



BARVILA ZA LES IZ TUJERODNIH INVAZIVNIH RASTLIN

WOOD DYES FROM INVASIVE ALIEN PLANTS

Monika Horvat¹, Jernej Iskra^{1*}, Matjaž Pavlič², Jure Žigon², Maks Merela^{2*}

UDK 630*829.1:667.74:581.96

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 12. 11. 2020

Sprejeto / Accepted: 4. 12. 2020

Abstract / Izvleček

Izvleček: Cilj raziskave je bil pripraviti različne tipe premazov na osnovi naravnih barvil, pridobljenih iz invazivnih tujerodnih rastlin ter iz ostankov proizvodnje papirja. Kot vir barvil smo uporabili ekstrakte iz octovca, japonskega dresnika, žlezave nedotike ter kanadske in orjaške zlate rozge. Podlaga za premaze sta bila les velikega pajesena in les navadnega divjega kostanja. Premaze smo opazovali vizualno, hidrofobnost premazanih površin pa ugotavljali z metodo merjenja stičnih kotov kapljic vode. Poleg prozornih in rjavo obarvanih premazov smo dosegli tudi intenzivna obarvanja, od rdeče, rumene, zelene, rjave do vijolične barve. S kombinacijo različnih komponent so se spreminjale hidrofobne lastnosti premazanih površin. Uspelo nam je pridobiti premaz z izrazito hidrofobnostjo, in sicer iz kombinacije ekstrakta iz cvetov orjaške zlate rozge in 3-(trietoksisilil)propil izocianata.

V okviru raziskave je bil razvit postopek za pripravo barvnih ter transparentnih hidrofobnih premazov. S prisotnimi različnimi silanskimi molekulami in z aplikacijo premazov na površine lesov smo tako spremenili njihov izgled in izboljšali njihovo hidrofobnost.

Ključne besede: Invazivne tujerodne rastline, naravna barvila, japonski dresnik, octovec, žlezava nedotika, kanadska zlata rozga, orjaška zlata rozga

Abstract: The aim of the study was to produce different types of coatings based on natural dyes obtained from invasive alien plant species and residues after paper production. As a source of dye we used extracts of *Rhus typhina*, Japanese knotweed, Himalayan balsam and Canadian and giant goldenrod. The substrates for the application of the coating were the wood of the tree of heaven and the wood of the horse chestnut. The coatings were observed visually, and the hydrophobicity of the coated surfaces was determined by measuring the contact angles of water droplets. In addition to the transparent and brown coloured coatings, we also achieved intense red, yellow, green, and brown and purple colourings. With a combination of different components, the hydrophobic properties of the coated surfaces varied. By combining an extract of giant goldenrod flowers and 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate, we succeeded in producing a coating with pronounced hydrophobicity.

A process for the production of coloured and transparent hydrophobic coatings was developed in this research. Through the presence of various silane-containing molecules and the application of the coating to wooden surfaces, we changed their appearance and improved their hydrophobicity.

Keywords: Invasive alien plants, natural dyes, Japanese knotweed, staghorn sumac, Himalayan balsam, Canadian goldenrod, giant goldenrod

1 UVOD

1 INTRODUCTION

V današnjem času se vse več pozornosti usmerja k pridobivanju materialov, spojin in uporabnih kemikalij iz naravnih virov. Pri izkoriščanju naravnih virov je potrebno upoštevati, da pri njihovem izrab-

ljanju ne uporabljamo surovin, ki lahko predstavljajo vir hrane. Z izkoriščanjem surovin ne smemo negativno vplivati na ekosisteme. Prav tako moramo ravnati trajnostno in zagotavljati, da izkoriščen material stalno zagotavlja potreben vir rastlinske biomase v naravi. Invazivne tujerodne rastline (ITR) so rastline, ki so vnesene na določeno območje, kjer prej niso uspevale. Vnesene so lahko s človekovim posrednim ali neposrednim vplivom. S svojim razraščanjem in razmnoževanjem povzročajo gospodarsko škodo, so škodljive za zdravje ljudi, prav tako pa povzročajo škodo v naravi. Znano je, da ogrožajo habitate, so vzrok

¹ Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, SLO

* e-mail: jernej.iskra@fkk.uni-lj.si

² Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, SLO

* e-mail: maks.merela@bf.uni-lj.si

za upad biodiverzitete in tudi za rušenje ravnovesij v ekosistemih (Kumar Rai & Singh, 2020). ITR vedno večji problem postajajo tudi v Sloveniji in jih je zato na določenih območjih potrebno načrtno odstranjevati (Strgulc-Krajšek et al., 2016). Kot takšne predstavljajo dober vir biomase z uporabno vrednostjo. S to tematiko se srečujejo raziskovalci na projektu APPLAUSE (<https://www.ljubljana.si/sl/moja-ljubljana/applause/>). V okviru naše raziskave smo se osredotočili na naslednje tujerodne in invazivne rastline: octovec (*Rhus typhina* L.) / ang. staghorn sumac, japonski dresnik (*Fallopia japonica* (Houtt.) Ronse Decr.) / angl. japanese knotweed, žlezava nedotika (*Impatiens glandulifera* Royle.) / angl. Himalayan balsam, kanadska zlata rozga (*Solidago canadensis* L.) / angl. Canadian goldenrod ter orjaška zlata rozga (*Solidago gigantea* L.) / angl. Giant goldenrod.

