

GDK: 841(045)=163.6

Prispelo / Received: 21. 2. 2008

Sprejeto / Accepted: 25. 3. 2008

Izvirni znanstveni članek
Original scientific paper**ADSORPCIJA BAKER-ETANOLAMINSKIH ZAŠČITNIH PRIPRAVKOV V LES**Miha HUMAR¹

Izvleček

Baker-etanolaminski pripravki so trenutno ena izmed najpomembnejših skupin za zaščito lesa v tretjem in četrtem razredu izpostavitve. Kljub večletni komercialni uporabi celotni mehanizem vezave teh pripravkov v les še ni pojasnjen. Znano je, da se v les vežejo hitreje kot pripravki na osnovi bakra bakrovih in kromakromovih spojin. V literaturi pa še ni podatkov o tem, kdaj je ta reakcija končana in kateri dejavniki vplivajo nanjo. V prispevku je opisan vpliv časa impregnacije, lesne vrste (smrekovine in bukovine), temperature in koncentracije komercialnega baker-etanolaminskega zaščitnega pripravka Silvanolin na adsorpcijo bakra bakrovih spojin v lesne iveri. Vsebnost bakra v iverih smo določali z rentgensko fluorescenčno spektroskopijo (XRF). Ugotovili smo, da je adsorpcija bakrovih učinkovin v les, impregniran z baker-etanolaminskimi pripravki, hiter proces. V prvih šestih urah impregnacije se adsorbira med 60 in 80 % navzetega bakra v les. Z višjo koncentracijo pripravka narašča tudi adsorpcija bakrovih učinkovin v iveri. Impregnacija pri 50 °C močno izboljša adsorpcijo bakrovih učinkovin v les.

Ključne besede: amini, baker, *Fagus sylvatica*, *Picea abies*, vezava v les, zaščita lesa, XRF

ADSORPTION OF COPPER-ETHANOLAMINE PRESERVATIVES IN WOOD

Abstract

Copper-ethanolamine based preservatives are one of the most important wood preservatives for protection of wood in third and fourth use class. Despite the fact that they are commercially used for several years, complete mechanism of fixation in wood has been not resolved to date. It is clear that copper-ethanolamine system reacts with wood faster than copper-chromium based wood preservatives. It is not known, however, which parameters control this process of fixation and when it is finished. Influence of impregnation time, wood species (Norway spruce, beech), temperature and concentration of commercial copper-ethanolamine preservative solution Silvanolin on copper adsorption to wood particles is elucidated in this contribution. Concentration of copper in wood particles was determined with X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The results confirmed that the reaction of copper-ethanolamine complexes in wood is a fast process. During the initial six hours of impregnation, between 60 and 80% of retained copper is adsorbed in wood. Copper adsorption is increasing with increasing concentration as well, and it can be significantly improved with impregnation at 50°C.

Key words: amines, copper, *Fagus sylvatica*, *Picea abies*, fixation in wood, wood preservation, XRF

UVOD**INTRODUCTION**

Bakrovi pripravki ostajajo ena izmed najpomembnejših sestavin zaščitnih pripravkov za les tudi po implementaciji direktive o biocidih (BPD 98/8/EC). Njihovo uporabnost povečuje dejstvo, da so poleg kreozotnega olja edino bakrovi zaščitni pripravki primerni za zaščito lesa v četrtem razredu izpostavitve (les v stiku z zemljo) (HUMAR 2006). Bakrove učinkovine se za zaščito lesa ne uporabljajo samostojno, ker se iz lesa izpirajo. V preteklosti so za vezavo bakrovih pripravkov zaščitnim pripravkom dodajali kromove spojine, danes pa namesto okoljsko spornih kromovih spojin (ENGLLOT, 2006) uporabljamo amine, predvsem etanolamin (npr. MAZELA *et al.* 2005; HUMAR 2006). Baker in etanolamin sta najpomembnejši sestavini številnih komercialnih pripravkov, kot so: Kuproflorin (Regeneracija, SI), Silvanolin (Silvap-

dukt, SI), Tanalith E (Arch, UK), Impralit KDS (Rütgers, D), Wolmanit CX10 (Wolman, D), ACQ (CSI, ZDA)...

