



T3-06

SILOXANOS SINTETIZADOS "IN SITU" POR EL PROCESO SOL-GEL PARA EL CONTROL DEL ATAQUE FÚNGICO EN MADERAS DE ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA

Carlos A. Giudice (1, 2); Paula V. Alfieri (2) y Guadalupe Canosa (1)

(1) UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina

(2) CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas),

Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina

cagiudice@yahoo.com

RESUMEN

En este estudio se desarrollaron investigaciones para establecer diversas propiedades de la madera modificada químicamente por impregnación con alcoxisilanos hidrolizados y condensados "in situ" por el proceso sol-gel.

El objetivo fue alcanzar simultáneamente la preservación del ataque de los microorganismos y la mejora de la estabilidad dimensional de paneles de *Araucaria angustifolia*.

Los alcóxidos seleccionados para realizar la impregnación de las probetas fueron el aminopropil metildietoxisilano, el aminopropil trietoxisilano y una mezcla de ambos, materiales no tóxicos para el hombre ni agresivos para el medioambiente.

Se concluyó que la madera tratada con polisiloxanos mejoró la resistencia a la acción fúngica (pérdida de peso luego de exposición a la acción putrefactante de los hongos *Polyporus meliae* y *Coriolus versicolor*) y la estabilidad dimensional, debido a la parcial ocupación de los poros por los polisiloxanos (coeficiente de expansión volumétrica S y eficiencia ASE) y a la interacción química entre éstos y los componentes de la madera (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier).

Palabras-Clave: madera, siloxanos, sol-gel, impregnación, estabilidad dimensional, putrefacción

1. INTRODUCCIÓN

El empleo civil e industrial de la madera requiere un tratamiento previo y tareas de mantenimiento para controlar su biodeterioro.

Los microorganismos son seres vivos para los cuales el carbono es el mayor constituyente celular, el cual es requerido y obtenido de fuentes diversas [1-3].

Existe una diversidad de estos microorganismos celulolíticos, entre ellos bacterias y hongos aeróbicos o anaeróbicos que utilizan la celulosa, hemicelulosa y lignina de la madera como fuente de carbono [4]. Esta gran variedad metabólica hace que sea muy difícil controlar su ataque o crecimiento sobre cualquier sustrato ya que tienen la capacidad de adecuar su metabolismo a las condiciones del medio, aún cuando éstas son extremas.

El ataque microbiano consiste en la catálisis enzimática de la hidrólisis de los enlaces β -1,4 glucosídicos de la celulosa. Se dispone de la información que una mínima concentración de celulasa puede generar una pérdida significativa de carbono de cualquier fuente de celulosa en sólo dos días. También se conoce que con sólo incluir al azar un sustituyente en un grupo hidroxilo del anillo glucosídico se protege la celulosa del ataque enzimático, ya que se impide estéricamente la formación del complejo enzima-sustrato [4-7].



Las sustancias químicas más utilizadas para modificar la madera y que se encuentran disponibles comercialmente incluyen anhídridos, isocianatos, cloruros, lactonas, nitrilos, epoxis, etc. [8-11].

La modificación química está basada en la reacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina con reactivos diversos, seleccionados en función de las propiedades específicas que se desean mejorar [12-16].

En este estudio se desarrollaron investigaciones para establecer diversas propiedades de la madera modificada químicamente por impregnación de alcoxisilanos hidrolizados y condensados "in situ" por el proceso sol-gel, con el fin de permitir simultáneamente la preservación del ataque de los microorganismos y la mejora de la estabilidad dimensional.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos incluyeron (i) la preparación de las probetas de *Araucaria angustifolia*, (ii) la activación previa de la celulosa con solución alcalina, (iii) la selección de alcoxisilanos como reactivos modificadores de la madera, y finalmente, (iv) las condiciones operativas del proceso de modificación química.

2.1 Preparación de las probetas

Seis probetas de *Araucaria angustifolia*, libres de defectos, se confeccionaron para cada uno de los ensayos contemplados en la experiencia.

