

OCHRANNÉ PROSTŘEDKY NA DŘEVO ZÍSKANÉ ÚPRAVOU KOVOVÉHO ODPADU

¹Kizlink J., ²Reinprecht L., ¹Hroch M., ¹Pavlika V., ¹Vlček A., ¹Babuš O.

1. Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Brno, e-mail: kizlink@fch.vutbr.cz

2. Technická Univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta, Zvolen (SR), reinpret@vsld.tuzvo.sk

V posledních letech se začaly hojně objevovat problémy související s nakládáním s hutnicky nezajímavými kovovými materiály z odpadů z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ). Doposud hlavní způsob zneškodňování (skládkování) se dnes jeví již ekonomicky a především ekologicky neúnosný. Proto se hledají možnosti, jak využít tento druh odpadu jako suroviny pro další výroby. Jednou z možností je přepracování kovového odpadu na anorganické a organické soli a z nich připravit fungicidy pro chemickou ochranu dřeva [1–4].

Příprava biodegradabilních fungicidů z OEEZ

Pod pojmem úprava odpadů se nejčastěji myslí mechanická úprava (drcení, mletí, třídění, lisování aj.) nebo v posledních letech velmi frekventovaný pojem mechanicko-biologická úprava odpadů. Méně se už mluví a píše o biologických či chemických metodách úpravy, které rovněž mohou zajistit, aby tyto ztratily svoji nebezpečnost nebo dokonce aby se staly znovu využitelnými materiály [4]. Pro chemickou ochranu dřeva jsou vhodné především sloučeniny mědi jako amoniakální měďnaté sloučeniny [5] ale i jiné (tabulka 1). Měď se často vyskytuje v různých OEEZ, čehož lze využít k jejímu účelnému využití.

Vodorozpustné impregnační látky na ochranu dřeva s obsahem mědi, což jsou obvykle směsi anorganických solí mědi, zinku a boru jsou i v dnešní době často používané prostředky pro hloubkovou impregnaci dřeva. Pro fixaci mědi byly k nim ještě přidávány soli šestimocného chromu, což bylo hlavním nedostatkem těchto přípravků a byly k nim vážné ekologické a zdravotnické výhrady. Dnes už tyto směsi tento druh fixatérů většinou neobsahují hlavně pro jeho negativní účinek na metabolismus DNA u savců. Jeho vyloučení z praxe mělo za následek hledání nových cest v ochraně dřeva, což byly soli kyselin nitriloctové, salicylové, sulfosalicylové a vinné a také kovové deriváty organických sloučenin N-cyklohexyldiazéniumdioxidu (HDO).

Jinou cestou fixace mědi a jiných kovů bylo použití vhodných komplexotvorných látek, které vytvářely s anorganickými kovovými solemi stabilní a ve vodě rozpustné komplexy. Tyto komplexy potom v prostředí dřevné hmoty postupným rozpadem vytvářejí vodou nerozpustné sloučeniny, čímž se kovy ve dřevě fixují. Nejjednodušší takovou látkou se ukázal být amoniak, který je zvláště výhodný pro anorganické soli mědi. Vzniklé amoniak-komplexy jsou rozpustné ve vodě, dobře se nanášejí na dřevo máčením, natíráním nebo stříkáním a pronikají i do větší hloubky dřeva impregnační tlakovou nebo vakuovou technikou. Amoniakální roztoky samovolně pronikají do dřevné hmoty při dlouhodobém máčení podstatně lépe než klasické CCB soli (copper-chromium-boron, t.j. měď-chrom-bór), známé jako Wolmanity firmy Wolman GmbH (SRN). Po jejich zaschnutí a rozpadem za úniku amoniaku dochází k znatelnému snížení vylu-

Tab. 1 – Výrobky na ochranu dřeva obsahující sloučeniny mědi dodávané na trh v ČR