Kljub temu da so baker-etanolaminski pripravki na trgu že skoraj dve desetletji, vezava teh pripravkov v les še ni v celoti pojasnjena. Les je rahlo kisel substrat in večina reakcij poteče med karboksilnimi skupinami lignina ter polioz in etanolaminom. V literaturi je moč zaslediti naslednje možne oblike fiksacije zaščitnih sredstev na osnovi bakra in aminov:

- izmenjava ligandov med aminskimi kompleksi bakra in karboksilnimi skupinami lignina ter hemiceluloze, pri tem pa se sprostijo ena ali več molekul amina (THOMASON / PASEK 1997);
- nastanek vodikovih vezi med aminsko skupino in hidroksilnimi skupinami polioz (THOMAS / KRINGSTAD 1971, WALKER *et al.* 1993);
- nastanek v vodi netopnih kompleksov v lesu zaradi spremembe vrednosti pH (HUMAR *et al.* 2007).

¹ Doc. dr. M.H., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, Slovenija, T: +386 1 423 11 61 F: +386 1 423 50 35 E: miha.humar@bf.uni-lj.si

Vezava zaščitnih pripravkov na osnovi bakra in etanolamina je bistveno hitrejša kot vezava pripravkov na osnovi bakrovih in kromovih spojin (RICHARDSON 1993). Takoj po končani impregnaciji se je iz lesa izpralo le 6,5 % navzete bakra. Po drugi strani pa se iz lesa, impregniranega s pripravki na osnovi bakra in kroma, takoj po impregnaciji izpere kar 32 % bakrovih spojin (HUGHES 1999). V tem prispevku želimo pojasniti, kako hiter je proces adsorpcije bakrovih učinkovin v les, impregniran z baker-etanolaminskimi pripravki, in osvetliti nekatere dejavnike, ki bi lahko vplivali na proces adsorpcije.

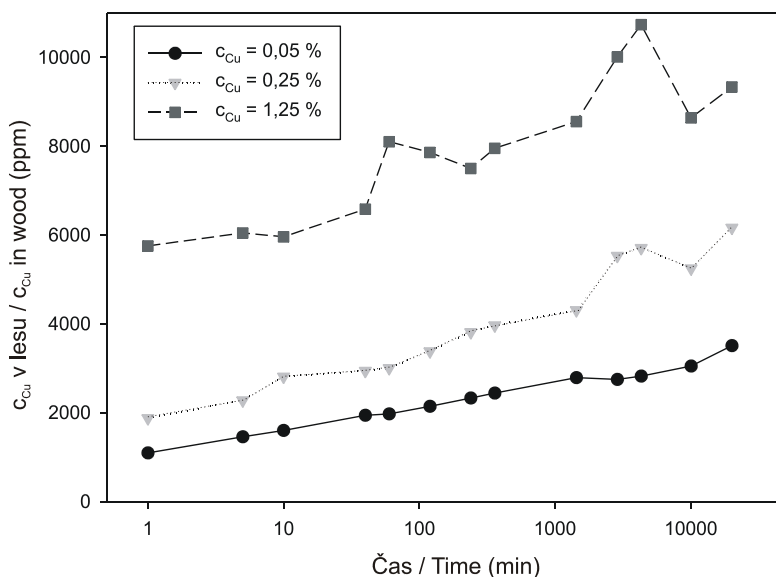
MATERIALI IN METODE MATERIAL AND METHODS

Za raziskavo smo uporabili iveri smrekovine (*Picea abies*) in bukovine (*Fagus sylvatica*) (MESH 40). Pet gramov zračno suhih iveri smo prelili s 50 mL zaščitnega pripravka. Uporabili smo komercialni zaščitni pripravek Silvanolin (Silva-produkt d.o.o. Ljubljana), sestavljen iz bakrovega hidroksida, etanolamina, oktanojske kisline, kvartarne amonijeve spojine in borove kisline (HUMAR in POHLEVEN, 2006). Vsebnost bakra v zaščitnih pripravkih je bila: 0,05, 0,25 ali 1,25 %. Razmerje med drugimi sestavinami je bilo konstantno. Za impregnacijo v vakuumsko-tlačnih komorah se večinoma uporabljajo pripravki z nižjo koncentracijo, za premazovanje in kratkotrajno namakanje pa pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin. Ker smo želeli osvetliti tudi vpliv tempe-