Biomaso v splošnem sestavljajo celuloza, hemiceluloza, lignin ter sekundarni metaboliti, kot so jedrovinske snovi, ekstraktivi, čreslovine, tanini itd. Delež posameznih podenot je odvisen tako od rastlinskega materiala kot tudi od rastlinske vrste. S procesom delignifikacije se iz biomase pridobijo celulozna vlakna, ki so uporabna za proizvodnjo papirja. Tekom delignifikacije pa, kot odpadni material, nastaja tudi ligninska lužnica. Le-ta je sestavljena v večini iz lignina in sladkorjev. Lignin je makromolekula, ki predstavlja edini trajnostni vir aromатов v naravi, sladkorji pa se lahko uporabijo za mikrobiološko pretvorbo do polihidroksialkanoatov (PHA) (Bugnicourt et al., 2014; Klapiszewski et al., 2018). Sekundarni metaboliti so prav tako pomemben del biomase, ki med drugim predstavljajo vir različnih strukturnih tipov naravnih barvil. V zadnjem času vse bolj narašča zanimanje za uporabo naravnih produktov. Mednje spadajo tudi naravna barvila,

ki so vse bolj zaželena, saj so okolju prijazna, biorazgradljiva in enostavna za uporabo. Rastlinska barvila so enostavno dostopna iz različnih delov biomase. Uporabna so v številnih panogah, kot so barvanje tekstilnega materiala ter v prehrambni, farmacevtski in kozmetični industriji (Nambela et al., 2020; Yusuf et al., 2017).

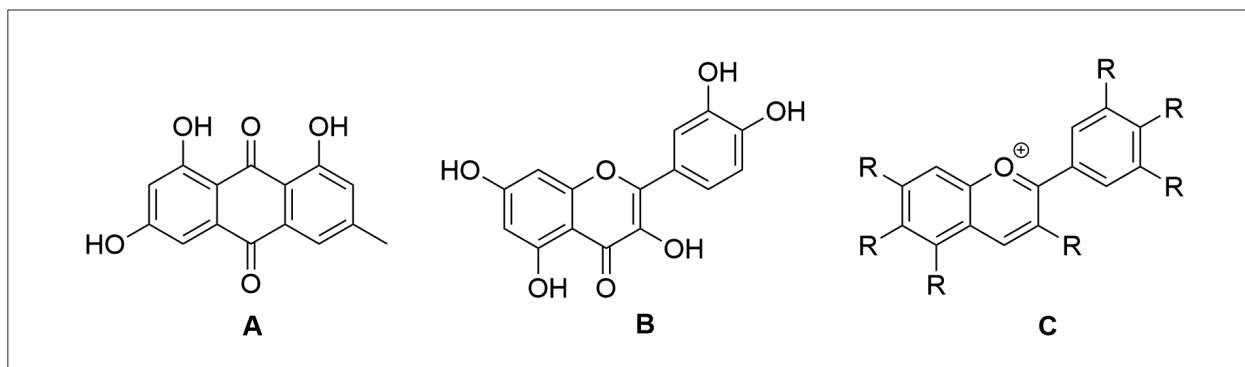
Japonski dresnik predstavlja bogat vir antrakinonskega derivata emodina, ki je biološko aktivna spojina ter naravno rumeno barvilo (Bechtold, 2009). Za antrakinone je značilno, da so v osnovni obliki obarvani rumeno, s kemijsko modifikacijo pa lahko vplivamo na njihovo obarvanost ter na kemijske in fizikalne lastnosti (Gordon & Gregory, 1987). Cvetovi domorodne zlate rozge vsebujejo rumeno flavonoidno barvilo kvercetin, ki je biološko pomembna spojina (Toiu et al., 2019). S kemijsko modifikacijo njegove strukture lahko načrtno vplivamo na njegove lastnosti in obarvanost (Castañeda-Ovando et al., 2009; Flamini et al., 2013). Barvilo v temno rdečih plodovih octovca je antocianskega tipa (Wang & Zhu, 2017; Wu et al., 2013). Manj pa je znanega o vsebnosti flavonoidov v cvetovih žlezave nedotike. V cvetovih iz rodu *Impatiens* je pestra mešanica flavonoidov, antocianinov, kumarinov in kinonov, ki obarvajo cvetne liste vijolično (Vieira et al., 2016).

Modifikacija površin naravnih materialov, kot je na primer les, je zaželena z vidika zaščite materiala pred zunanjimi vplivi, z vidika spreminjanja izgleda, izboljšanja njihovih lastnosti ter tudi zaradi možnosti dodatnega vnosa novih funkcionalnosti. Za dodatke, ki tvorijo premaze silanskega tipa, je značilno, da se lahko dobro vežejo na različne materiale. Naknadna vezava naravnih barvil iz invazivnih tujerodnih rastlin na les predstavlja novo področje njihove uporabe. Organo-silanski dodatki so zanimivi



Slika 1. Invazivne tujerodne rastline (od leve proti desni: octovec, japonski dresnik, žlezava nedotika, kanadska zlata rozga, orjaška zlata rozga) (Strgulc-Krajšek et al., 2016).

Figure 1. Invasive alien plants (left to right: staghorn sumac, Japanese knotweed, Himalayan balsam, Canadian goldenrod and giant goldenrod).



Slika 2. Struktura emodina (A, japonski dresnik), kvercetina (B, zlata rozga) in antocijanina (C, octovec).
 Figure 2. Structure of emodine (A, Japanese knotweed), quercetin (B, Canadian goldenrod,) and anthocyanin (C, staghorn sumac).

zaradi možnosti izboljšanja lastnosti premazom ter možnosti vključitve dodatnih funkcionalnosti, kot je na primer hidrofobnost. Organo-silanski premazi omogočajo naknadno vezavo ekstraktivov, lignina ter tudi polihidroksialkanoatov, ki se lahko pridobijo z mikrobiološko pretvorbo sladkorjev, ki so (tako kot lignin), odpadek pri proizvodnji papirja. Njihove lastnosti omogočajo pripravo kakovostnih premazov za zaščito pred mikroorganizmi, vlago ter tudi korozijo (Carlos de Haro et al., 2019; Khan et al., 2019).

V okviru projekta APPLAUSE, »Od škodljivih do uporabnih tujerodnih rastlin z aktivnim vključevanjem prebivalcev«, ki ga financira Evropska skupnost preko programa Urban Innovative Actions, se ukvarjamo s pretvorbo invazivnih tujerodnih rastlin v koristne namene. Na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo smo se pri študiji osredotočili na naravna barvila iz octovca, japonskega dresnika, žlezave nedotike ter kanadske in orjaške zlate rozge ter na ostanke, ki nastanejo pri proizvodnji papirja (lignin in PHA). Naravna barvila, lignin in PHA smo skušali inkorporirati v prevleke silanskega tipa. Osredotočili smo se na pripravo barvnih premazov, ki imajo dodatne funkcionalnosti kot sta antimikrobna in hidrofobna. Za nanos pripravljenih premazov smo izbrali les ene difuzne in les ene venčasto porozne tujerodne lesne vrste.