Výrobek	Obsah účinných látek	Výrobce/Dodavatel
Adolit TA 100	3,2 % Cu (CuSO ₄) 2,5 % Cu-HDO 4,4 % B (H ₃ BO ₃)	Remmers GmbH Lönningen Katres s.r.o. Praha
Katrit CK-13	23,1 % Cr (CrVI) 13,1 % Cu (CuSO ₄)	Katres s.r.o. Praha
Resistan CKB	4,5 % Cr (CrVI) 8,8 % Cu (CuSO ₄) 11,7 % B (H ₃ BO ₃)	Avenarius s.r.o. Praha
Wolmanit CB	12,7 % Cr (CrVI) 8,15 % Cu (CuSO ₄) 4,15 % B (H ₃ BO ₃)	Wolman GmbH Sinzheim BASF s.r.o. Praha
Wolmanit CX-S	8,1 % CuCO ₃ - Cu(OH) ₂ 6,1 % Cu-HDO 4,0 % B (H ₃ BO ₃)	Wolman GmbH Sinzheim BASF s.r.o. Praha
Wolmanit CX-H 200	4,2 % CuCO ₃ - Cu(OH) ₂ 2,5 % Cu-HDO 25 % H ₃ BO ₃	Wolman GmbH Sinzheim BASF s.r.o. Praha
Wolmanit CX-H	2,1 % CuCO ₃ - Cu(OH) ₂ 1,25 % Cu-HDO 12,5 % H ₃ BO ₃	Wolman GmbH Sinzheim BASF s.r.o. Praha

hovatelnosti mědi z impregnovaného dřeva. Všeobecně tyto amoniak-komplexy mědi a zinku vykazují řádově rychlejší a také významně vyšší fixaci kovu na dřevní hmotu ve srovnání s klasickými CCB

Dokončení na další straně

solemi a jejich fungicidní účinnost je zde prakticky srovnatelná. Pro zaručení jejich stability musí tyto impregnační roztoky obsahovat minimálně 1 % volného amoniaku. Amo-komplexy mědi dodávají dřevu charakteristické modré zabarvení. Amo-komplexy zinku dřevo nezbarvují. Amoniakální roztoky nekorodují ocel a dobře se fixují na dřevní hmotu. Nepříjemností je tu hlavně znatelný únik amoniaku, který svým „čpavkovým“ zápachem značně otravuje okolí a klade značné nároky na obsluhu [5].

V našich experimentech pro přípravu fungicidů z OEEZ byly vhodné především barevné (neželezné) kovy, jako je měď, cín, zinek a jiné, ale také jejich sloučeniny, které za prvé už není nutné znovu předělovat na kovy a za druhé to není ani ekonomicky výhodné. Kovový odpad jsme v první fázi zpracovali loužením v kyselinách (HCl, H₂SO₄, HNO₃) za vzniku příslušných solí (zejména chloridy a sírany). Zvláštní případ nastal při loužení mosazi (složení 60 % Cu a 40 % Zn), kde vznikal směsný produkt, a to vždy v uvedeném poměru (chlorid měďnato-zinečnatý). U přípravy chloridů jsme často museli místo samotné HCl použít směs kyselin HCl + HNO₃ (lučavka královská) nebo si pomoci přidavkem peroxidu vodíku do HCl pro lepší rozpouštění kovů i při úniku chloru. Přidání peroxidu vodíku se použilo i v případě H₂SO₄ ale v daleko menší míře, protože docházelo k exotermické reakci. Pro chemickou ochranu dřeva se už dříve ukázaly být celkem vhodné amoniakální měďnaté sloučeniny [5].