perature na adsorpcijo baker-etanolaminskih pripravkov v les, smo del iveri impregnirali pri 50 °C. Po določenem času (1 min, 5 min, 10 min, 40 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 7 ali 14 dneh) smo impregnirane iveri sprali s 500 mL destilirane vode. Sprane iveri smo pred kemijsko analizo 24 h sušili pri 103 °C, nato pa s stiskalnico (Chemplex) izdelali tablete ($r = 16$ mm; $d = 5$ mm) za kemijske analize. Vsebnost bakra v iverih smo določali z rentgenskim fluorescenčnim spektrometrom (XRF TwinX, Oxford instruments). Meritve so bile opravljene s PIN-detektorjem ($U = 26$ kV, $I = 112$ μ A, $t = 360$ s). Eksperiment smo napravili v treh ponovitvah.

REZULTATI IN RAZPRAVA RESULTS AND DISCUSSION

Na adsorpcijo bakra v les, impregniranega z baker-etanolaminskimi pripravki, vpliva več dejavnikov: koncentracija pripravka, čas impregnacije, lesna vrsta, temperatura med impregnacijo... Nekateri dejavniki imajo bolj izrazit vpliv v prvem časovnem obdobju impregnacije (koncentracija), drugi pa se pokažejo šele po daljšem času (temperatura). Vpliv koncentracije pripravkov na adsorpcijo bakra je dobro viden že po eni minuti impregnacije. Smrekove iveri, impregnirane z zaščitnim pripravkom srednje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25$ %), so po eni minuti adsorbirale 1877 ppm Cu. V iverih, ki so bile prepojene s pripravkom petkrat nižje koncentracije ($c_{Cu} = 0,05$ %), smo po istem časovnem obdobju zaznali 1,7-krat manj bakra (1094 ppm). V smrekovini, ki pa smo jo prepojili



Slika 1: Koncentracija bakra v smrekovih iverih glede na čas impregnacije in koncentracijo bakrovih učinkovin v pripravku

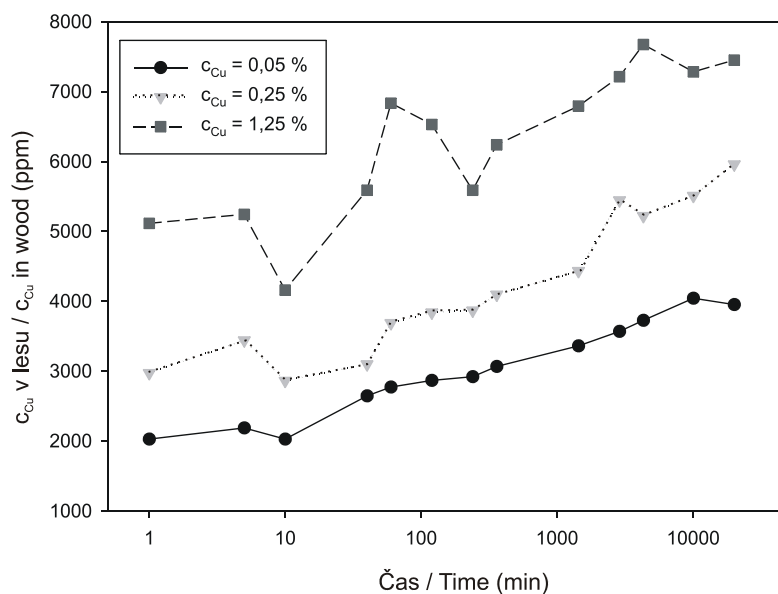
Fig. 1: Concentration of copper in spruce wood particles with regard to time of impregnation and concentration of copper in preservative solution