Las probetas se prepararon con un tamaño de 25 x 25 x 9 mm para evaluar el grado de reactividad de los modificadores, la estabilidad dimensional y la durabilidad; en todos los casos las medidas corresponden a la orientación radial, tangencial y longitudinal, respectivamente.

2.2 Activación de la celulosa

Considerando la estructura anatómica de la madera, la pared celular tiene una composición química bastante heterogénea y consiste básicamente en tres materiales poliméricos (celulosa, hemicelulosa y lignina) en un nivel del 95 al 98% p/p; el remanente está conformado por compuestos de bajo peso molecular denominados extractivos.

La distribución de estos tres materiales poliméricos a lo largo de la pared celular no es uniforme y además depende de cada especie.

Los grupos hidroxilo de la lignina tienen elevada reactividad frente a los agentes químicos mientras que en el caso de aquéllos presentes en la celulosa, la accesibilidad (reactividad) depende sustancialmente de si su estructura es cristalina o amorfa.

Lo anteriormente mencionado fundamenta que los procesos de tratamiento incluyan previamente la activación de la celulosa. Esta última se puede alcanzar por procesos que involucran tratamientos en caliente con agua o soluciones acuosas, asociados al hinchamiento de la celulosa.

Si bien se han desarrollado métodos diferentes (i.e. enzimas tales como la celulasa o microorganismos controlados), el uso de soluciones alcalinas de hidróxido de sodio continúa siendo ampliamente empleado.

Durante la activación de la celulosa, la forma cristalina de la celulosa cambia de celulosa I (nativa) a celulosa II (reducción del empaquetamiento molecular y alteración de la distribución de los puentes de hidrógeno y enlaces glucosídicos expuestos); también se observa generalmente una remoción parcial de la hemicelulosa y la lignina. Como consecuencia, la estructura se hace químicamente más reactiva.

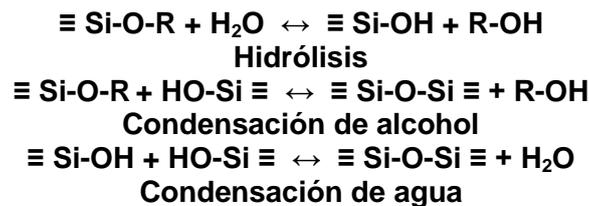


En la presente experiencia las probetas, en una primera etapa, fueron tratadas en un extractor Soxhlet durante 2 horas con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5) y luego con agua destilada, aproximadamente durante 5 minutos, para eliminar el álcali superficial remanente.

Luego, se expusieron en una cámara con temperatura y humedad controladas (20 ± 2 °C y $60 \pm 5\%$ HR) hasta alcanzar la humedad de equilibrio (peso constante); su contenido se determinó bajo los lineamientos de la Norma ASTM D 4933.

2.3 Selección de las condiciones de hidrólisis-condensación y del envejecimiento

El proceso sol-gel parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido. Habitualmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. En el caso del silicio, las citadas reacciones son las siguientes:



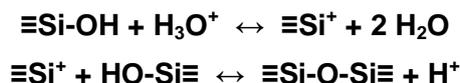
La característica más resaltante de los soles de sílice, con respecto a otros sistemas es que las reacciones de hidrólisis y condensación nunca son completas (reacciones reversibles).

En este proceso, el catalizador desempeña una influencia significativa sobre la estructura del sistema debido a las diferentes densidades de cargas iónicas de las partículas del alcóxido. Así, por ejemplo, a bajos valores de pH las partículas presentan densidades de cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden agregarse formando cadenas y generando en la etapa inicial un sol polimérico (lineales o ramificados al azar); este efecto se acentúa cerca del punto isoeléctrico (carga superficial nula).

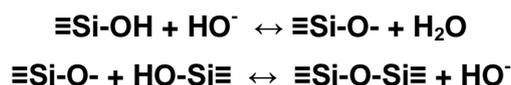
En caso contrario, a valores de pH alcalinos, dado que la solubilidad de las partículas es mayor, éstas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número (las más pequeñas se disuelven y se ubican sobre las más grandes). En este caso, se forma inicialmente un sol de cluster de partículas (altamente ramificados) de menor superficie específica (partículas de mayor tamaño).