Takto získané chloridy (CuCl₂, ZnCl₂, SnCl₂ aj.) je možné použít jak pro reakci s uhličitánem sodným za vzniku CuCO₃ resp. na hydrolyzu za vzniku Cu(OH)₂ popřípadě přímo sloučeniny CuCO₃-Cu(OH)₂, tak na přípravu dithiokarbaminanů měďnatých reakcí s příslušným dithiokarbaminanem sodným. Při výrobě těchto kovových N,N-disubstituovaných dithiokarbaminanů byla použita rozmanitá skupina primárních, ale hlavně sekundárních aminů. Připravené sírany CuSO₄, SnSO₄ a ZnSO₄ jsme potom použili na přípravu jiných směsných prostředků na ochranu dřeva, které mají analogickou skladbu jako známé soli CCB (Wolmanity), tzn. s přísadami kyseliny borité, dichromanu draselného a alkalického hydrogensíranu. Fixování měďnatých sloučenin do dřeva pomocí sloučenin šestimocného chromu je sice účinné ale nebezpečné jak pro člověka, tak i životní prostředí, což mělo za následek už postupné vyřazování těchto přípravků z běžné praxe [6–10]. Pro inovaci těchto chemických přípravků na dřevo bylo nutno hledat jiné způsoby fixace [11].

Z připravených solí mědi a zinku jsme připravili mnohé sloučeniny jako Schiffovy báze typu (N-salicylidénaminokarboxyláto)-měďnatanů draselných a různé soli kyselin salicylové a 5-sulfosalicylové. Očekávaná fungicidní účinnost se u těchto látek ale zvlášť neprojevila. Do úvahy zde připadaly pouze salicylany zinečnaté pro dřevokaznou houbu *Coniophora puteana* a 5-sulfosalicylany měďnaté pro houbu *Trametes versicolor*, kde dosahovaly asi 50–63 % účinnosti komerčního fungicidu 2-thiokyanomethylthio-benzthiazolu (TCMTB) dle [12].

Dalšími připravenými látkami s obsahem kovů byly deriváty dithiokarbaminové kyseliny. Reakcí příslušného sekundárního aminu se sirouhlíkem v prostředí alkalického hydroxidu (louhu) byla připravena příslušná alkalická sůl, která reakcí s kovovým chloridem poskytla žádanou látku. Jako aminy byly použity: dimethylamin, diethylamin, dipropylamin, dibutylamin, dicyklohexylamin, N-methylanilin, N-ethyl-anilin, N-isopropylanilin, N-butylanilin, N-ethylcyklohexylamin, ethylendiamin a piperazin. Látka jako N,N-diethyldithiokarbaminan sodný byla komerčně vyráběna i podnikem Lachema a.s. Brno pod názvem Kupral. Připraveny byly soli měďné, měďnaté, cínaté, chromité a zinečnaté. Nejlepšími rozpouštědly pro tyto kovové soli byly dimethylsulfoxid, dimethylformamid, aceton, dichlorethan, chloroform a toluen, méně ale pro nízké koncentrace celkem vhodné byly také ethanol a octan ethylnatý [14,15]. Fungicidní účinnost látek se projevila až u 1% koncentrace. Mnohé z těchto látek byly také použity na přípravu přípravků proti rzi na oceli a soli vyšších mastných kyselin (palmitová, stearová)

byly vhodné jako „kovová mýdla“, což jsou jednoduché a cenově levné stabilizátory proti tepelné degradaci PVC [13].

Nejlepší výsledky pro chemickou ochranu dřeva všeobecně byly získány s látkou N,N-diethyldithiokarbaminanem měďnatým v toluenu. Zde byl problém jejího převedení do vodného roztoku. Příprava komplexů kovových solí dithiokarbaminové kyseliny s aminoethanoly nebyla úspěšná pro jejich rozklad projevující se značným vývojem plynného amoniaku [14].

Výbornou účinnost proti dřevokazné houbě *Coniophora puteana* vykazoval N-ethyl-N-cyklohexyldithiokarbaminan měďný ale dobrou účinnost vykazovala také jeho zinečnatá sůl a N-ethyl-N-fenyldithiokarbaminan měďný. Velmi dobrou účinnost proti dřevokazné houbě *Coriolus* resp. *Trametes versicolor* vykazoval N,N-dibutyldithiokarbaminan zinečnatý a náhodně z vyřazeného a v praxi už nepoužívaného gumárenského přípravku připravený methyltolyltriazolyl-N-dithiokarbaminan zinečnatý ale pouze při koncentraci 1 %. Použitím koncentrace 0,1 % nebyla prokázána viditelná mikrobiální účinnost [15].