s pripravkom petkrat višje koncentracije, smo zaznali kar trikrat več bakra (5755 ppm) kot v ivereh, impregniranih s pripravkom srednje koncentracije (slika 1). Očitno na adsorpcijo bakrovih učinkovin v les ne vpliva le količina razpoložljivih funkcionalnih skupin, temveč tudi drugi parametri, kot je vrednost pH pripravka in predvsem pufrska kapaciteta pripravka. Pripravki z višjo koncentracijo aktivnih učinkovin imajo višjo pufrsko kapaciteto kot pripravki z nižjo koncentracijo. Zato se med samim postopkom impregnacije iveri vrednost pH pripravkom z nižjo koncentracijo spremeni bolj kot pripravkom z višjo koncentracijo (HUMAR *et al.* 2007). Vrednost pH baker-etanolaminskih pripravkov se giblje med 9 in 9,5, medtem ko je les rahlo kisel substrat, z vrednostjo pH okoli 5 (ALBERT *et al.* 1999). Po podatkih ZHANGA in KAMDEMA (2000) je reakcija baker-etanolaminskih kompleksov z lesom povezana z vrednostjo pH-sistema. V bolj bazičnem okolju poteka hitreje kot v manj bazičnem ali celo nevtralnem miljeju. S časom impregnacije se razlika med koncentracijo bakra v ivereh, prepojenih s pripravkom najvišje koncentracije in srednje koncentracije, zmanjšuje, po drugi strani pa se razlika v vsebnosti Cu v smrekovini, prepojeni s pripravkom najnižje in srednje koncentracije, povečuje (slika 1). Podoben vpliv koncentracije zaščitnih pripravkov na adsorpcijo opazimo tudi pri bukovih ivereh (slika 2).

Na adsorpcijo bakra v les ima velik vpliv tudi čas. Povezanost med koncentracijo bakra v ivereh in časom impregnacije je logaritemska (slike 1, 2 in 3). Že po 1 minuti impregnacije se je v bukovne vzorce vezalo med 50 in 70 % celotnega ve-

zanega bakra, v nadaljnjih dveh tednih pa le preostalih 50 do 30 %. V tej minuti je prišlo do hitre izmenjave ionov med baker-etanolaminskimi kompleksi in funkcionalnimi skupinami lesa (TASCIOGLU / COOPER / UNG 2005). Večinski delež vezanih bakrovih učinkovin se adsorbira v les v prvih šestih urah (60 – 80 %), po 72 urah pa je adsorpcija baker-etanolaminskih pripravkov v les bolj ali manj končana. V tem času se v les veže med 90 in 100 % vsega adsorbiranega bakra. Do podobnih podatkov sta prišla tudi Ung in Cooper (2005), ki poročata, da je vezava baker-etanolaminskih pripravkov v les v povprečju končana v štirih dneh. V 72 urah impregnacije so iveri iz raztopine z najnižjo koncentracijo adsorbirale večino razpoložljivega Cu, zato koncentracija v lesu ne more naraščati v nedogled. Smrekove iveri, impregnirane z najnižjo koncentracijo zaščitnega pripravka, so v dveh tednih namakanja v povprečju adsorbirale 70 %, bukove pa kar 80 % razpoložljivih bakrovih učinkovin. Po drugi strani pa je tudi količina adsorpcijskih mest v lesu omejena, kar omejuje adsorpcijo pripravkov z najvišjo koncentracijo. To se kaže v deležu bakra, ki so ga vpile iveri, impregnirane s pripravkom najvišje koncentracije. Smrekovina je v dveh tednih impregnacije adsorbirala 9 %, bukovina pa le 6 % razpoložljivega bakra.

Poleg tega na adsorpcijo bakra v les, impregniran z baker-etanolaminskimi pripravki, vpliva tudi lesna vrsta. Zanimivo je, da razlika ni enoznačna, ampak je močno odvisna tudi od uporabljene koncentracije. Pri pripravkih z najnižjo koncentracijo je razlika v vsebnosti Cu v bukovih in smrekovih ive-