2 MATERIALI IN METODE

2 MATERIALS AND METHODS

Za podlage nanosa premazov smo na Oddelku za lesarstvo Biotehniške fakultete pripravili les dveh tujerodnih vrst, in sicer les velikega pajesena (*Ai-*

lanthus altissima (Mill.) Swingle) in les navadnega divjega kostanja (*Aesculus hippocastanum* L.). Kot vir barvil smo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo uporabili ekstrakte iz plodov octovca, korenin in listov japonskega dresnika, cvetov žlezave nedotike ter plodov orjaške in kanadske zlate rozge. Vzorce plodov, listov in korenin (nabranih na območju Mestne občine Ljubljana) sta nam dobavila partnerja projekta APPLAUSE (podjetji Tisa d.o.o. in JP VOKASNAGA d.o.o.). Vsi pridobljeni vzorci predstavljajo odpadni vir biomase, ki so jo pridobili pri urejanju zelenih površin. Korenike japonskega dresnika smo predhodno zmleli v frakcije nivoja velikosti 1 mm, liste smo posušili, plodove rastlin pa ločili od stebel ter jih uporabili sveže. Kemikalije (lignin, ϵ -kaprolakton, TEPI (3-(trietoksisilil)propil izocianat), TMOS (trimetoksi(oktadecil)silan), HCl (klorovodikovo kislino) in THF (tetrahidrofuran) smo pridobili od podjetij Sigma Aldrich in Fluorochem.

2.1 IZOLACIJA BARVIL

2.1 ISOLATION OF DYES

Zmlete korenike japonskega dresnika smo 24 h mešali na magnetnem mešalu pri sobni temperaturi v diklorometanu. Po pretečenem času smo korenike filtrirali, topilo pa uparili na rotavaporju pod znižanim tlakom ter tako pridobili intenzivno rumeno barvilo. Posušene liste japonskega dresnika smo pri sobni temperaturi 24 h mešali v etanolu ter jih zatem filtrirali. Tekoči preostanek smo skoncentrirali pod znižanim tlakom na rotavaporju ter izolirali zeleno barvilo. Plodove octovca in cvetove žlezave nedotike smo naprej ločili od stebel, nato pa jih čez noč pri sobni temperaturi ekstrahirali v etanolu z

dodatkom HCl. Po 24 h smo plodove filtrirali, preostanek pa skoncentrirali pri znižanem tlaku. V primeru octovca smo pridobili intenzivno rdeče naravno barvilo, v primeru žlezave nedotike pa vijolično. Tako cvetove kanadske kot orjaške zlate rozge smo ekstrahirali v acetonu pri sobni temperaturi. Po 24 h smo plodove odstranili ter preostanek posušili pod znižanim tlakom, s čimer smo pridobili svetlo rumeno barvilo. Barvili kanadske in orjaške zlate rozge sta bili na videz podobni.

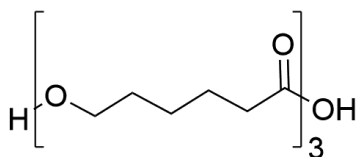
2.2 PRIPRAVA BARVNIH PREMAZOV ZA LES

2.2 PREPARATION OF COATINGS FOR WOOD

Pripravili smo šest različnih tipov premazov silanskega tipa na osnovi barvil, PHA in lignina.

Sinteza PHA:

PHA smo pripravili iz komercialno dostopnega ϵ -kaprolaktona. ϵ -kaprolaktonu (1 mmol) v THF (1 mL) smo dodali HCl (100 μ L) in mešali 24 h pri sobni temperaturi. Tako pripravljeno raztopino smo v nadaljevanju uporabili za pripravo premazov. Spodnja shema 1 prikazuje strukturo pripravljene PHA.



Shema 1. Struktura PHA
Scheme 1. Structure of PHA.

Sinteza premazov:

- 1. Tip B:** 20 mg barvila in 0,1 mmol TEPI smo raztopili v 1 mL THF ter mešali 24 h pri sobni temperaturi.
- 2. Tip B-PHA:** 20 mg barvila in 0,1 mmol TEPI smo raztopili v 1 mL THF ter mešali 24 h pri sobni temperaturi. Raztopino barvila in predhodno pripravljeno raztopino PHA smo združili ter mešali čez noč pri sobni temperaturi.
- 3. Tip B-lig:** 20 mg barvila in 0,1 mmol TEPI smo raztopili v 1 mL THF ter mešali 24 h pri sobni temperaturi. Po pretečenem času smo dodali 30 mg lignina, HCl (0,1 mmol) ter TMOS (0,1 mmol). Reakcijsko zmes smo mešali 24 h.
- 4. Tip B-PHA-lig:** 20 mg barvila in 0,1 mmol TEPI smo raztopili v 1 mL THF ter mešali 24 h pri sobni temperaturi. Raztopini barvila in PHA smo združili, dodali 30 mg lignina, HCl (0,1

mmol) ter TMOS (0,1 mmol). Končen premaz smo pridobili s 24-urnim mešanjem reakcijske zmesi pri sobni temperaturi.