Poměrně dobrá účinnost byla získána použitím cenově levných komplexních sloučenin hydroxidu a uhličitanu měďnatého s monoethanolaminem, přičemž nebyl znatelný rozdíl v účinnosti přípravků vyrobených z čistých nebo odpadních látek. Naše experimenty tu navazovaly na předešlou práci [5]. Vhodnou účinnou přísadou zde byla kyselina boritá v množství asi 5 %. Přísada odpadních glykolů se zde osvědčila do koncentrace asi 5 %. Přísada močoviny nebo thiomčoviny se nám zde neosvědčila. Rozšíření spektra jejich účinnosti bylo dosaženo přísadou koncentráту kvarterní amoniové soli komerčního produktu Althosan MB (lauryldimethylbenzylamonium chlorid) až do koncentrace asi 5 % [16].

Mnohé měďnaté a zinečnaté soli byly připraveny zpracováním kovového odpadu z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ), který není hutnický zajímavý. Byly připraveny dusičnany, hydroxidy, chloridy, sírany, boritany, fosforečnany, molybdenany, octany a uhličitany, a to jak pro účely chemické ochrany dřeva, tak i přípravu antikoročních laků a nátěrů známých pod označením „chytré barvy“ [17].

Pro případné použití těchto látek v praxi připadají do úvahy pouze některá organická rozpouštědla, jako jsou aceton, ethanol, octan ethylnatý a toluen. Ostatní rozpouštědla požadavkům hygieny práce pro plošné použití v praxi nevyhovují. Potom je pro získání roztoků o vyšší koncentraci nutné použít vhodnou kombinaci těchto rozpouštědel. Zatím se nám osvědčila směs objemu asi 50 % octanu ethylnatého, po 20 % ethanolu a toluenu s přísadou asi 10 % ethylenglykolu, kde lze dosáhnout koncentrace látky asi 2,5 %.

Problémem použití uvedených látek v praxi je také jejich příslušnost ke skupině sloučenin „těžkých“ kovů a také jejich možná vyluhovatelnost vodou, obvykle deštěm. Proto se obvykle dřevo ošetřené podobnými látkami musí překrýt vhodným lakem nebo nátěrem. Problematikou zanášení sloučenin „těžkých“ kovů do životního prostředí, jejich degradací a vlivem hlavně na mikrobiální prostředí se zabývají některé další práce [18,19]. Působení těžkých kovů na organismus je obecně založeno na jejich interakci s proteiny a nukleovými kyselinami sloučenin, která je závislá na jejich rozpustnosti ve vodě.

Zvláštní skupinou jsou zde sloučeniny s obsahem stříbra, které se vyznačují značnou biologickou účinností. U rostlin zvyšují obsah fytoalexinů a thioninů jako obranných látek. Účinkují také jako inhibitory enzymatické aktivity. Na rozdíl od běžných „těžkých“ kovů, jako jsou Cu, Cd, Cr, Mn, Ni, Hg a Zn, se většina Ag iontů v přírodě rychle přemění na ve vodě prakticky nerozpustný Ag₂S a AgCl, který se dokonce doposud používá v praxi jako účinný dezinfektans hlavně pro pitnou vodu (Argenox, Sagen). Proto se stříbro jako kov nezařazuje k závažným polutantům pro životní prostředí z řady běžných „těžkých“ kovů [20]. Pro další práce hodláme výhledově stejné udělat experimenty i s látkami s obsahem stříbra.

