

Оригинальная статья

DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/11>

УДК 630: (678.002 + 674.048)



Гидрофобизация древесины *Betula pendula* Roth и *Pinus sylvestris* L. отработанным растительным маслом и возможности ее утилизации в биоугольный сорбент для ионов меди

Елена В. Томина¹, tomina-e-v@yandex.ru  <https://orcid.org/0000-0002-5222-0756>

Александр И. Дмитренко¹, dmitrenkov2109@mail.ru  <https://orcid.org/0000-0001-9296-1762>

Нгуен Ань Тьен², tienna@hcmue.edu.vn  <https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

Константин В. Жужукин¹, kinkon18@yandex.ru  <https://orcid.org/0000-0002-7093-3274>

Наталья А. Ходосова¹, nhodosova@mail.ru  <https://orcid.org/0000-0002-2809-717X>

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, г. Воронеж, 394087, Россия

²Педагогический университет Хошимина, ул. Ан Зьонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, Вьетнам

Разработка методов и технологий защитной обработки древесины с целью улучшения её свойств является актуальной задачей. Существующие методы защитной обработки древесины (использование составов, покрытий и красок) имеют определенные недостатки, такие как высокая стоимость, возможность изменения текстуры и цвета древесины, а также токсичность некоторых веществ. В связи с этим целью данной работы было установление эффективности гидрофобизации древесины березы повислой (*Betula pendula* Roth) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) отработанным растительным маслом и тестирование биоугля из такой древесины в качестве углеродного сорбента ионов меди. Модифицирование древесины *B. pendula* и *P. sylvestris* отработанным подсолнечным маслом приводит к значительному повышению гидрофобности биополимерных материалов, водо- и влагостойкость повысилась на 2 и 1,6 раза ($p < 0,05$). Высокая степень межфазного взаимодействия между древесиной березы и сосны с отработанным растительным маслом, характеризуемая значениями краевого угла смачивания $24 \pm 3,1$ и $30 \pm 3,9$ ($p < 0,05$) соответственно. Показана возможность получения биоугольных сорбентов из модифицированной древесины для использования в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Степень очистки проб, содержащих ионы меди достигает 35% для модифицированной древесины березы и 18% для образца биоугля из древесины сосны, пропитанной маслом. Эти показатели сопоставимы с данными по очистке раствора от Cu^{2+} биоугольными сорбентами из натуральной древесины березы и сосны. В исследовании предложены подходы к утилизации модифицированной древесины с получением функциональных материалов (биоугольных сорбентов), что позволяет создать условия для безотходного производства, снижая при этом антропогенную нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: древесина, *Betula pendula* Roth, *Pinus sylvestris* L., гидрофобизация, биоуголь, сорбция, водостойкость, краевой угол смачивания

Финансирование: Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

Благодарности: авторы благодарят рецензентов за вклад в экспертную оценку статьи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования: Гидрофобизация древесины *Betula pendula* Roth и *Pinus sylvestris* L. отработанным растительным маслом и возможности ее утилизации в биоугольный сорбент для ионов меди / Е. В. Томина, А. И. Дмитренко, Нгуен Ань Тьен, К. В. Жужукин, Н. А. Ходосова // Лесотехнический журнал. – 2024. – Т. 14. – № 1 (53). – С. 190–202. – Библиогр.: с. 199–202 (22 назв.). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/11>.

Поступила 09.01.2024. *Пересмотрена* 01.02.2024. *Принята* 12.02.2024. *Опубликована онлайн* 20.03.2024.

Article

Hydrophobization of *Betula pendula* Roth wood and *Pinus sylvestris* L. wood with waste vegetable oil and the possibility of its utilization in a biochar sorbent for copper ions

Elena V. Tomina¹, tomina-e-v@yandex.ru,  0000-0002-5222-0756

Alexander I. Dmitrenkov¹, dmitrenkov2109@mail.ru,  0000-0001-9296-1762

Nguyen Anh Tien², tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD: 0000-0002-4396-0349

Konstantin V. Zhuzhukin¹, kinkon18@yandex.ru,  0000-0002-7093-3274

Natalia A. Khodosova¹, nhodosova@mail.ru,  0000-0002-2809-717X

¹*Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, Timiryazeva str., 8, Voronezh city, 394087, Russian Federation*

²*Ho Chi Minh City University of Education, 278 An Duong Vuong St., Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam*

Abstract

The development of methods and technologies for the protective treatment of wood in order to improve its properties is an urgent task. Existing methods of protective wood treatment (the use of compounds, coatings and paints) have certain disadvantages, such as high cost, the possibility of changing the texture and color of wood, as well as the toxicity of some substances. In this regard, the purpose of this work was to establish the effectiveness of hydrophobization of birch (*Betula pendula* Roth) and pine (*Pinus sylvestris*) wood with waste vegetable oil and test biochar from such wood as a carbon sorbent of copper ions. Modification of *Betula pendula* Roth and *Pinus sylvestris* wood with waste sunflower oil leads to a significant increase in the hydrophobicity of biopolymer materials; water and moisture resistance increased by 2 and 1.6 times ($p < 0.05$). A high degree of interfacial interaction between wood of both species and waste vegetable oil, characterized by contact angle values of 24 ± 3.1 and 30 ± 3.9 ($p < 0.05$), respectively. The possibility of obtaining biochar sorbents from modified wood for use in wastewater treatment processes from heavy metal ions (using the example of copper ions). The degree of purification of samples containing copper ions reaches 35% for modified birch wood and 18% for an oil-treated sample of biochar from pine wood: These indicators are comparable with the data on purification of a solution from Cu^{2+} with biochar sorbents from natural birch and pine wood. The study proposes approaches to the utilization of modified wood with the production of functional materials (bi-carbon sorbents), which makes it possible to create conditions for waste-free production, while reducing the anthropogenic load on the environment.

Keywords: wood, *Betula pendula* Roth, *Pinus sylvestris* L., hydrophobization, biochar, sorption, water resistance, contact angle

Funding: The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Acknowledgments: the author thanks the reviewers for their contribution to the peer review of the article.