El pH de medio es también una importante variable por la influencia que ejerce sobre la cinética de polimerización; el mecanismo y las velocidades de las reacciones de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos son diferentes para distintos valores de pH.

En catálisis ácida (pH inferior al punto isoeléctrico), la velocidad de hidrólisis es rápida. En lo referente a la reacción de condensación, a medida que la concentración de ácido se incrementa (protonación parcial de los grupos -OH del silanol) se observa un aumento en la velocidad global de dicha reacción (menor estabilidad del sol y del tiempo de gelificación):



En catálisis básica (pH netamente alcalino), la velocidad de hidrólisis es también relativamente rápida. En lo referente a la reacción de condensación, a medida que la concentración de álcali se incrementa se observa una rápida desprotonación parcial de los grupos -OH del silanol, lo que genera una disminución de la velocidad global de dicha reacción (mayor estabilidad del sol y del tiempo de gelificación):





Para preparar geles de alta densidad no resulta recomendable una reacción de hidrólisis y policondensación de elevada cinética, ya que podrían permanecer atrapados muchos grupos $\equiv\text{Si-OH}$ y/o $\equiv\text{Si-OR}$ que resultan difíciles de condensar debido al impedimento estérico. Teniendo en cuenta lo arriba mencionado, se estimó conveniente emplear en la experiencia como catalizador un medio alcalino (pH, $8,2\pm 0,1$).

Las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso anterior conducen a la formación de agregados (clusters) que se enlazan hasta formar un único agregado gigante denominado gel. En el momento de formación del gel ocurre un cambio abrupto de la viscosidad (éste puede soportar un esfuerzo elástico): muchos clusters en el sol se unen entre sí para formar una red sólida de enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ interconectada en tres dimensiones.

Las características físicas del gel dependen del tamaño de las partículas y de la extensión de la interconexión de las cadenas previo a la gelificación.

Luego de la gelificación el sistema continúa reaccionando, produciendo cambios químicos y nanoestructurales (envejecimiento). En esta etapa continúan las reacciones de polimerización incrementando los enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ y comienza la contracción del sistema por la expulsión de la fase líquida contenida en los poros (agua y alcohol) que conduce al endurecimiento del gel (xerogel).

Uno de los principales problemas durante el secado es la fractura del gel debido a las tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfaces líquido-vapor. Las grietas comienzan si estas diferencias de presión son mayores que el módulo elástico del material. En el presente estudio, para evitar la formación de las citadas grietas, el proceso de secado se lo realizó a una velocidad muy reducida estacionando los paneles en condiciones de laboratorio durante tres semanas.

2.4 Selección de alcoxisilanos como reactivos modificadores

Las características mencionadas de los compuestos inorgánicos derivados del silicio condujeron a la selección de alcoxisilanos como modificadores reactivos de la madera. Ellos fueron el *aminopropil metildietoxisilano* (fórmula química, $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{Si}$; peso molecular, 191,3; aspecto, líquido claro; densidad, $0,916 \text{ g.cm}^{-3}$) y el *aminopropil trietoxisilano* (fórmula química, $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$; peso molecular, 221,4; aspecto, líquido claro; densidad, $0,956 \text{ g.cm}^{-3}$); en la experiencia también se empleó una mezcla de *aminopropil metildietoxisilano/aminopropil trietoxisilano* en relación 50/50% p/p. Los grupos amino de los alcóxidos seleccionados le otorgan alcalinidad en solución y se comportan como catalizadores alcalinos de las reacciones de hidrólisis y condensación. Estos impregnantes no resultan tóxicos para el hombre ni agresivos para el medioambiente.

Los alcoxisilanos en general son muy solubles en alcoholes y en hidrocarburos tanto aromáticos como alifáticos. En la presente experiencia se utilizó una relación molar 4/1 de etanol/alcóxido; el pH se ajustó previo a la impregnación con hidróxido de amonio (concentrado). Cabe mencionar que el alcohol producto de la hidrólisis y condensación no es sólo un solvente ya que su peso molecular regula la velocidad de evaporación y en consecuencia por tratarse de reacciones reversibles la cinética del proceso sol-gel.