2.3 PRIPRAVA LESENIH PODLAG

2.3 PREPARATION OF THE WOODEN SUBSTRATES

Pri izbiri podlag je bilo osnovno vodilo uporabiti les tujerodne vrste in hkrati izbrati eno vrsto z velikimi venčasto razporejenimi porami ter vrsto z manjšimi difuzno razporejenimi porami. Veliki pajesen ima izmed obravnavanih vrst največje pore in spada v skupino venčasto poroznih vrst z grobo teksturo, navadni divji kostanj pa predstavlja difuzno porozno vrsto in z majhnimi porami spada v skupino lesov s fino teksturo (Torelli, 1998). Drevesa so bila posekana v okviru aktivnosti projekta APPLAUSE. Primarno razžagovanje sveže posekanih hlodov je bilo izvedeno na manjši zasebni žagi (Kumše, Ig). Les je bil prepeljan na skladišče JP VOKASNAGA, kjer se je sušil na prostem od decembra 2019 do marca 2020. Tehnično sušenje lesa je potekalo v sušilnici Oddelka za lesarstvo na končno vlažnost lesa 8 %. Sušilne karakteristike so podrobno opisane v prispevku Plavčaka in sodelavcev (Plavčak et al., 2019). Vzorci lesa za nanos premazov so bili pripravljene v mizarski delavnici Oddelka za lesarstvo Biotehniške fakultete. Na miznem krožnem žagalnem stroju smo razžagali deske na končne dimenzije, površina lesa je bila finalno obdelana na debelinskem skobeljnem stroju ter pobrušena z vibracijskim brusilnikom s papirji granulacij 120, 160, 180 in 220 (slika 3).

2.4 NANOS PREMAZOV NA POVRŠINO LESOV

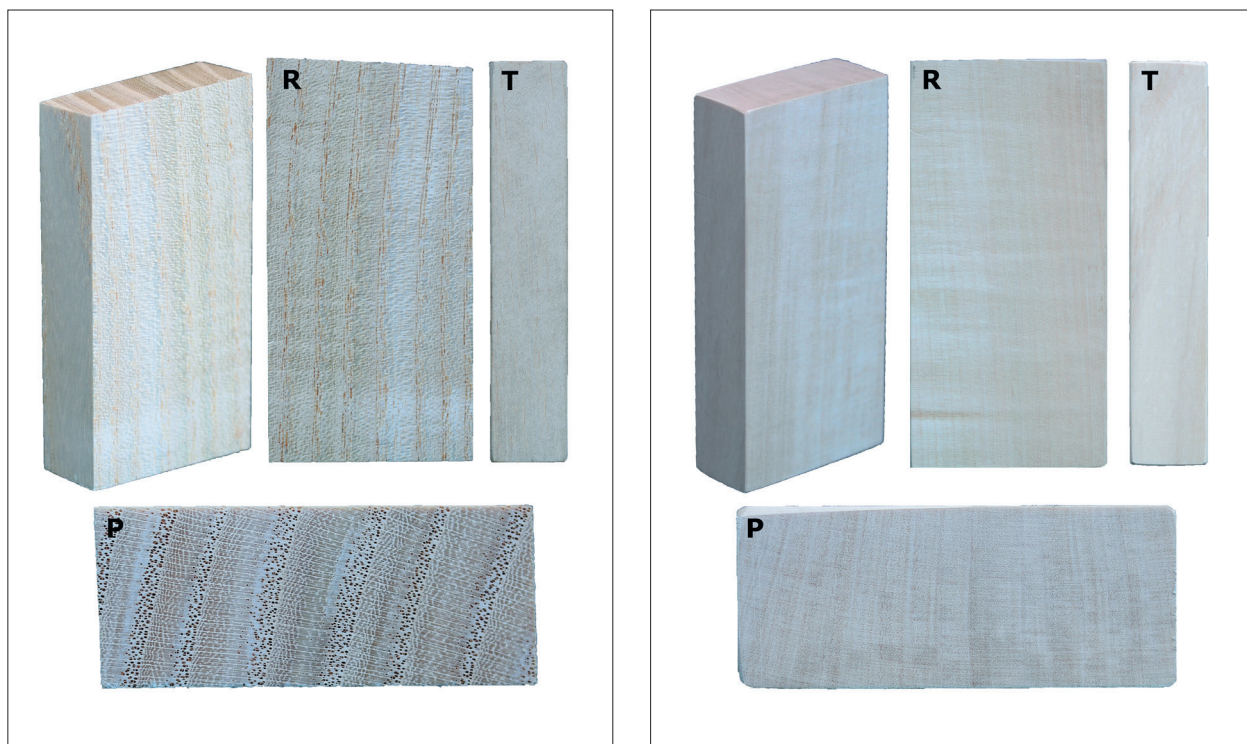
2.4 APPLICATION OF COATINGS ON THE WOOD SURFACES

Les velikega pajesena in navadnega divjega kostanja smo pobarvali s premazi tipa B, B-PHA, B-lig ter B-PHA-lig brez vsebnosti barvila ter v prisotnosti vseh šestih naravnih barvil. Premaze smo na les nanесли s čopičem ter jih pri sobni temperaturi na zraku sušili 48 h (slika 4).

2.5 ANALIZA PREMAZANIH POVRŠIN

2.5 ANALYSIS OF COATED SURFACES

Posušene premaze smo opazovali ter po barvi in intenziteti odtenkov ocenjevali vizualno, hidrofobnost premazanih površin pa smo določali na optičnem tenziometru - Attension theta lite (Biolin scientific, Espoo, Finska) na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo.



Slika 3. Izgled površin lesa velikega pajesena (slika levo) in navadnega divjega kostanja (slika desno). (P – prečni prerez, R – radialni prerez, T – tangencialni prerez).

Figure 3. Appearance of the wood surfaces of Chinese sumac (left figure) and horse chestnut (right figure). (P – cross section, R – radial section and T – tangential section).



Slika 4. Vzorci lesa navadnega divjega kostanja (zgornja polovica vzorcev) in velikega pajesena (spodnja polovica vzorcev), ki so premazani z različnimi barvili iz invazivnih tujerodnih vrst.