Conflict of interest: the authors declare no conflict of interest.

For citation: Tomina E. V., Dmitrenkov A. I., Nguyen Anh Tien, Zhuzhukin K. V., Khodosova N. A. (2024). Hydrophobization of *Betula pendula* Roth wood and *Pinus sylvestris* L. wood with waste vegetable oil and the possibility of its utilization in a biochar sorbent for copper ions. *Lesotekhnicheskii zhurnal* [Forestry Engineering journal], Vol. 14, No. 1 (53), pp. 190-202 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2024.1/11>.

Received 09.01.2024. **Revised** 01.02.2024. **Accepted** 12.02.2024. **Published online** 20.03.2024.

Введение

Требования экологии в современном мире приветствуют использование возобновляемых ресурсов, таких как древесина. Интерес к древесине как природному функциональному, прежде всего, конструкционному, материалу неуклонно возрастает. Древесина представляет собой устойчивый и возобновляемый экологически безопасный материал, обладающий спектром высоких эксплуатационных характеристик. Древесина известна как один из наиболее распространенных материалов, используемых в строительстве, различных отраслях промышленности и в быту. По сравнению с существующими синтетическими материалами древесина обладает уникальными физико-механическими свойствами: эластичностью, прочностью, низкой плотностью и коэффициентом теплового расширения [1]. Так, сосна обыкновенная, на долю которой приходится около 19% всех хвойных лесов Российской Федерации при малой плотности (порядка 0,52 т/м³) характеризуется сопротивляемостью сжатию сравнимой с таковой для бетона класса В15, плотность которого выше практически в 5 раз (2,5 т/м³). Однако разрушительное воздействие на древесину многочисленных природных факторов (влаги, температура, свет) сильно снижает сроки эксплуатации древесины. Особенно активно эти процессы развиваются при эксплуатации древесины на открытых пространствах, что приводит к снижению прочности, водостойкости, изменению размеров, формы, веса, способствует биологической деструкции [1-3].

Поэтому актуальной представляется задача разработки новых технологий модифицирования натуральной древесины с целью улучшения ее физико-механических характеристик при одновременном возрастании срока эксплуатации.

Для модифицирования натуральной древесины используют самые разнообразные химические

вещества и составы. Пропитка термореактивными смолами (карбамидоформальдегидная, фенолоформальдегидная, меламиноформальдегидная) представляет собой эффективный метод образования полимерного защитного слоя в структуре клеточных стенок древесины [4-7]. Использование парафинов и восков для модификации древесины улучшает ее физико-механические характеристики, формоустойчивость, стойкость к грибковым заболеваниям [8-10]. Однако зачастую пропиточные композиции для защиты древесины характеризуются существенными недостатками: обладают токсичностью для человека и животных, резким запахом, изменяют цвет натуральной древесины, а также имеют ограниченный срок действия [11,12]. Натуральные масла обычно используются для пропитки древесины, чтобы улучшить ее внешний вид, защитить от влаги и повысить долговечность. Вот некоторые популярные натуральные масла, используемые для пропитки древесины.

Льняное масло, получаемое из семян льна, является традиционным выбором для пропитки древесины. Составы на его основе достаточно глубоко проникают в древесину, образуя защитный слой, который подчеркивает естественную красоту и текстуру древесины. Однако пропиточные составы включающие, льняное масло имеют некоторые недостатки: низкая скорость высыхания и потемнение древесины.

Тунговое масло, полученное из семян тунгового дерева, является еще одним популярным средством для пропитки древесины. Оно обеспечивает превосходную водостойкость и образует твердое и долговечное покрытие. Тунговое масло усиливает естественный цвет древесины и придает ей глянцевый вид.

Масло грецкого ореха получают из орехов грецких орехов. Это нетоксичный и экологически

чистый вариант пропитки древесины. Масло грецкого ореха обеспечивает прозрачную отделку, которая подчеркивает естественную красоту древесины и обеспечивает некоторую защиту от влаги.

Датское масло представляет собой смесь различных натуральных масел, включая льняное и тунговое масло. Он предназначен для проникновения в древесину и обеспечения долговечной отделки. Датское масло усиливает текстуру древесины и обеспечивает хорошую водостойкость.

Тиковое масло специально разработано для тикового дерева, которое состоит из смеси соевого, тунгового и льняного, но его можно использовать и для других пород дерева. Он обеспечивает отличную защиту от влаги, ультрафиолетовых лучей и плесени. Тиковое масло усиливает естественный цвет древесины и придает ей теплый, насыщенный оттенок.

При пропитке древесины отработанным растительным маслом может произойти несколько химических взаимодействий. Вот основные процессы, которые происходят:

1. Впитывание: древесина является пористым материалом и при контакте с отработанным растительным маслом впитывает масло за счет капиллярного действия. Масло проникает в волокна древесины и заполняет пустоты внутри материала.

2. Полимеризация. Отработанное растительное масло содержит триглицериды, состоящие из жирных кислот. Со временем эти жирные кислоты могут подвергаться реакции полимеризации в присутствии кислорода и тепла. Полимеризация приводит к образованию сшитой сети молекул, в результате чего внутри древесины образуется затвердевший и защитный слой.

3. Окисление. Отработанное растительное масло содержит ненасыщенные жирные кислоты, склонные к окислению. При воздействии воздуха эти ненасыщенные жирные кислоты реагируют с кислородом, что приводит к образованию свободных радикалов. Эти свободные радикалы могут инициировать цепную реакцию, приводящую к окислению масла и образованию различных соединений, таких как пероксиды и гидропероксиды. Окисление может способствовать закалке и отверждению пропитанной древесины.

4. Гидролиз: в присутствии влаги в пропитанной древесине может произойти гидролиз. Гидролиз — это химическая реакция, при которой молекулы воды расщепляют более крупные молекулы на более мелкие. Это может привести к разложению пропиточного масла и выделению жирных кислот и глицерина.

Взаимодействие с компонентами древесины. Отработанное растительное масло может взаимодействовать с различными компонентами древесины, такими как лигнин и целлюлоза. Эти взаимодействия могут изменить структуру древесины и повысить ее долговечность и устойчивость к гниению.