Testování biodegradabilních fungicidů

Fungicidní účinnost námi vyrobených biodegradabilních fungicidů z hutnicky nezajímavých kovových odpadů z OEEZ potom byla testována vždy na Drevárskej fakulte TU ve městě Zvolen (SR). Použity byly screeningové testy – metoda otrávené agar-sladové živné půdy i metoda otrávených filtračních papírů. Látky se testovaly obvykle ve dvou nebo třech koncentracích 0,01 %, 0,1 % a 1,0 % s aplikací na dvou typech základních dřevokazných hub *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor*. Vyhodnocování se provádělo na základě měření inhibičních zón a prorůstání mycelia dané houby na otrávené půdě nebo papíře po 7 a 14 dnech. Čím byla inhibiční zóna větší a prorůstání menší, tím byla testovaná látka účinnější [21,22]. Účinnost vůči dřevokazným houbám *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor* se porovnávala s účinností známých a v praxi používaných fungicidů.

Jako standardy byly použity různé komerční preparáty jako jsou: 8-hydroxychinolát (oxinát) měďnatý (Fungisan), 3-jod-2-propinylbutylkarbaminát (IPBC) ve formě přípravku Acticide SR 2278, 2-thiokyanomethylthiobenzthiazol (TCMTB) ve formě přípravku Fungal V-3062 a derivát triazolu tebuconazol ve formě přípravku Preventol A8.

Závěr a pohled do praxe

Před zavedením vybraných typů látek připravených z OEEZ do praxe je nutno otestovat jejich účinnost na ošetřených vzorcích dřeva podle EN 113, EN 252, EN 839 a jiných standardů. Biodegradabilitu látek z OEEZ s nejlepšími fungicidními vlastnostmi plánujeme otestovat i podle jiných zkoušek [23].

Vhodnou přísadou k vodným roztokům všech anorganických kovových solí může být ethylenglykol případně s nižší toxicitou i propylenglykol. a to z cenových a ekologických důvodů. Aplikovat lze i produkty ze zpracování odpadu použité nemrznoucí nízkotuhnoucí kapaliny z motorových vozidel [24]. Zde je reálný předpoklad, že se tím zlepšuje penetrace fungicidní směsi do dřevné hmoty, a to do tvrdého dřeva listnáčů asi o 50–80 % a do měkkého dřeva jehličnanů o 150 až 200 % . Pro rozšíření spektra účinnosti fungicidního přípravku i na dřevokazný hmyz lze použít přísadu vhodného pyrethroidu [25]. V praxi je nakonec vhodné chemicky ošetřené dřevo prosušit a pokrýt vhodným nátěrem, což nejen zvyšuje jeho odolnost proti povětrnostním vlivům, ale dřevo tak získá i vhodnou dekorační úpravu [26].

Literatura

- [1] Higuchi T.: Biosynthesis and Biodegradation of Wood Compounds, Academic Press, San Diego 1985
- [2] Schönborn W.: Biotechnology, Microbial Degradation, Verlag Chemie, Weinheim 1986
- [3] Matějů V.: Biologická úprava odpadů, Odpadové fórum 4 (9) 17-20 (2003)
- [4] Skála J.: Využívání kovů z elektrických a elektronických odpadů, Odpadové Fórum 3 (10) 10–11 (2002)
- [5] Novotný V.: Studium využití amoniakálních komplexů mědi a zinku v ochraně dřeva, Sborník 8. Celoštatnej konferencie Ochrana dřeva, 16–26 (1990), Dom techniky Bratislava 1990, ISBN 80-233-0059-8
- [6] Nriagu J.O., Nieboer E.: Chromium in the Natural and Human, Wiley, New York 1988
- [7] Jorge F.S., Pedrosa de Jesus J.P., Banks W.B.: Fixation of chromium in wood from dichromate and dichromate salts solution, J. Wood Chem. Technol. 17 (1–2) 119-133 (1997)
- [8] Jorge F.S., Santos T.M., Pedrosa de Jesus J.P., Banks W.B.: Reactions between chromium (IV) and wood and Its model compounds, Part 1., Wood Sci. Technol. 33 (6) 487–499 (1999)
- [9] Jorge F.S. and collective.: detto, Part 2., Wood Sci. Technol. 33 (6) 501–517 (1999)