Figure 4. Wood samples of horse chestnut (upper half of the samples) and Chinese sumac (bottom half of the samples) coated with various dyes from invasive alien species.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA 3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 BARVNI PREMАЗI 3.1 COLOURED COATINGS

Premazi tipov B, B-PHA, B-lig in B-PHA-lig brez prisotnosti barvila ter s prisotnostjo barvil iz ITR na lesu velikega pajesena so prikazani na sliki 5. Po-

vršine lesa, premazane s silanskimi premazi brez prisotnosti barvila, imajo barvo naravnega lesa, le v primeru premaza B-lig in premaza B-PHA-lig je odtenek barve lesa nekoliko temnejši. Temnejši odtenek pripisujemo prisotnosti lignina, ki je temno rjav. Premazi, ki smo jim dodali naravna barvila, dajejo površinam lesa intenzivno obarvanje, od






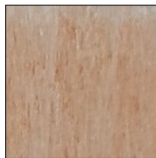







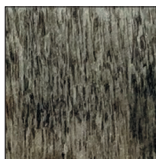
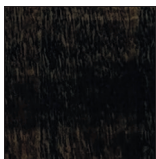

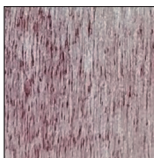
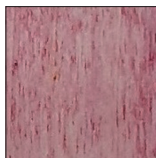

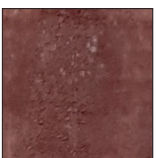


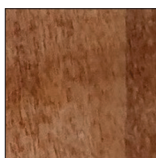
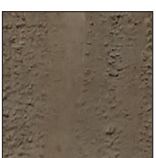




	B	B-PHA	B-lig	B-PHA-lig
Brez barvila / No dye				
octovec (plodovi) / staghorn sumac (fruits)				
japonski dresnik (korenike) / Japanese knotweed (rhizome)				
japonski dresnik (listi) / Japanese knotweed (leaves)				
žlezava nedotika (cvetovi) / Himalayan balsam (flowers)				
orjaška zlata rozga (cvetovi) / giant goldenrod (flowers)				
Kanadska zlata rozga (cvetovi) / Canadian goldenrod (flowers)				

Slika 5. Barvni premazi iz invazivnih tujerodnih vrst na lesu velikega pajesena. Prikazane površine lesa so dimenzij 2×2 cm.

Figure 5. Coloured coatings from invasive alien species on Chinese sumac wood. The wood surfaces dimensions shown are 2×2 cm.

rdeče, rumene, zelene, rjave do vijolične. Barvilo octovca je temno rdeče barve, kot lahko vidimo v primeru premaza tipa B. Ob prisotnosti PHA-jev in lignina v premazu nanos izgubi rdečo barvo, zato so ti premazi kljub prisotnemu barvilu octovca rjavi. Intenzivno rumene premaze smo pripravili na osnovi barvila iz korenin japonskega dresnika. Vsi

tipi premazov dajo površinam lesov intenzivno rumeno obarvanje. Zeleno barvilo, pridobljeno iz listov japonskega dresnika, omogoča pripravo zelenih premazov. Naravno barvilo iz žlezave nedotike je intenzivno vijolične barve. Z njegovim dodatkom smo pripravili vijolične premaze, ki se dobro vežejo na les velikega pajesena. Premazi iz plodov kanadske

	B	B-PHA	B-lig	B-PHA-lig
Brez barvila / No dye				
octovec (plodovi) / staghorn sumac (fruits)				
japonski dresnik (korenike) / Japanese knotweed (rhizome)				
japonski dresnik (listi) / Japanese knotweed (leaves)				
žlezava nedotika (cvetovi) / Himalayan balsam (flowers)				
orjaška zlata rozga (cvetovi) / giant goldenrod (flowers)				
Kanadska zlata rozga (cvetovi) / Canadian goldenrod (flowers)				

Slika 6. Barvni premazi iz invazivnih tujerodnih vrst na lesu navadnega divjega kostanja. Prikazane površine lesa so dimenzij 2×2 cm.

Figure 6. Coloured coatings from invasive alien species on horse chestnut. The wood surfaces dimensions shown are 2×2 cm.

in orjaške zlate rozge pa prispevajo k svetlo rume-no/zelenemu obarvanju lesa. Kot lahko vidimo iz rezultatov, sta barva in intenziteta odvisni od same sestave premazov (sliki 5 in 6). Vpliv na barvo ima tako prisotnost lignina kot tudi PHA. S kombinacijo različnih substratov lahko pripravimo premaze silanskega tipa različnih barv.

Izgled površin površinsko obdelanih lesov je poleg odtenkov barvil odvisen tudi od vrste podlage, na katero so bili premazi naneseni. Razlike v večji poroznosti lesa velikega pajesena in manjše poroznosti lesa navadnega divjega kostanja so vplivale na vezavo barvil v strukturo lesov. V primeru lesa velikega pajesena so barvila temneje obarvala odprte pore večjih premerov kot pa ostalo lesno tkivo na površini lesa (slika 5). V primeru lesa navadnega divjega kostanja pa so barvila les obarvala bolj enakomerno, intenzivno temnejše obarvanje por oz. trahej pa je zaradi njihovih manjših premerov manj izrazito (slika 6).

Vsa barvila se na les vežejo odlično, sušenje poteka pri sobni temperaturi in ne zahteva povišanih temperatur. Tako pripravljene premazi so odporni na spiranje v različnih topilih, kot sta na primer voda in etanol.

Slika 6 prikazuje izgled površin lesa navadnega divjega kostanja po nanosu premazov tipa B, B-PHA, B-lig in B-PHA-lig brez barvila ter po nanosu premazov z dodanimi barvili. Barvni premazi silanskega tipa dajejo podobno obarvanje ne glede

na uporabljen les – veliki pajesen ali navadni divjji kostanj. Les navadnega divjega kostanja je v osnovi nekoliko svetlejši, zato je sama intenziteta barv v primeru premazov na lesu divjega kostanja večja. Pobarvana površina ima v primerjavi z velikim pajesenom tudi bolj enoten oz. homogen videz, kar je posledica fine teksture navadnega divjega kostanja, saj les ne vsebuje velikih por. Tudi v površine lesa divjega kostanja se barvila intenzivno absorbirajo.