Важно отметить, что конкретные химические взаимодействия могут варьироваться в зависимости от состава отработанного растительного масла, типа древесины и используемого процесса пропитки.

Важное значение имеет и утилизация отходов производства. Одним из перспективных подходов представляется использование в качестве матрицы для разработки пропиточных защитных композиций для древесины отработанного фритюрного масла, прежде всего в силу его экологичности, доступности и дешевизны. Отработанное фритюрное масло в больших объемах образуется при приготовлении продуктов питания, и его запрещено сливать в канализацию. Масложировые отходы практически не растворимы в воде и легко осаждаются на поверхностях трубопроводов, вызывают механическую блокировку труб различными видами загрязнений и приводят к снижению эффективности работы очистных сооружений. Очистка и утилизация такого масла требует существенных затрат и дорогостоящего оборудования. Основным направлением переработки отработанного растительного масла является производство биологически чистого дизельного топлива. Согласно существующих стандартов отработанное растительное масло относится к малотоксичным отходам. Поэтому модифицирующие защитные композиции на основе такого масла будут удовлетворять требованиям экологической безопасности конструкций и изделий из древесины.

Эксплуатация модифицированной древесины подразумевает определенный срок службы, по окончании которого встает вопрос ее утилизации.

В связи с этим нами предлагается вторичное использование данного материала в качестве биоугля с высокими сорбционными характеристиками для извлечения ионов тяжелых металлов, в частности ионов Cu^{2+} .

Биоуголь привлекает все больший интерес исследователей благодаря своим обширным потенциальным применениям. Он находит свое применение в области экологического контроля, а также в областях связанных с уменьшением выбросов парниковых газов, рекультивацией и иммобилизацией тяжелых металлов, сохранением и обменом питательными веществами, связыванием углекислого газа и смягчением последствий изменения климата. Биоуголь обычно получают из различных видов сырья в условиях менее энергоемкого термического воздействия. Химическая активация первичного сырья и газификация в процессе термической конверсии требуются для получения различных типов углеродных соединений, однако они обычно не обязательны для производства биоугля. Биоуголь используется в качестве добавки к почве, адсорбента, топлива, носителя катализаторов или самого катализатора. Использование биоугля для очистки от тяжелых металлов и выброса загрязняющих веществ открыло новые горизонты в последние годы. Сорбционный метод очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является наиболее востребованным вследствие его эффективности, экономичности и широкого круга используемых сорбентов [13,14]. Преимущества биоугля как сорбента заключается в его высокой устойчивости к деградации, развитой поверхности и ее значительном отрицательном заряде, что способствует сорбции положительно заряженных ионов тяжелых металлов [15].

Обработанные консервантами древесные отходы обладают значительным потенциалом для конверсии в ценные продукты с использованием процесса термохимической трансформации. Пиролиз является термохимическим конверсионным процессом, осуществляемым при температуре приблизительно 400-500°C в условиях ограниченного доступа к кислороду, что приводит к образованию биомасла в качестве основного жидкого продукта в сочетании с биоуглем и неконденсируемым газом [15]. Различные виды биомассы были использованы в качестве

сырья для биоугля, включая древесные, сельскохозяйственные, лесные, твердые бытовые и животные отходы [17]. Обработанные древесные материалы, были предложены как альтернативное сырье для биомасла и биоугля [13].

Поэтому целью данной работы являлось установление эффективности гидрофобизации древесины отработанным растительным маслом и тестирование биоугля из такой древесины в качестве углеродного сорбента ионов меди.

Материалы и методы

Предмет и объект исследований

В качестве объектов исследования использовали образцы древесины березы и сосны стандартных размеров (20x20x10 длина, ширина, толщина) [17]. Помимо самого широкого распространения этих пород представлялось интересным выявление степени гидрофобизации отработанным фритюром древесины хвойных и лиственных пород в виду их различного строения и состава.

В качестве основы пропитывающего состава древесины применялось отработанное фритюрное рафинированное подсолнечное масло. Такое масло содержит полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), прежде всего, линолевую (20–70 %) и олеиновую (15–25 %), что способствует его легкой окисляемости в присутствии кислорода воздуха при нагревании (при 60 °C начинает окисляться линолевая кислота, а при 100 °C – олеиновая кислота). Термообработка приводит к росту содержания свободных жирных кислот, карбонильных и полярных соединений, снижению степени ненасыщенности [16].

Сбор данных

Модифицирование древесины березы и сосны отработанным фритюром проводили по методу «горяче-холодных ванн» согласно [17]. Для образцов измеряли количество введенного масла, показатели влаго- и водопоглощения, а также разбухания обработанной и необработанной древесины. Краевой угол смачивания поверхности древесины дистиллированной водой определяли методом лежащей капли с использованием программы HView 10.

Кинематическую вязкость исследуемого растительного масла определяли вискозиметром ВПЖ-3.

Биоугольные сорбенты на основе натуральной древесины сосны и березы, а также модифицированной отработанным фритюром древесины получали карбонизацией соответствующих образцов в течение 5 часов при температуре 400 °С в закрытом реакторе, скорость нагрева составляла 10 °С/мин. Изменения физико-химических свойств древесины в процессе пирогенетической переработки и формирование структуры угля начинается при температуре выше 200 °С, при этом происходят изменения в лигно-углеводном комплексе древесины, снижается степень полимеризации полисахаридов, особенно гемицеллюлоз, происходят изменения в структуре лигнина. При температуре выше 300 °С лигно-углеводная структура древесины полностью исчезает. При 400 °С получают турбостратную структуру угля при разложении природной структуры лигнина.