2.5 Proceso de modificación química de la madera

Como se mencionó anteriormente, los paneles de ensayo se prepararon de *Araucaria angustifolia*. Las impregnaciones se llevaron a cabo a $45-50 \text{ }^\circ\text{C}$ en un autoclave de 40 litros de capacidad, provisto de bomba de vacío y compresor, bajo particulares condiciones operativas. También, la relación 3/1 v/v de solución impregnante/madera fue seleccionada con el fin de asegurar que los paneles de ensayo estuviesen sumergidos por completo durante todo el proceso.



El autoclave fue cargado en todos los casos con los paneles pretratados; se aplicó vacío de 200 mm Hg durante 10 minutos para evacuar el aire y en forma parcial el vapor de agua de las células con el fin de facilitar la penetración del modificador químico.

En primer lugar, la solución del correspondiente alcóxido se añadió sin disminuir el nivel de vacío. Luego, las condiciones operativas fueron consideradas con el fin de alcanzar diferentes ganancias de peso del modificador químico: la presión se incrementó gradualmente para facilitar la penetración de 1,5 a 6,5 kg.cm⁻²; esta etapa se extendió de 15 a 120 minutos. La siguiente consistió en crear un vacío ligero (aproximadamente 50 mm Hg durante 10 minutos) para eliminar el exceso de alcóxido.

Finalmente, los paneles se extrajeron después de alcanzar la presión atmosférica, se enjuagaron con solvente y se expusieron en una cámara con temperatura y humedad controladas (20±2 °C y 60±5% HR) durante dos semanas para permitir la gelificación (hidrólisis y condensación) y el envejecimiento (secado natural). El objetivo fue evitar la fractura del gel durante el secado debido a las elevadas tensiones provocadas por las fuerzas capilares asociadas a las interfases líquido-vapor. Las probetas modificadas fueron colocadas en estufa a 100±3 °C hasta peso constante.

La ganancia de peso se determinó para cada muestra mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ganancia de peso, \%} = [(W_m - W_o) / W_o] \times 100$$

donde W_o y W_m son respectivamente el peso de la muestra seca para las muestras original y modificadas químicamente.

3. ENSAYOS DE LABORATORIO

3.1 Grado de reactividad de los modificadores

Para corroborar si hubo modificación química en los polímeros de la pared celular de la madera con el tratamiento arriba descrito, las probetas fueron analizadas por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro Perkin Elmer (modelo Spectrum One), aplicando el método de ATR (reflectancia total atenuada) de un solo rebote; el equipo consta de un visor de seleniuro de zinc y un cristal de diamante como interfase entre la muestra y la energía infrarroja.

Las muestras tratadas y no tratadas fueron cortadas en 5 mm en forma tangencial con un micrótopo con cuchillas biplanas con un ángulo de afilado de 30° con los radios de la madera a 45° con respecto al recorrido de la cuchilla descartando los cortes superficiales para analizar.

3.2 Estabilidad dimensional

El grado de estabilidad dimensional fue determinado estimando el coeficiente de expansión volumétrica S ("Volumetric Swelling Coefficient") y la eficiencia ASE ("Anti-Swell Efficiency") [17-20].

El contenido de agua de saturación se evaluó empleando la norma ASTM D 4442. Las muestras fueron sumergidas en agua destilada a 20±2 °C hasta peso constante; posteriormente fueron extraídas, se drenó el exceso de agua y se determinó el volumen por el método de desplazamiento de mercurio. Luego, las muestras fueron secadas en estufa a 100±3 °C y se cuantificó el volumen por el método arriba mencionado.

Finalmente se calculó el coeficiente de expansión volumétrica S aplicando la siguiente ecuación:



$$S, \% = 100 (V2 - V1) / V1$$

donde V2 es el volumen promedio de las muestras saturadas y V1 el de las muestras secadas en estufa. La eficiencia ASE se calculó utilizando la expresión:

$$ASE, \% = 100 (Ss - Sm) / Ss$$

donde Ss y Sm son los coeficientes de expansión promedio de las probetas sin modificar y modificadas, respectivamente.