3.2 STIČNI KOT KAPLJICE VODE NA PREMAZANIH POVRŠINAH LESA

3.2 WATER DROPLET CONTACT ANGLES ON COATED WOOD SURFACES

Hidrofobne lastnosti premazanih lesov so bile primerjane na podlagi izmerjenih stičnih kotov kapljic vode, nanesenih na površine vzorcev. Meritve stičnih kotov so bile izmerjene po 10 s od nanosa kapljice na površino lesenih vzorcev, da se je kapljica vode uravnotežila ter ustalila. Iz rezultatov, prikazanih v preglednici 1, lahko vidimo, da sestava premazov silanskega tipa močno vpliva na velikost stičnega kota kapljice vode, tako na lesu velikega pajesena kot tudi na lesu navadnega divjega kostanja. Stični kot vode na lesu velikega pajesena, ki ni bil premazan z nobenim premazom, je znašal $43,0^\circ (\pm 1,6^\circ)$. Vsi premazi, ki smo jih pripravili na osnovi silanov, naravnih barvil, PHA in lignina, so povečali vodoodbojnost lesa. Premazi tipa B (TEPI in barvilo) na osnovi naravnih barvil (razen v prime-

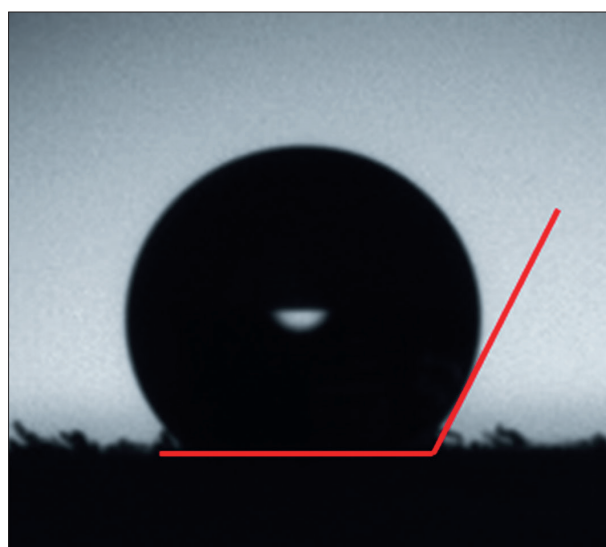
Preglednica 1. Stični koti kapljic vode na lesu velikega pajesena, premazanim z različnimi premazi.

Table 1. Water droplet contact angles on Chinese sumac wood coated with different coatings.

	B	B-PHA	B-lig	B-PHA-lig
Brez barvila / no dye	$43,0^\circ \pm 1,6^\circ$	$65,9^\circ \pm 2,2^\circ$	$109,6^\circ \pm 0,6^\circ$	$109,9^\circ \pm 1,8^\circ$
Octovec (plodovi) / staghorn sumac (fruits)	$84,8^\circ \pm 0,5^\circ$	$62,8^\circ \pm 2,5^\circ$	$96,0^\circ \pm 1,1^\circ$	$95,8^\circ \pm 2,5^\circ$
japonski dresnik (korenike) / Japanese knotweed (rhizome)	$124,4^\circ \pm 0,1^\circ$	$69,7^\circ \pm 2,4^\circ$	$91,7^\circ \pm 0,3^\circ$	$118,2^\circ \pm 1,6^\circ$
japonski dresnik (listi) / Japanese knotweed (leaves)	$100,0^\circ \pm 0,2^\circ$	$87,3^\circ \pm 2,0^\circ$	$108,7^\circ \pm 0,2^\circ$	$124,2^\circ \pm 0,1^\circ$
žlezava nedotika (plodovi) / Himalayan balsam (fruits)	$92,1^\circ \pm 2,1^\circ$	$79,5^\circ \pm 2,4^\circ$	$96,5^\circ \pm 1,3^\circ$	$106,4^\circ \pm 1,5^\circ$
orjaška zlata rozga (plodovi) / giant goldenrod (fruits)	$139,3^\circ \pm 0,4^\circ$	$36,4^\circ \pm 2,4^\circ$	$93,0^\circ \pm 0,1^\circ$	$103,8^\circ \pm 1,0^\circ$
kanadska zlata rozga (plodovi) / Canadian goldenrod (fruits)	$117,5^\circ \pm 0,2^\circ$	$75,9^\circ \pm 2,3^\circ$	$98,8^\circ \pm 0,9^\circ$	$126,4^\circ \pm 1,1^\circ$

ru octovca) so povečali vodoodbojnost premaza, saj so vsi stični koti znašali več kot 90°. Pri premazih tipa B-PHA (premazi z dodatkom PHA) so bili (tako brez prisotnosti barvila kot tudi z barvili) stični koti nizki (med 36° in 87°). Stični kot kapljice vode je bil v primeru vseh premazov na osnovi lignina večji kot 90°. Najboljše rezultate z vidika hidrofobnosti površin smo dosegli v primeru premaza tipa B z dodatkom barvila iz cvetov orjaške zlate rozge, kjer je bil stični kot 139,3° (preglednica 1).

Podobne rezultate stičnih kotov vode smo zasledili tudi pri premazih na lesu navadnega divjega kostanja. Rezultati so zbrani v preglednici 2. Stični kot kapljice vode na nepobarvanem lesu je znašal 46,4°. Zaščitni sloj, ki je bil pripravljen iz premaza B (TEPI in barvilo), je tudi v tem primeru s kombinacijo naravnih barvil iz korenin japonskega dresnika, listov japonskega dresnika, žlezave nedotike ter kanadske in orjaške zlate rozge naredil površine bolj hidrofobne. Stični koti kapljice vode so tudi v tem primeru v prisotnosti lignina, ne glede na dodatek ostalih komponent večji kot 90°. Stični koti vode na vzorcih, premazanih s premazom B-PHA, so bili tudi opazno nižji v primerjavi s stičnimi koti vode na vzorcih, premazanih z ostalimi premazi. V primeru lesa navadnega divjega kostanja smo največji stični kot vode dobili, ko smo pripravili premaz v kombinaciji barvila iz plodov orjaške zlate rozge in silana TEPI. Stični kot kapljice vode je znašal v tem primeru kar 150,0° (slika 7).



