike kliznih plakara "NIKA GROUP DOO", Šumarski fakultet, Beograd, 2008.
5. Popović, Z., Todorović, N., i Popadić, R. (2008): „Tehnološki projekat Fabrike drvene građevinske stolarije "NIKA GROUP DOO", Šumarski fakultet, Beograd, 2008.
6. Popović, Z., Zdravković, V., Todorović, N., Lovrić, A., Savić, P. (2010): „Mašina za ispitivanje mehaničkih svojstava drveta i proizvoda od drveta WT-4“ Šumarski fakultet, Beograd.

Projekti koje finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije:

1. „Istraživanje uticaja anizotropije i tehnoloških postupaka mehaničke prerade drveta na deformacije i iskorišćenje rezane građe i furnira iz bukovog i hrastovog drveta“, učesnik na naučno-istraživačkom projektu iz programa tehnološkog razvoja br. 528, 2003 – 2004. (Rukovodilac projekta prof. dr. Borislav Šoškić).
2. „Razvoj novih proizvoda u cilju boljeg korišćenja drvne sirovine i unapređenja izvoza prerade drveta Srbije,“ koji se finansira u okviru Nacionalnog programa – Biotehnologija i agroindustrija, broj BTN 361005, a projekat traje u periodu 2005 – 2008 (Rukovodilac projekta prof.dr. Zdravko Popović).
3. „Istraživanje svojstava i kvaliteta drveta u cilju unapređenja tehnologije pilanske prerade i povećanja proizvodnje rezane građe“ koji se finansira u okviru Tehnološkog razvoja broj TR 20105, a projekat traje u periodu 2008 – 2010 (Rukovodilac projekta prof.dr. Zdravko Popović).
4. „Održivo gazdovanje ukupnim potencijalima šuma Republike Srbije“ koji se finansira u okviru Tehnološkog razvoja broj TR 37008, a projekat traje u periodu 2011 – 2014 (Rukovodilac projekta prof.dr. Milan Medarević).

Projekti koje finansira Ministarstvo poljoprivrede, trgovine, šumarstva i vodoprivrede – Uprava za šume Republike Srbije:

1. „Pilanski kapaciteti u Republici Srbiji“ ugovor br. 401-00-01507/6/2011-10 (rukovodilac projekta prof.dr. Zdravko Popović).

Međunarodni projekti:

1. „Thermo-Hydro-Mechanical Wood Behaviour and Processing“ COST Action FP0904, (rukovodilac projekta dr Parviz Navi).

Magistarski rad:

Magistarski rad pod naslovom: „Aksijalno utezanje drveta bukve (*Fagus moesiaca* C.), hrasta kitnjaka (*Quercus sessiliflora* S.) i smrče (*Picea excelsa* L.)“, odbranio je 01.03.2007. godine.

Izjava zahvalnosti

Doktorski rad je izrađen po ideji dr Manfreda Schwanningera sa Boku Univerziteta u Beču, a pod mentorstvom dr Zdravka Popovića red. prof. Šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Ovom prilikom im izražavam duboku zahvalnost za korisne sugestije u naučnom i stručnom smislu, kao i za podršku koju su mi pružili tokom realizacije istraživanja i pisanja disertacije.

Zahvaljujem se svima koji su na bilo koji način pomogli u izradi ovog rada.

Hvala svim članovima komisije na primedbama i savetima koji su doprineli kvalitetu rada i upotpunili njegov sadržaj.

Bez pomoći Mladena, Gorana, Saše, Ranka i Peđe eksperimentalni rad ne bi mogao do kraja da se realizuje. Dugujem im zbog toga iskrenu zahvalnost.

Zahvaljujem se radnicima Nastavne baze Šumarskog fakulteta na Goču koji su mi obezbedili sirovinu i izvršili pripremu uzoraka u šumi i pilani.

Hvala Goranu na pomoći u izradi uzoraka u stolarskoj radionici Šumarskog fakulteta.

Termička modifikacija uzoraka i merenje boje je urađeno u preduzeću „Tarkett“ doo u Bačkoj Palanaci i ovim putem se zahvaljujem kolegama Bojanu, Urošu i Jovanu na nesebičnoj pomoći, kao i drugim zaposlenima u ovom preduzeću koji su mi pomogli tokom izrade eksperimenta.

Puno hvala Milici na korisnim savetima vezanih za snimanje i obradu infracrvenih spektara.

Hvala Branislavu na pomoći tokom snimanja spektara, a koje je obavljeno u Laboratoriji za infracrvenu spektroskopiju na Katedri za fizičku hemiju Prirodno matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

Neizmerno hvala supruzi Dušanki na podršci i razumevanju...

Na kraju, puno hvala sestri i roditeljima na svemu...

Leni...

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Тодоровић В. Небојша

број индекса _____

Изјављујем


да је докторска дисертација под насловом

Примена блиске инфрацрвене спектроскопије у предвиђању својстава термички модификованог дрвета букве са лажном срчевином

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.07.2012.год.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Небојша Тодоровић

Број индекса _____

Студијски програм Прерада дрвета

Наслов рада Примена блиске инфрацрвене спектроскопије у предвиђању
својстава термички модификованог дрвета букве са лажном срчевином

Ментор др Здравко Поповић, ред.проф.

Потписани/а _____



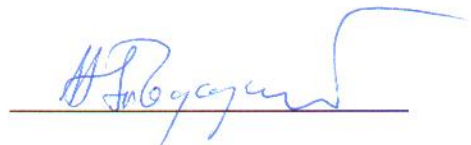
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 09.07.2012.год.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Примена блиске инфрацрвене спектроскопије у предвиђању својстава термички модификованог дрвета букве са лажном срчевином

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09.07.2012.год.