Анализ сорбционной способности биоуглей определяли по отношению к ионам меди (II). Сорбцию осуществляли в статических условиях ($t=21^{\circ}\text{C}$), исходная концентрация ионов Cu^{2+} составила 0,15 моль/л. Для приготовления раствора сорбата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ использовали колбы объемом 25,0 мл, содержащие расчетное количество рабочего раствора, 5,0 мл 5%-ного раствора аммиака и объем дистиллированной воды, необходимый для приготовления 25,0 мл. Метод основан на взаимодействии ионов меди (II) с аммиаком с образованием прочного, окрашенного в синий цвет, комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна концентрации ионов меди в растворе. Содержание ионов меди определяли фотокалориметрически с использованием прибора КФК-2, длина волны 660 нм. Образцы биоугля массой 0,2 г (± 0.0002 г), выдерживали до установления равновесия в 20,0 мл раствора сульфата меди, после раствор фильтровали, в фильтрате определяли равновесную концентрацию ионов меди (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость:

$$A = \frac{(C_n - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – равновесная сорбционная емкость, ммоль/г, C_n – начальная концентрация раствора, моль/л, C_p – равновесная концентрация раствора, моль/л, V – объем раствора, л, m – масса образца, г.

Анализ данных

Для каждого из экспериментов по определению водостойких показателей было использовано не менее 10 образцов. Анализ сорбционной емкости проводили пока точность результатов не отличалась менее чем на 5 %. Статистический анализ проводили с использованием VASSARSTAT (<http://vassarstats.net/anova1u.html>) для выполнения однофакторного дисперсионного анализа. Все данные выражены в средних значениях $\pm(\text{CO}) \text{SE}$ (стандартное отклонение). Статистическая значимость определялась по сравнению с необработанной древесиной при $p < 0,05$.

Результаты

Как следует из сравнения содержания отработанного растительного масла в модифицированных образцах древесины березы и сосны (рисунок 1), при одинаковых размерах образцов древесина березы поглощает отработанного растительного масла в два раза больше, чем древесина сосны, что может быть связано с различным строением и химическим составом древесины этих пород.

Тем не менее, увеличение краевого угла смачивания на 19° у березы и 17° у сосны (рис. 1), говорит о том, что на поверхности образцов древесины обеих пород формируется защитная полимерная пленка, препятствующая проникновению воды внутрь биополимера.

Введение отработанного растительного масла в пористые структуры древесины способствует гидрофобизации образцов березы и сосны. Влагопоглощение обработанной древесины березы после 1 суток испытаний уменьшилось в 3,5 раза, а водопоглощение – в 6 раз по сравнению с необработанной. У сосны водопоглощение было меньше в 2 раза, а влагопоглощение – в 1,6 раза по сравнению с натуральной древесиной (рис. 2). Для 30 суток испытаний эти показатели оказались несколько ниже: влагопоглощение обработанной березы было ниже в 1,5 раза, а водопоглощение – в 4 раза, чем у необработанной.

Показатели разбухания древесины березы, обработанной отходами растительного масла, уменьшились в 2,5 раза по сравнению с натуральной древесиной. В меньшей степени этот эффект проявляется для древесины сосны (рис. 2).

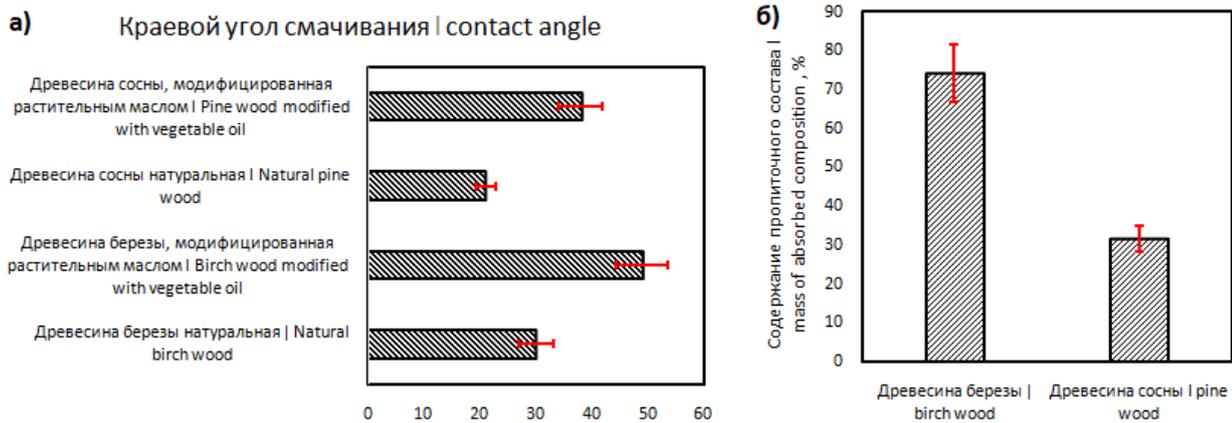


Рисунок 1. Содержание пропиточного состава (б) и краевого угла смачивания (а) для древесины березы и сосны

Figure 1. Content of impregnating composition and contact angle for birch and pine wood