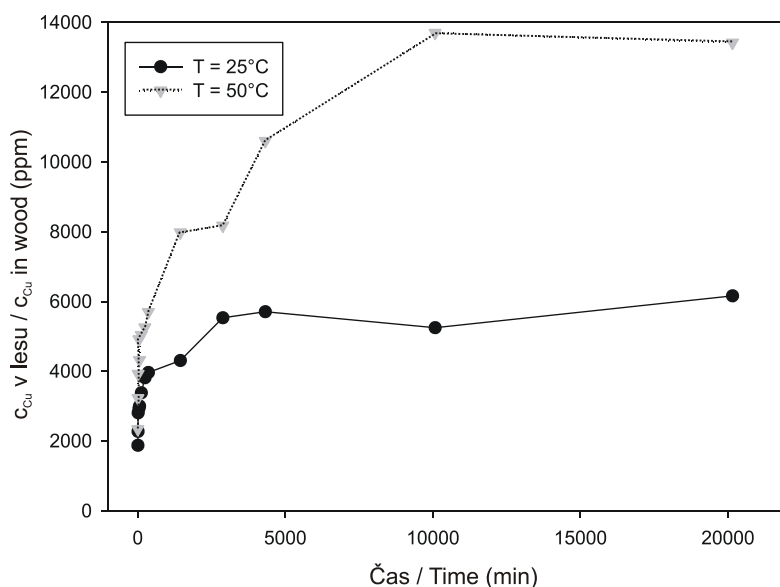
Slika 2: Koncentracija bakra v bukovih ivereh glede na čas impregnacije in koncentracijo bakrovih učinkovin v pripravku

Fig. 2: Concentration of copper in beech wood particles with regard to time of impregnation and concentration of copper in preservative solution

reh skoraj ves čas konstantna. V bukovih ivereh, impregniranih s pripravkom najnižje koncentracije, je povprečno za 700 ppm več bakra kot v smrekovini (sliki 1 in 2). Po drugi strani pa vidimo, da med vsebnostjo bakra v bukovih in smrekovih ivereh, impregniranih s pripravkom srednje koncentracije, skoraj ni zaznati razlik. Manjše razlike nastanejo le po eni in petih minutah impregnacije, vendar se ta razlika sčasoma v celoti izniči. Povsem drugače pa je pri ivereh, impregniranih z najvišjo koncentracijo aktivnih učinkovin. V tem primeru so smrekove iveri adsorbirale v povprečju za 1500 ppm več bakra kot bukovina (sliki 1 in 2). Razlogov za to razliko ne znamo v celoti pojasniti. Vzroka zagotovo ne moremo najti v vrednosti pH, saj se pH smrekovine (5,4) in bukovine (5,3) bistveno ne razlikuje. Tudi vsebnost lignina in celuloze v lesu bukve in smreke je primerljiva (FENGEL in WEGENER, 1989). Omeniti pa velja, da je adsorpcija bakrovih učinkovin v prvih 24 urah hitrejša pri bukovih kot smrekovih ivereh. V bukovino, prepojeno s pripravkom srednje koncentracije, se je po 10 minutah adsorbiralo že 60 %, v smrekovino pa le 37 % celotnega adsorbiranega bakra. Po 24 urah pa se tudi te razlike bolj ali manj izničijo. Podatki o hitrosti adsorpcije in vplivu koncentracije raztopin na adsorpcijo nakazujejo, da ima bukovina v primerjavi s smrekovino več hitro dostopnih funkcionalnih skupin in manj preostalih funkcionalnih skupin, na katere se lahko vežejo baker-etanolaminski pripravki.

Zelo izrazit vpliv na adsorpcijo je imela temperatura med impregnacijo. Ta del eksperimenta je bil opravljen le na smre-