Finalmente, se repitió el proceso de inmersión en agua destilada durante 72 h, también a 20 ± 2 °C, con el fin de determinar la lixiviabilidad de los impregnantes curados a través de los valores de S y ASE en un segundo ciclo.

3.3 Durabilidad a la putrefacción por hongos

Las probetas de *Araucaria angustifolia* modificadas y no modificadas fueron expuestas, en condiciones de laboratorio, a la acción putrefactante de los hongos *Polyporus meliae* y *Coriolus versicolor*, siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM D 2017. Las muestras se esterilizaron previamente en autoclave y luego se expusieron en frascos de cultivo a la acción de los citados hongos en agar-extracto de malta al 3%; los frascos fueron inoculados una semana antes de la prueba.

Las muestras, dispuestas sobre varillas de vidrio para evitar el contacto directo con el medio de cultivo, se mantuvieron durante 12 semanas en condiciones controladas (25 ± 5 °C de temperatura y 60-70% HR).

Luego, las probetas fueron extraídas de los frascos de cultivo y esterilizadas en autoclave; posteriormente fueron retirados los micelios. Finalmente, las probetas fueron colocadas en estufa a 100 ± 3 °C hasta peso constante. La pérdida de peso se determinó para cada probeta de madera mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de peso, \%} = [(W_o - W_f) / W_o] \times 100$$

donde W_o y W_f son respectivamente el peso de la muestra seca para las muestras sin exposición a los hongos y luego de finalizada la misma.

4. RESULTADOS

Finalizada la impregnación, la ganancia de peso luego de la gelificación de los alcóxidos "in situ" y posterior secado de las probetas se indica en la Tabla 1.

4.1 Grado de reactividad de los modificadores

La Figura 1 muestra el espectro FT-IR de la madera luego de la activación de la celulosa; en ella se observan las vibraciones características de los enlaces $\equiv C-H$ alifáticos y de las vibraciones asimétricas y simétricas propias de los grupos $-CH_3$ y $=CH_2$ (entre 600 y 1000 cm^{-1}) como así también una banda típica del grupo $-OH$ (con baja intensidad debido a la activación de la celulosa, alrededor de los 3400 cm^{-1}) pertenecientes a los compuestos orgánicos tales como celulosa, hemicelulosa y lignina [21].



Tabla 1- Identificación de las muestras

Tipo de alcóxido	Ganancia de peso, % p/p	Muestra
A, Aminopropil metildietoxisilano	2,28±0,38	A.I
	6,03±0,29	A.II
	9,89±0,43	A.III
	12,98±0,68	A.IV
	16,21±0,99	A.V
	19,42±1,01	A.VI
B, Aminopropil trietoxisilano	2,61±0,28	B.I
	6,45±0,33	B.II
	10,05±0,43	B.III
	13,63±0,55	B.IV
	16,62±0,39	B.V
	18,75±0,66	B.VI
C, Aminopropil metildietoxisilano/ aminopropil trietoxisilano (50/50% p/p)	2,80±0,24	C.I
	6,61±0,36	C.II
	10,33±0,46	C.III
	13,42±0,68	C.IV
	16,78±0,55	C.V
	20,02±0,78	C.VI
D, Control	0,00	D

Por su parte, las Figuras 2, 3 y 4 presentan respectivamente los espectros infrarrojos correspondientes a la madera modificada con aminopropil metildietoxisilano, con aminopropil trietoxisilano y con una mezcla de ambos.

En una primera instancia se observa que los espectros difieren entre sí, lo cual indica que se generaron cambios químicos en los citados compuestos orgánicos durante la polimerización “in situ” en los poros de la madera.

Las citadas Figuras permiten visualizar las bandas de absorción típicas de los polisiloxanos (enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, alrededor de 1050 cm^{-1}) formados por las reacciones de hidrólisis y condensación; también permiten observar los enlaces $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ (alrededor de los 1120 cm^{-1}) provenientes de la hidrólisis de los alcóxidos y de la condensación de los mismos con los grupos -OH de la madera, según la reacción:



En los casos del aminopropil metildietoxisilano solo, Figura 2 y de su mezcla con aminopropil trietoxisilano, Figura 4, las bandas en 1260 y en 800 cm^{-1} corresponden al enlace $\equiv\text{Si-CH}_3$ presentes inicialmente en los citados polímeros.