Источник: собственные вычисления авторов

Source: own calculations

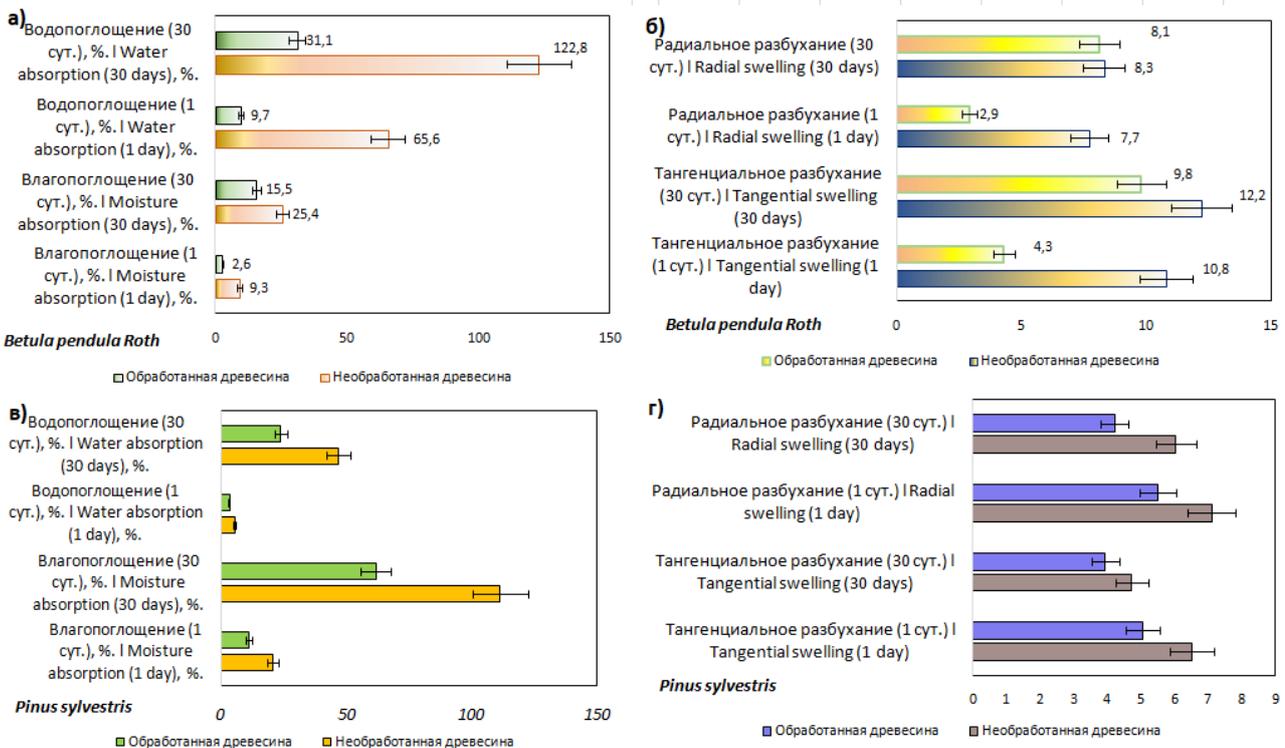


Рисунок 2. Показатели влагопоглощения, водопоглощения, разбухания в радиальном и тангенциальном (Е) направлениях древесины берёзы (а, б) и сосны (в, г) после 1 и 30 суток испытаний (%)

Figure 2. Indicators of moisture absorption, water absorption, swelling in the radial and tangential (E) directions of birch (a, b) and pine (c, d) wood after 1 and 30 days of testing (%)

Источник: собственные вычисления авторов

Source: own calculations

Пропитка отработанным фритюрным маслом практически не изменяет цвет природной древесины, цвет становится только более насыщенным и

ярким. Показано, что отработанное растительное масло по эффективности пропитки (количество вве-

денного масла) и защитным свойствам (гидрофобности, влаго- и водостойкости) не уступает, а в ряде случаев превосходит обычные растительные масла.

Представляется интересным оценить влияние модифицирования древесины отработанным растительным маслом на сорбционную активность полученных из нее биоуглей в отношении ионов тяжелых металлов на примере ионов Cu^{2+} . Изотермы сорбции ионов меди из водных растворов на образцах биоуглей из натуральной и модифицированной древесины представлены на рис. 3. Полученные кривые можно удовлетворительно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра. Сорбция ионов меди на образцах углей из природной древесины и углей на основе древесины, пропитанной отработанным раститель-

ным маслом, практически идентична с учетом статистической обработки экспериментальных данных. Можно отметить, что изотермы сорбции в области низких концентраций на всех угольных сорбентах совпадают. Кривая сорбции для образца биоугля, полученного на основе модифицированной древесины березы имеет пологую форму в диапазоне концентраций ионов Cu^{2+} 0,01–0,03 моль/л. Интересно, что максимальная сорбционная емкость биоуглей из березы (как натуральной, так и модифицированной) при концентрации ионов меди 0,06 моль/л почти в 2 раза выше таковой для биоуглей из сосны.

Степень очистки проб, содержащих ионы меди достигает 35 % для модифицированной древесины березы и 18 % для обработанного маслом образца биоугля из древесины сосны.

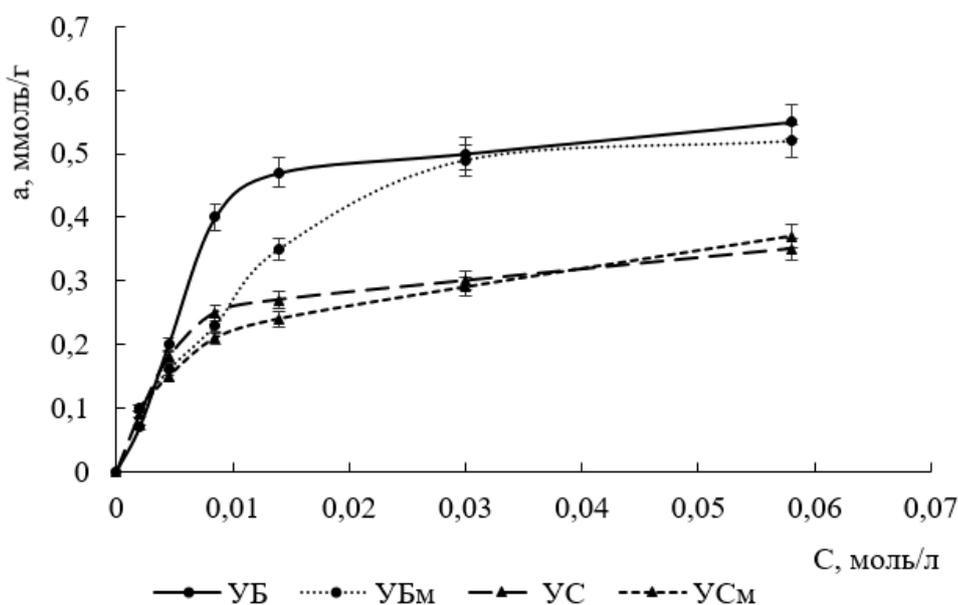


Рисунок 3. Изотермы сорбции ионов меди образцами биоуглей на основе необработанных опилок и опилок, после обработки отработанным растительным маслом. (УБ и УС - уголь из древесины березы и сосны, УБм и УСм – уголь из древесины березы и сосны, обработанной отработанным растительным маслом)
 Figure 3. Sorption isotherms of copper ions by biochar samples based on untreated sawdust and sawdust after treatment with waste vegetable oil. (UB and US - coal from birch and pine wood, UBm and USM – coal from birch and pine wood treated with waste vegetable oil)

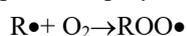
Источник: собственные вычисления авторов
 Source: own calculations

Таким образом, установлена возможность получения биоуглей из модифицированной отработанным подсолнечным маслом древесины с высокой сорбционной активностью в отношении ионов Cu^{2+} . Переработка же гидрофобизированной древесины в

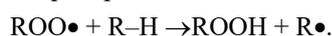
биоугли представляет собой перспективное направление утилизации изделий из пропитанной древесины с получением достаточно эффективного сорбционного материала.