Slika 7. Stični kot vode na lesu navadnega divjega kostanja, premazanem s premazom B s prisotnostjo barvila iz plodov orjaške zlate rozge.

Figure 7. Contact angle of water on the wood of the horse chestnut coated with coating B with the presence of dye from the fruits of the giant goldenrod.

4 SKLEPI

4 CONCLUSION

S kombinacijo naravnih barvil ter substratov smo uspešno pripravili premaze silanskega tipa različnih barv, ki dajejo površinam intenzivna obarvanja, od rdečega, rumenega, zelenega, rjavega do vijoličnega. Na obarvanje pomembno vpliva

Preglednica 2. Stični koti kapljic na lesu navadnega divjega kostanja, premazanem z različnimi premazi.

Table 2. Water droplet contact angles on horse chestnut coated with different coatings.

	B	B-PHA	B-lig	B-PHA-lig
Brez barvila / no dye	46,4° ± 0,9°	25,0° ± 0,5°	119,4° ± 0,1°	125,1° ± 3,1°
Octovec (plodovi) / staghorn sumac (fruits)	77,8° ± 0,9°	56,9° ± 2,6°	105,4° ± 0,6°	113,8° ± 3,2°
japonski dresnik (korenike) / Japanese knotweed (rhizome)	117,7° ± 0,1°	93,0° ± 0,8°	109,2° ± 0,6°	123,6° ± 0,8°
japonski dresnik (listi) / Japanese knotweed (leaves)	113,6° ± 0,9°	96,2° ± 0,4°	125,9° ± 0,4°	121,0° ± 0,2°
žlezava nedotika (plodovi) / Himalayan balsam (fruits)	102,0° ± 2,2°	87,4° ± 1,7°	106,9° ± 1,0°	125,9° ± 2,1°
orjaška zlata rozga (plodovi) / giant goldenrod (fruits)	150,0° ± 0,4°	48,5° ± 3,1°	104,7° ± 0,5°	100,2° ± 2,4°
kanadska zlata rozga (plodovi) / Canadian goldenrod (fruits)	106,8° ± 0,2°	88,1° ± 3,1°	109,7° ± 0,1°	122,4° ± 1,8°

prisotnost lignina in tudi PHA. Premazi z dodanim ligninom so nekoliko temnejši. Dokazali smo tudi, da na vezavo barvila vplivajo anatomske značilnosti uporabljenih lesov. V primeru lesa velikega pajesena so barvila temneje obarvala odprte pore večjih premerov, v primeru lesa navadnega divjega kostanja pa so barvila les obarvala bolj enakomerno. Vsa barvila se na les vežejo odlično, so odporna na spiranje z etanolom in vodo, sušenje pa zadostuje pri sobni temperaturi.

Tako pripravljene premazi z dodatkom naravnega barvila, lignina in PHA, v kombinaciji s silanskimi prekurzorji so izkazovali tudi zelo izrazite hidrofobne lastnosti. Na lesu pajesena se je kot premaz z najboljšimi hidrofobnimi lastnostmi izkazal premaz tipa B, z dodatkom barvila iz cvetov orjaške zlate rozge (stični kot kapljice vode $139,3^\circ$), na lesu divjega kostanja pa premaz v kombinaciji barvila iz plodov orjaške zlate rozge in 3-(trietoksisilil)propil izocianata. Stični kot vodne kapljice je v tem primeru znašal kar $150,0^\circ$.

5 POVZETEK

5 SUMMARY

The extraction of raw materials from natural resources is a vital project, but ideally the exploitation of the material has no negative impact on the ecosystem, and that the material is not a source of food. Invasive alien plants are a suitable resource which, when propagated, can have negative effects on habitats, the balance of ecosystems, human health and the economy. In the Applause project we focused on the extraction of raw materials from selected invasive alien plants: staghorn sumac, Japanese knotweed, Himalayan balsam, Canadian goldenrod and giant goldenrod. Cellulose fibres can be obtained by delignification plant biomass, with black liquor as a by-product. This consists mainly of aromatic macromolecules of lignin and sugars, which could be a source of polyhydroxyalkanoates (PHA). Secondary metabolites are also a source of natural dyes, which have been in great demand recently as they are environmentally friendly and biodegradable.

The treatment of wooden surfaces with coatings is desirable in terms of protection against external influences and the introduction of additional functionalities. The binding of natural dyes from in-

vasive alien plants to wood represents an untapped field of application. Silane coatings enable the additional binding of dyes, lignin and PHA. The study focused on natural dyes from staghorn sumac, Japanese knotweed, Himalayan balsam, Canadian goldenrod and giant goldenrod and lignin and PHA, which could be extracted from the residues of paper production. At the Faculty of Chemistry and Chemical Technology we prepared extracts from the fruits of staghorn sumac, rhizomes and leaves of Japanese knotweed and flowers of Himalayan balsam, Canadian goldenrod and giant goldenrod, which served as a source of the dyes.

Six different types of silane coatings based on natural dyes, PHA and lignin were produced. For the substrates we prepared wood of two non-native species, namely the tree of heaven (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle), which belongs to a group of ring porous species with a coarse texture, and the horse chestnut (*Aesculus hippocastanum* L.), which is a diffuse porous species with pores of small diameter and belongs to a group of woods with fine texture. We prepared the wood samples in the Department of Wood Science and Technology and sanded them with papers of grits 120, 160, 180 and 220. The wood was painted with coatings of the types B, B-PHA, B-lig and B-PHA-lig without the addition of dyes and in the presence of all six natural dyes. The dried coatings were observed and visually evaluated, while the hydrophobicity of the coated surfaces was compared with the measurement of the contact angles of water droplets.