El análisis de las Figuras permite concluir adicionalmente que las bandas relacionadas con la parte orgánica sólo permanecen las ubicadas alrededor de 1600 y 1700 cm^{-1} ya que luego de las reacciones de hidrólisis y condensación comienza a predominar la banda ancha representativa del modo vibracional de tensión del enlace $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ (modo vibracional de las cadenas largas de siloxanos con grupos metilo).

Esto último se hace contundente en la mezcla de alcóxidos donde se observan tanto señales de mayor intensidad (alrededor de los 2900 cm^{-1}) como nuevos picos (entre 1000 y 2000 cm^{-1}) a los registrados en las muestras impregnadas por separado; esto se debe probablemente a la polimerización de ambos alcóxidos que se intercalan entre ellos, haciendo que la vibración de las



especies químicas adyacentes se produzca en diferentes longitudes de onda que cuando existe una polimerización simétrica.

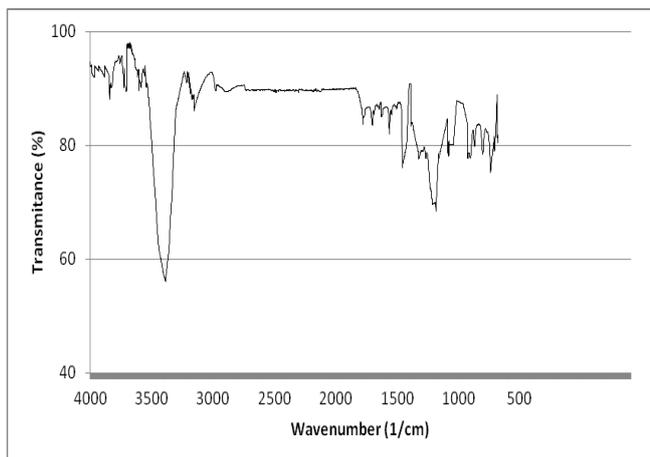


Figura 1- Madera luego de la activación de la celulosa

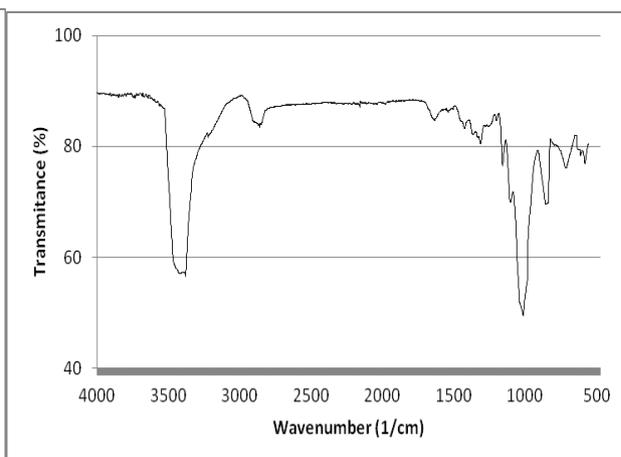


Figura 2- Madera modificada con aminopropil metildietoxisilano

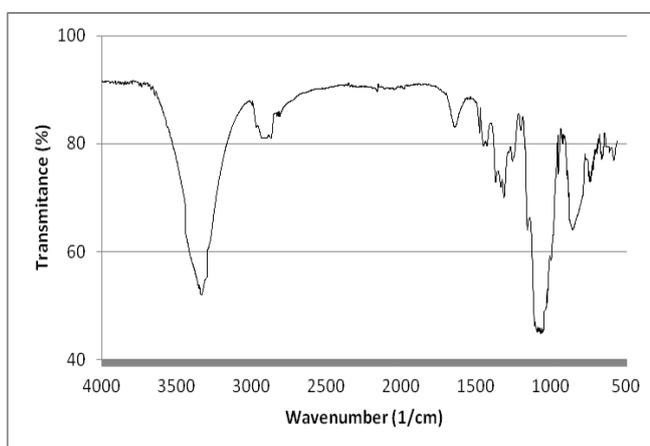


Figura 3- Madera modificada con aminopropil trietoxisilano

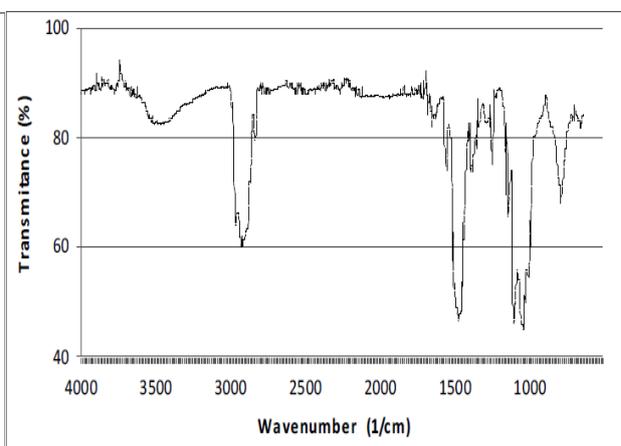


Figura 4- Madera modificada con la mezcla de ambos alcóxidos

Finalmente, cabe destacar que los grupos $\equiv\text{NH}$ y $-\text{OH}$ presentan una banda característica en los 3400 cm^{-1} . En el caso del grupo $\equiv\text{NH}$, no se observan cambios drásticos como aquéllos detectados en las reacciones de “crosslinking”; sin embargo, se observan un aumento en la intensidad de la banda en 1550 cm^{-1} y la aparición de un pico alrededor del 2900 cm^{-1} debido a la deformación del $\equiv\text{NH}$ producido por las reacciones de condensación de los $-\text{OH}$ adyacentes.

4.2 Estabilidad dimensional de la madera modificada

En una primera etapa, se calcularon los valores del coeficiente de expansión volumétrica S y luego los correspondientes a los de la eficiencia ASE, para los ciclos I y II de inmersión en agua destilada.