Обсуждение

Согласно [18], основными реакциями, протекающими при термической обработке растительного масла, в том числе и подсолнечного, являются окисление, гидролиз и полимеризация. К летучим продуктам окисления относятся углеводы, спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, а нелетучие продукты представлены моно- и диглицеридами, триацилглицеридами, димерами, тримерами полимерами триацилглицеридов, а также свободными жирными кислотами. Высокая температура при жарке, контакт с металлами, активные формы кислорода способствуют образованию в масле алкильных радикалов по окислительно-восстановительному механизму, которые при взаимодействии с кислородом образует пероксид-радикал [19, 20]:



Далее происходит взаимодействие этого радикала с другой ненасыщенной кислотой или ее ацилом R-H с образованием нового свободного радикала и гидропероксида:



С накоплением гидропероксидов и продуктов их распада скорость реакции резко увеличивается и возникают новые радикалы:



Большое количество радикалов способствует протеканию процесса радикальной полимеризации с образованием моно-, ди- и полимеров, содержащих гидропероксиды, эпоксидные, гидроксильные и карбонильные группы, а также связи -COC- и -COOC-. Вследствие высокого содержания линолевой кислоты в подсолнечном масле, в нем легче протекают процессы полимеризации во время многократной термообработки.

Большое количество кислородсодержащих функциональных групп в отработанном растительном масле приводит к возникновению системы водородных связей с OH-группами структурных компонентов древесины. В образовании водородных связей, относящихся к донорно-акцепторным связям, кроме OH-групп могут принимать участие в качестве доноров электронной пары атомы кислорода пиранозного или фуранозного циклов и гликозидной связи, тогда как в качестве акцепторов высту-

пают атомы водорода гидроксильных и карбоксильных групп продуктов термообработки растительного масла. Поскольку модифицирование древесины маслом проходит при высоких температурах методом «горяче-холодных» ванн, нельзя исключать образование и эфирных связей между компонентами древесины и отработанного растительного масла, прежде всего свободными жирными кислотами. Такая система связей значительно снижает проникновение воды в древесину, поскольку образование водородных связей с энергией порядка 25 кДж/моль между цепями целлюлозы и молекулами воды является одной из причин высокой гигроскопичности древесины. Значительное повышение гидрофобности модифицированной древесины связано с тем, что центры образования водородной связи с молекулами воды уже участвуют в образовании H-связей с составляющими отработанного подсолнечного масла. Гидрофобизация древесины березы выражена в большей степени в сравнении с древесиной сосны вследствие комплекса причин: различного строения древесины этих пород, большего содержания в лигнине лиственных метоксильных групп и, следовательно, атомов кислорода, большего содержания гемицеллюлоз и преобладания пентозанов в древесине березы, высокой смолистости древесины сосны.

Биоуголь, полученный пиролизом различных древесных материалов, является эффективным сорбентом как токсикантов органической природы, так и ионов тяжелых металлов [21].

Согласно [22] адсорбция ионов металлов на поверхности сорбентов обусловлена в основном комплексообразованием между ионами металлов и поверхностными функциональными группами сорбента с образованием связи Me-O, а удельная поверхность и пористость сорбента играют второстепенную роль. Ранее нами установлено [21, 23], что в образцах биоуглей, полученных из натуральной древесины березы, содержание атомов кислорода выше (в среднем 23 ат%), чем в биоугле из натуральной сосны (в среднем 16 ат%), что указывает на большее количество кислородсодержащих функциональных групп в березовом биоугле, выступающих в качестве активных центров сорбции ионов меди.

Заключение

Установлено, что модифицирование древесины березы и сосны отработанным подсолнечным маслом приводит к значительному повышению гидрофобности биополимерных материалов. Влапоглощение древесины березы после обработки уменьшилось в 3,5 раза, а водопоглощение снизилось в 6 раз, тогда как для древесины сосны водопоглощение уменьшается в 2 раза, а влапоглощение – в 1,6 раза ($p < 0,05$). Выявлена высокая степень межфазного взаимодействия между древесиной обеих пород и отработанным растительным маслом, характеризуемая значениями краевого угла смачивания $24 \pm 3,1$ и $30 \pm 3,9$ ($p < 0,05$).

Показана возможность получения биоугольных сорбентов из модифицированной древесины для использования в процессах очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (на примере ионов меди). Установлена достаточно высокая степень очистки раствора от Cu^{2+} (для березы и сосны). Предложены подходы к утилизации модифицированной древесины с получением функциональных материалов (биоугольных сорбентов), что позволяет создать условия для безотходного производства, снижая при этом антропогенную нагрузку на окружающую среду.