During our research we found that a combination of natural dyes and substrates can be used to produce silane coatings with different colours. The surfaces of wood coated with silane coatings without the presence of dyes have the colour of natural wood, and coatings with the presence of natural dyes give the surfaces an intense colour that ranges from reddish, yellowish, greenish, and brownish to purple. The presence of lignin and PHA also influences the colour. Coatings with added lignin are slightly darker. Differences in the increased porosity of the tree of heaven wood and the low porosity of the wood of the horse chestnut influenced the binding of the dyes into the wood structure. In the case of wood from the tree of heaven the dyes coloured darker in the open pores with a larger diameter, whereas the horse chestnut wood was

more evenly coloured. All the dyes were found to bind perfectly to the wood, were resistant to rinsing with ethanol and water, and drying at room temperature was sufficient.

The hydrophobic properties of the coated woods were compared on the basis of the contact angles of water droplets applied to the surfaces of the wood samples. On the tree of heaven wood, the coating with the best hydrophobic properties turned out to be a type B coating with the addition of a dye from the flowers of the giant goldenrod (139.3°), while on the horse chestnut wood the best hydrophobic properties were found for a coating with a combination of dye from flowers of the giant goldenrod and silane TEPI., with a water droplet contact angle of 150.0°.

We thus prepared numerous silane coatings based on natural dyes from invasive alien plants. We developed a process for the production of coloured and transparent hydrophobic coatings containing various silane molecules and lignin and PHA. By adding natural dyes, lignin and PHA in combination with the silane-containing precursors, we were able to improve the properties of the wood coatings.

ZAHVALE

ACKNOWLEDGEMENTS

Projekt APPLAUSE sofinancira Evropski sklad za regionalni razvoj preko pobude Urban Innovative Actions (UIA). Avtorji se zahvaljujejo Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS), ki financira programsko skupino Kemija za trajnostni razvoj (P1-0134) in programsko skupino Les in lignocelulozni kompoziti (P4-0015). Avtorji se za tehnično pomoč zahvalujemo Luki Kržetu, dipl. inž. les. ter Jožetu Planinšiču, mag. inž. les.

LITERATURA

REFERENCES

- Bechtold, T. (2009). Natural colorants – quinoid, naphthoquinoid and anthraquinoid dyes. In (pp. 151-182).
- Bugnicourt, E., Cinelli, P., Alvarez, V., & Lazzeri, A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (pha): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. *eXPRESS Polymer Letters*, 8, 791-808. DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.82>
- Carlos de Haro, J., Magagnin, L., Turri, S., & Griffini, G. (2019). Lignin-based anticorrosion coatings for the protection of aluminum surfaces. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(6), 6213-6222. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06568>
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M. d. L., Páez-Hernández, M. E., Rodríguez, J. A., & Galán-Vidal, C. A. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Food Chemistry*, 113(4), 859-871. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.001>
- Flamini, R., Mattivi, F., De Rosso, M., Arapitsas, P., & Bavaresco, L. (2013). Advanced knowledge of three important classes of grape phenolics: Anthocyanins, stilbenes and flavonols. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(10), 19651-19669. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms141019651>
- Gordon, P. F., & Gregory, P. (1987). Anthraquinone dyes. In P. F. Gordon & P. Gregory (Eds.), *Organic chemistry in colour* (pp. 163-199). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Khan, T. A., Lee, J.-H., & Kim, H.-J. (2019). Chapter 9 - lignin-based adhesives and coatings. In H. Ariffin, S. M. Sapuan, & M. A. Hassan (Eds.), *Lignocellulose for future bioeconomy* (pp. 153-206): Elsevier.
- Klapiszewski, Ł., Szalaty, T., & Jesionowski, T. (2018). Depolymerization and activation of lignin: Current state of knowledge and perspectives. In.
- Kumar Rai, P., & Singh, J. S. (2020). Invasive alien plant species: Their impact on environment, ecosystem services and human health. *Ecological Indicators*, 111, 106020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.106020>
- Mansfield, S. D., Kim, H., Lu, F., & Ralph, J. (2012). Whole plant cell wall characterization using solution-state 2d nmr. *Nature Protocols*, 7(9), 1579-1589. DOI: <https://doi.org/10.1038/nprot.2012.064>
- Nambela, L., Haule, L. V., & Mgani, Q. (2020). A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119036. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119036>
- Plavčak, D., Gorišek, Ž., Straže, A., & Merela, M. (2019). Drying characteristics of wood of invasive tree species growing in an urban environment. *Les/Wood*, 68(2). DOI: <https://doi.org/10.26614/les-wood.2019.v68n02a03>
- Strgulc-Krajšek, S., Bačič, M., & Jogan, J. (2016). Invazivne tujerodne rastline v mestni občini Ljubljana: Mestna občina Ljubljana, Mestna uprava, Oddelek za varstvo okolja.
- Toiu, A., Vlase, L., Vodnar, D. C., Gheldiu, A.-M., & Oniga, I. (2019). Solidago graminifolia L. Salisb. (asteraceae) as a valuable source of bioactive polyphenols: Hplc profile, in vitro antioxidant and antimicrobial potential. *Molecules*, 24(14), 2666.
- Torelli, N. (1998). Lesna tekstura.
- Vieira, M. N., Winterhalter, P., & Jerz, G. (2016). Flavonoids from the flowers of *impatiens glandulifera royle* isolated by high performance countercurrent chromatography. *Phytochemical Analysis*, 27(2), 116-125. DOI: <https://doi.org/10.1002/pca.2606>

- Wang, S., & Zhu, F. (2017). Chemical composition and biological activity of staghorn sumac (*Rhus typhina*). *Food Chemistry*, 237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.111>
- Wu, T., McCallum, J. L., Wang, S. N., Liu, R. H., Zhu, H. H., & Tsao, R. (2013). Evaluation of antioxidant activities and chemical characterisation of staghorn sumac fruit (*Rhus hirta* l.). *Food Chemistry*, 138(2-3), 1333-1340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.10.086>
- Yusuf, M., Shabbir, M., & Mohammad, F. (2017). Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects. *Natural Products and Bioprospecting*, 7(1), 123-145. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13659-017-0119-9>