kovih ivereh s pripravkom srednje koncentracije ($c_{Cu} = 0,25$ %). Pri 50 °C se je v smrekovino adsorbiralo bistveno več bakra kot pri sobni temperaturi (slika 3). Prva razlika je opazna že po prvi minuti impregnacije. Iverje, ki je bilo impregnirano s toplejšim pripravkom (50 °C), je adsorbiralo za 25 % več bakrovih učinkovin (460 ppm) kot smrekovina, ki smo jo impregnirali s pripravkom pri sobni temperaturi (slika 3). Ta razlika je s časom samo naraščala. Tako smo po 24 urah impregnacije v ivereh, ki so bile impregnirane pri 50 °C, ugotovili za 85 % več bakra (3670 ppm). Še višje razlike pa smo opazili pri ivereh, ki so se namakale v zaščitnem pripravku teden dni. Po tednu impregnacije pri 50 °C smo v ivereh ugotovili kar 160 % (8500 ppm) več bakrovih učinkovin kot pri vzporednih ivereh, ki so bile impregnirane pri sobni temperaturi. Videti je, da povišana temperatura vpliva tako na kinetiko reakcije kot na število dostopnih funkcionalnih skupin lesa. Znano je, da etanolamin pri višjih temperaturah povzroča depolimerizacijo lignina in hemiceluloze (CLAUS *et al.* 2004; HUMAR *et al.* 2007). Pri tem nastane več prostih funkcionalnih skupin, na katere se lahko adsorbira baker. V praksi je depolimerizacija lignina nezaželena, saj negativno vpliva na mehanske lastnosti in kasneje lahko tudi poveča izpiranje bakrovih učinkovin iz lesa (HUMAR *et al.* 2007). Po tednu dni impregnacije pri povišani temperaturi adsorpcija bakrovih učinkovin v les ni več naraščala. Menimo, da je 13500 ppm najvišja koncentracija, ki jo lahko adsorbira smrekovina. Višjih koncentracij bakra v ivereh nismo zasledili niti po 14 dneh impregnacije



Slika 3: Koncentracija bakra v smrekovih ivereh glede na čas in temperaturo med impregnacijo. Koncentracija bakra v zaščitnem pripravku je bila konstantna ($c_{Cu} = 0,25$ %).

Fig. 3: Concentration of copper in spruce wood particles with regard to time of impregnation and temperature during fixation. Concentration of copper was constant ($c_{Cu} = 0,25$ %).

smrekovih ali bukovih iveri s pripravki najvišje koncentracije pri sobni temperaturi (sliki 1 in 2). V praksi sicer v lesu lahko zasledimo višje koncentracije bakrovih učinkovin, vendar se moramo zavedati, da v tem primeru ves baker ni adsorbiran v les, temveč se ga je del oboril tudi v lumnih celičnih sten zaradi spremembe vrednosti pH in zaradi sušenja, ki pri drobnih iverih ne pride do izraza.

ZAKLJUČKI CONCLUSIONS

Adsorpcija bakrovih učinkovin v les, impregniran z baker-etanolaminskimi pripravki, je hiter proces. V prvih šestih urah impregnacije se adsorbira med 60 in 80 % bakra v les. Adsorpcija je nekoliko hitrejša pri bukovini. Poleg lesne vrste pa na adsorpcijo bakra vplivata še temperatura in koncentracija. Z višjo koncentracijo pripravka narašča tudi adsorpcija bakrovih učinkovin v iveri. Impregnacija pri 50 °C lahko močno izboljša adsorpcijo bakrovih učinkovin v les.

SUMMARY

Although copper-amine preservatives have been utilized for approximately two decades, complete mechanisms of fixation have not been resolved do date. The loss of amines due to volatilization of amines and the precipitation of insoluble copper salts was for many years thought to be the principal fixation mechanism, similar as in copper-ammoniacal preservatives. Whilst this may be an important fixation mechanism for copper-ammoniacal based preservatives, it cannot be the mechanism for copper-amine complexes as the amines have higher boiling points. Wood is a weakly acidic substrate, in which functional groups, such as carboxylate groups and phenolic groups, are active sites for interactions with copper. Two types of reaction mechanisms for copper-ethanolamine fixation are proposed. In a ligand exchange reaction mechanism, copper-ethanolamine complexes exchange ligands with wood and release one or two amine molecules. In the second possible reaction mechanism, noncharged species of copper-ethanolamine complexes are transformed into charged species during the process of impregnation. Functional groups (carboxyl and phenolic groups) can react with the charged species to form a stable wood-copper-ethanolamine complex.

The topic of this research was to elucidate influence of time, concentration, wood species and temperature on adsorption of copper-ethanolamine wood preservatives in wood. In

order to elucidate these issues, Norway spruce and beech wood particles were impregnated with the commercial preservative Silvanolin (Silvaprodukt). After certain period, impregnated specimens were leached with 500 mL of distilled water. Owen dried particles were pressed into tablets. Copper concentration in wood was determined with XRF (TwinX, Oxford instruments).