Список литературы

1. Varganici C. D., Rosu L., Rosu D. et al. Sustainable wood coatings made of epoxidized vegetable oils for ultraviolet protection // *Environ Chem Lett*. 2021. Vol. 19. pp. 307-328. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01067-w>.
2. Лоскутов С. Р. и др. Гигроскопические свойства древесины лиственных пород // *Лесной вестник [Forestry bulletin]*. – 2022. – Т. 26. – № 2. – С. 92-102.
2. Ning L. et al. How does surfactant affect the hydrophobicity of wax-coated wood? // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Т. 650. – С. 129606. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129606>
3. Wang Z. et al. Characterization of wood cell walls treated by high-intensity microwaves: Effects on physicochemical structures and micromechanical properties // *Industrial Crops and Products*. – 2022. – Т. 187. – С. 115341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115341>
4. Исследование межфазного взаимодействия древесины березы с пропиточным составом / К. В. Жужукин, Л. И. Бельчинская, Е. В. Томина, А. Н. Зяблов, В. Х. Йен, А. С. Чуйков // *Лесотехнический журнал*. – 2023. – Т. 13. – № 1 (49). – С. 209–221. - Библиогр.: с. 218-220 (21 назв.). – DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2023.1/14>.
5. Li Z. et al. Curing characteristics of low molecular weight melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin-impregnated poplar wood // *Construction and Building Materials*. – 2022. – Т. 325. – С. 126814. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126814>.
6. Altgen M. et al. Chemical imaging to reveal the resin distribution in impregnation-treated wood at different spatial scales // *Materials & Design*. – 2023. – Т. 225. – С. 111481. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111481>
7. Dorieh A. et al. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2022. – Т. 114. – С. 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>.
8. Boneka A. S. et al. Sorption isotherm and physico-mechanical properties of kedondong (*Canarium spp.*) wood treated with phenolic resin // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Т. 288. – С. 123060. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123060>.
9. Wang W., Ran Y., Wang J. Improved performance of thermally modified wood via impregnation with carnauba wax/organoclay emulsion // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Т. 247. – С. 118586. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118586>.

10. Bao M. et al. Changes in Chemical Composition, Crystallizability, and Microstructure of Decayed Wood-Fiber-Mat-Reinforced Composite Treated with Copper Triazole Preservative // *Forests*. – 2022. – Т. 13. – №. 9. – С. 1387. <https://doi.org/10.3390/f13091387>.
11. Rabajczyk A., Zielecka M., Małozieć D. Hazards resulting from the burning wood impregnated with selected chemical compounds // *Applied Sciences*. – 2020. – Т. 10. – №. 17. – С. 6093. <https://doi.org/10.3390/app10176093>.
12. Shen X. et al. Water vapor sorption mechanism of furfurylated wood // *Journal of Materials Science*. – 2021. – Т. 56. – С. 11324-11334. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06041-7>.
13. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125: 70-85. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
14. Bashir A. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // *Environmental Chemistry Letters*. – 2019. – Т. 17. – С. 729-754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>.
15. Zheng H. et al. Biochar for water and soil remediation: Production, characterization, and application // *A New Paradigm for Environmental Chemistry and Toxicology: From Concepts to Insights*. – 2020. – С. 153-196. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9447-8_11.
16. Сергеева А. С., Вострикова Н. Л., Медведевских М. Ю. Разработка комплекса метрологического обеспечения пищевой промышленности // *Эталоны. Стандартные образцы*. – 2021. – № 1. – С. 21-33.
17. Dmitrenkov A. I., Nikulin S. S., Nikulina N. S., Borovskaya A. M., Nedzelsky E. A. (2020) Study of the process of impregnating wood birches spent vegetable oil. *Forest Journal* 10(2) 161 doi: 10.34220 / issn .2222-7962/2020.2/16.
18. Серба Е. М. и др. Усовершенствование методики определения липазы, основанной на методе получения жирных кислот, в ферментных препаратах для пищевой промышленности // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2023. – Т. 13. – № 1 (44). – С. 57-66.
19. Жерносек А. В., Струкова М. Н. Влияние предприятий мясной промышленности на окружающую среду // *Система управления экологической безопасностью*. – Екатеринбург, 2021. – С. 105-112.
20. Скурыдин Ю. Г., Скурыдина Е. М. Сравнительная оценка влияния факторов физического воздействия на молекулярную подвижность и степень кристалличности древесины березы // *Системы. Методы. Технологии*. – 2020. – №. 4. – С. 119-126.
21. Vedenyapina M. D., Kurmysheva A. Yu., Kulaishin S. A., Kryazhev Yu. G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review). *Chemistry of solid fuel*. 2021; 2: 18-41. DOI: 10.31857/S0023117721020092. EDN: UOOLVP.
22. Томина, Е. В. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны / Е. В. Томина, Н. А. Ходосова, А. Н. Лукин // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 442-452. – DOI 10.17308/sorpchrom.2022.22/10600. – EDN HGRUCJ.

References

1. Varganici C. D., Rosu L., Rosu D. et al. Sustainable wood coatings made of epoxidized vegetable oils for ultraviolet protection // *Environ Chem Lett*. 2021. Vol. 19. pp. 307-328. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01067-w>.
2. Loskutov S. R. et al. Gigroskopicheskie svojstva drevesiny` listvenny`x porod // *Forestry bulletin*. – 2022. – Т. 26. – №. 2. – С. 92-102.
2. Ning L. et al. How does surfactant affect the hydrophobicity of wax-coated wood? // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Т. 650. – С. 129606. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129606>.
3. Wang Z. et al. Characterization of wood cell walls treated by high-intensity microwaves: Effects on physicochemical structures and micromechanical properties // *Industrial Crops and Products*. – 2022. – Т. 187. – С. 115341. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115341>.