- [10] Mazela B.: Estimation of leachability of copper and chromium compounds from wood impregnated with CCB and CB preservatives, Drevársky výskum 45 (1) 33–42 (2000)
- [11] Kizlink J.: Inovácia chemických ochranných prostriedkov na drevo na bázi zlúčenín bóru, chrómu, medi a zinku, CHEMagazín 12 (5) 8–9 (2002)
- [12] Kizlink J., Švajlenová O., Vančo J., Reinprecht L., Jeloková E.: Schiffove báze (N-salicylidénaminokarboxyláto)-meďnatanov draselných pro chemickú ochranu dreva proti dřevokazným hubám, Chemické Listy 96 (8) 396 (2002)
- [13] Kizlink J., Chloupek L., Víchová P., Reháková M., Reinprecht L.: Ochranné prostriedky na drevo, rastliny, oceľ a PVC s možnosťou využitia odpadov, CHEMagazín 14 (5) 12–14 (2004)
- [14] Hroch M.: Možnosti zpracování kovového odpadu z elektrických a elektronických zařízení chemickou cestou, Diplomová práce, Fakulta chemická VUT, Brno 2005
- [15] Pavlita V.: Příprava ochranných prostředků na dřevo na bázi substituovaných dithiokarbaminových kyselín, Diplomová práce, Fakulta chemická VUT, Brno 2005
- [16] Vlček A.: Finalizace ochranných přípravků s možností využití odpadů, Diplomová práce, Fakulta chemická VUT, Brno 2006
- [17] Babuš O.: Využití odpadů z elektrických a elektronických zařízení, Bakalářská práce, Fakulta chemická VUT, Brno 2008
- [18] Alloway B.J.: Heavy Metals in Soils, John Wiley, New York 1990
- [19] Baldrian P.: Interactions of heavy metals with white-rot fungi, Enzyme Microbiol. Technology 32 (1) 78–91 (2003)
- [20] Křížková S., Adam V., Kizek R.: Fytotoxicita stříbrných iontů, Chemické Listy 103 (7) 559–568 (2009)
- [21] Reinprecht L., Kizlink J.: Synthesis and anti-fungal screening test of organotin dithiocarbamates, Drevársky výskum 44 (3–4) 67–74 (1999)
- [22] Reinprecht L.: Skúšky biocídov na ochranu dreva, Drevo 56 (1) 6–10 (2001)
- [23] Jeloková E., Šindler J.: Testovanie niektorých chemických látok na ochranu dreva, Drevo 56 (3) 137–138 (2001)
- [24] Kizlink J., Fančovič K.: Možnosti využitia použitých chladiacich nízkotuhnučích zmesí ako odpadov, CHEMagazín 15 (6) 8–9 (2005)
- [25] Kizlink J.: Pyrethroidy ako insekticídne prísady pre chemické prostriedky na ochranu dreva, CHEMagazín 19 (1) 22–25 (2009)
- [26] Ambrožová V.: Nátěry dřeva, Grada Publishing, Praha 2002

Poděkování

Autoři děkují podniku Borsodchem MChZ s.r.o. v Ostravě-Mariánské Hory za bezplatné poskytnutí potřebných organických aminů a agentuře VEGA v SR (projekt VEGA 1/4377/07) za finanční pomoc při řešení daných experimentů a při vypracování tohoto příspěvku.

Abstract

WOOD PRESERVATIVES OBTAINED BY THE TREATMENT OF METAL WASTE

Summary: The preparation and testing of various metal substances from the metal waste of electrical and electronic equipment (WEEE), suitable as wood preservatives, are here described. Some of these compounds can be useful as a cheap and rather effective agents for the chemical preservation of wood and wood components. The main problem here is their low solubility in common solvents.

Key words: Wood protection, metal waste, metal wood preservatives, metal salicylates, metal 5-sulfosalicylates, metal dithiocarbamates