The results showed that adsorption of copper from copper-ethanolamine based wood preservatives in wood is a relatively fast process. During the initial six hours of impregnation, between 60 and 80% of copper is adsorbed. This process is faster in beech wood compared to spruce wood. Besides wood species, adsorption is faster and more prominent at elevated temperatures as well. Furthermore, from aqueous solutions of higher concentrations, more copper was adsorbed than from parallel ones with lower concentration of ingredients in solution.

ZAHVALA ACKNOWLEDGEMENTS

Raziskavo je omogočila Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije s sofinanciranjem projektov L4-7163-0481 in L4-0820-0481. Za pomoč pri izvedbi raziskave se zahvaljujem tudi Romanu Mavriju.

VIRI REFERENCES

- ALBERT, L. / NEMETH, I. / HALASZ, G. / KOLOSZAR, J. / VARGA, S.Z. / TAKACS, L., 1999. Radial variation of pH and buffer capacity in the red-heartwooded beech (*Fagus sylvatica* L.) wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57: 75-76.
- Biocidal Products Directive, 98/8/EC. 1998. Official Journal of the European Communities, L 123, s. 1-63.
- CLAUS, I. / KORDSACHIA, O. / SCHRÖDER, N. / KARSTENS, T. 2004. Monoethanolamine (MEA) pulping of beech and spruce wood for production of dissolving pulp. *Holzforschung* 58: 573-580.
- ENGLLOT, C., 2006. Treated wood – Managing the risk. V: TOWNSEND, T.G. (ur.), SOLO-GABRIELE, H.M. (ur.). Environmental impacts of treated wood. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis, 305-322.
- FENGEL, D. / WEGENER, G. 1989. Wood; Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Berlin, New York, Walter de Gruyter, 58-258.
- HUGHES, A.S. 1999. Studies on the fixation mechanisms, distribution and biological performance of copper based timber preservatives. Ph. D. thesis, London, Imperial College of Science, Technology and Medicine, 313.
- HUMAR, M. / BUČAR, B. / ZUPANČIČ, M. / ŽLINDRA, D. / POHLEVEN, F., 2007. Mehanske spremembe Influence of ethanolamine on lignin depolymerization and copper leaching from treated Norway spruce and beech wood. The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 07- 30423 1-11.
- HUMAR, M. / POHLEVEN, F., 2006. Solution for wood preservation : No. WO 2006/031207 A1. Geneva: World intellectual property organization

- HUMAR, M. / ŽLINDRA, D. / POHLEVEN, F., 2007. Fixation of copper-ethanolamine wood preservatives to Norway spruce sawdust. *Acta chim. slov.* 54, 1: 154-159.
- HUMAR, M., 2006. Izpiranje baker-etanolaminskih pripravkov iz lesa. *Zb. gozd. lesar.*, 2006 80: 111-118.
- MAZELA, B. / POLUS-RATAJCZAK, I. / HOFFMANN, S.K. / GOSLAR, J., 2005. Copper monoethanolamine complexes with quaternary ammonium compounds in wood preservation. Biological testing and EPR study. *Wood Research* 50, 2: 1-17.
- RICHARDSON, B.A., 1993. *Wood Preservation*. Second edition. E & FN Spon, London, 226 s.
- TASCIOGLU, P. / COOPER, P. / UNG, T., 2005. Rate and extent of adsorption of ACQ preservative components in wood. *Holzforschung* 59: 574-580.
- UNG, Y.T. / COOPER, P.A., 2005. Copper stabilization in ACQ-D treated wood: retention, temperature and species effects. *Holz Roh- Werkstoff* 63, 186-191.
- THOMAS, R.J. / KRINGSTAD, K.P., 1971. *Holzforschung*, 25: 143-152.
- THOMASON, S.M. / PASEK, E.A., 1997. Amine copper reaction with wood components: acidity versus copper adsorption. *The International Research Group on Wood Preservation: IRG-WP 97-30161*, 14 s.
- WALKER, J.C.F. / BUTTERFIELD, B.G. / HARRIS, J.M. / LANGRISH, T.A.G. / UPRICHARD, J.M., 1993. *Primary wood processing: principles and practice*, London, Chapman & Hall, 121-151.
- ZHANG, J. / KAMDEM, D.P., 2000. Interactions of copper-amine with southern pine: retention and migration. *Wood and Fiber Science*, 32: 332-339.