4. Issledovanie mezhfaznogo vzaimodejstviya drevesiny` berezy` s propitochny`m sostavom / K. V. Zhuzhukin, L. I. Bel`chinskaya, E. V. Tomina, A. N. Zyablov, V. X. Jen, A. S. Chujkov // *Lesotekhnicheskij zhurnal*. - 2023. - T. 13. - № 1 (49). - S. 209-221. - Bibliogr.: s. 218-220 (21 nazv.). - DOI: <https://doi.org/10.34220/issn.2222-7962/2023.1/14>.
5. Li Z. et al. Curing characteristics of low molecular weight melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin-impregnated poplar wood // *Construction and Building Materials*. - 2022. - T. 325. - S. 126814. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126814>.
6. Altgen M. et al. Chemical imaging to reveal the resin distribution in impregnation-treated wood at different spatial scales // *Materials & Design*. - 2023. - T. 225. - S. 111481. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111481>.
7. Dorich A. et al. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. - 2022. - T. 114. - S. 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>.
8. Boneka A. S. et al. Sorption isotherm and physico-mechanical properties of kedondong (*Canarium spp.*) wood treated with phenolic resin // *Construction and Building Materials*. - 2021. - T. 288. - S. 123060. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123060>.
9. Wang W., Ran Y., Wang J. Improved performance of thermally modified wood via impregnation with carnauba wax/organoclay emulsion // *Construction and Building Materials*. - 2020. - T. 247. - S. 118586. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118586>.
10. Bao M. et al. Changes in Chemical Composition, Crystallizability, and Microstructure of Decayed Wood-Fiber-Mat-Reinforced Composite Treated with Copper Triazole Preservative // *Forests*. - 2022. - T. 13. - № 9. - S. 1387. <https://doi.org/10.3390/f13091387>.
11. Rabajczyk A., Zielecka M., Małozieć D. Hazards resulting from the burning wood impregnated with selected chemical compounds // *Applied Sciences*. - 2020. - T. 10. - № 17. - S. 6093. <https://doi.org/10.3390/app10176093>.
12. Shen X. et al. Water vapor sorption mechanism of furfurylated wood // *Journal of Materials Science*. - 2021. - T. 56. - S. 11324-11334. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06041-7>.
13. Tan X., Liu Y., Zeng G., Wang X., Hu X., Gu Y., Yang Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125: 70-85. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.
14. Bashir A. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods // *Environmental Chemistry Letters*. - 2019. - T. 17. - S. 729-754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>.
15. Zheng H. et al. Biochar for water and soil remediation: Production, characterization, and application // *A New Paradigm for Environmental Chemistry and Toxicology: From Concepts to Insights*. - 2020. - S. 153-196. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9447-8_11.
16. Sergeeva A. S., Vostrikova N. L., Medvedevskix M. Yu. Razrabotka kompleksa metrologicheskogo obespecheniya pishhevoj promy`shlennosti // *E`talony`. Standartny`e obrazcy*. - 2021. - № 1. - S. 21-33.
17. Dmitrenkov A I, Nikulin S S, Nikulina N S, Borovskaya A M and Nedzelsky E A 2020 Study of the process of impregnating wood birches spent vegetable oil. *Forest Journal* 10(2) 161 doi: 10.34220 / issn .2222-7962/2020.2/16.
18. Serba E. M. i dr. Uovershenstvovanie metodiki opredeleniya lipazy`, osnovannoj na metode polucheniya zhirny`x kislot, v fermentny`x preparatax dlya pishhevoj promy`shlennosti // *Izvestiya vuzov. Prikladnaya ximiya i biotekhnologiya*. - 2023. - T. 13. - № 1 (44). - S. 57-66.
19. Zhernosek A. V., Strukova M. N. Vliyanie predpriyatij myasnoj promy`shlennosti na okruzhayushhuyu sredu // *Sistema upravleniya e`kologicheskoy bezopasnost`yu*. - Ekaterinburg, 2021. - 2021. - S. 105-112.
20. Skury`din Yu. G., Skury`dina E. M. Sravnitel`naya ocenka vliyaniya faktorov fizicheskogo vozdejstviya na molekulyarnuyu podvizhnost` i stepen` kristallichnosti drevesiny` berezy` // *Sistemy`. Metody`. Tekhnologii*. - 2020. - № 4. - S. 119-126.
21. Vedenyapina M. D., Kurmysheva A. Yu., Kulaisin S. A., Kryazhev Yu. G. Adsorption of some heavy metals on activated carbons (review). *Chemistry of solid fuel*. 2021; 2: 18-41. DOI: 10.31857/S0023117721020092. EDN: UOOLVP.

22. Tomina, E. V. Sorbcionno-poverxnostny`e charakteristiki modificirovannogo biouglya, poluchennogo pri karbonizacii opilok sosny` / E. V. Tomina, N. A. Xodosova, A. N. Lukin // Sorbcionny`e i xromatograficheskie processy`. – 2022. – Т. 22, № 4. – С. 442-452. – DOI 10.17308/sorpchrom.2022.22/10600. – EDN HGRUCJ.

Сведения об авторах

Томина Елена Викторовна – доктор химических наук, зав. кафедрой химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, г. Воронеж, Российская Федерация, 394087, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru.

Дмитренков Александр Иванович – кандидат технических наук, доц. кафедры химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, г. Воронеж, Российская Федерация, 394087, e-mail: dmitrenkov2109@mail.ru.

Нгуен Ань Тьен – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина, ул. Ан Зьонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, Вьетнам; e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCIDiD: 0000-0002-4396-0349.

Жужужкин Константин Викторович – преподаватель кафедры химии, м.н.с. НИИ ИТЛК Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, г. Воронеж, Российская Федерация, 394087, e-mail: kinkon18@yandex.ru.

Ходосова Наталья Анатольевна – кандидат химических наук, доц. кафедры химии, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», ул. Тимирязева, 8, г. Воронеж, Российская Федерация, 394087, e-mail: nhodosova@mail.ru.

Information about the authors

Elena V. Tomina – Doctor of Chemical Sciences, Head. Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, st. Timiryazev, 8, Voronezh, Russian Federation, 394087, e-mail: tomina-e-v@yandex.ru.

Alexander I. Dmitrenkov – Candidate of Technical Sciences, Assoc. Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, st. Timiryazev, 8, Voronezh, Russian Federation, 394087, e-mail: dmitrenkov2109@mail.ru.

Nguyen Anh Tien – PhD, Associate Professor, Head of the Department of Inorganic Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, 278 An Duong Vuong St., Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam e-mail: tienna@hcmue.edu.vn. ORCID iD: 0000-0002-4396-0349.

Konstantin V. Zhuzhukin – Lecturer, Department of Chemistry, Junior Researcher NII ITLC Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, st. Timiryazev, 8, Voronezh, Russian Federation, 394087; e-mail: kinkon18@yandex.ru.

Natalia A. Khodosova – Candidate of Chemical Sciences, Assoc. Department of Chemistry, Voronezh State University of Forestry and Technologies named after G.F. Morozov, st. Timiryazev, 8, Voronezh, Russian Federation, 394087, e-mail: nhodosova@mail.ru.

✉ – Для контактов | Corresponding author