Los resultados promedio de S y sus desviaciones estándar están incluidos en la Tabla 2. El coeficiente de expansión volumétrica S para la madera no modificada alcanzó los valores de $11,23\pm 1,13$ y $11,21\pm 1,19$ para el primer y segundo ciclo de inmersión, respectivamente; esta similitud en ambos ciclos puede fundamentarse en que los extractivos fueron eliminados en una etapa previa.



Después de implementar las tres modificaciones de las probetas de madera con los alcóxidos A, B y C (Tabla 1), el coeficiente de expansión volumétrica S se redujo en todos los casos significativamente con el incremento del grado de modificación (nivel de ganancia de peso de los alcóxidos hidrolizados y condensados en el interior de los poros de la madera). Los valores similares en los dos ciclos indican la elevada insolubilidad de los alcóxidos curados.

En la citada Tabla 2 se incluyen a título comparativo los valores suma y medio de cada uno de los alcóxidos seleccionados, para ambos ciclos de inmersión en agua destilada. Se concluye que la menor expansión volumétrica se registró con el alcóxido B (aminopropil trietoxisilano), luego con el C (aminopropil metildietoxisilano/aminopropil trietoxisilano, 50/50% p/p) y finalmente con el A (aminopropil metildietoxisilano), para todas las ganancias de peso consideradas.

Por otro lado, resulta importante mencionar explícitamente los valores alcanzados con el alcóxido B curado en el interior de la madera: $2,74 \pm 0,16$ y $2,78 \pm 0,13\%$ (ganancia de peso, $18,75 \pm 0,66\%$) para el primer y segundo ciclo de inmersión, respectivamente. La diferente reactividad de los alcóxidos y por lo tanto el distinto grado de modificación de los diversos componentes de la madera fundamentaría los resultados obtenidos.

Tabla 2- Estabilidad dimensional

Muestra	Estabilidad dimensional			
	Expansión S, %		Coeficiente ASE, %	
	Ciclo I	Ciclo II	Ciclo I	Ciclo II
A.I	7,09±0,98	7,03±1,00	36,86	37,29
A.II	5,99±0,92	6,00±0,93	46,66	46,48
A.III	5,06±0,42	5,07±0,43	54,94	54,77
A.IV	4,49±0,39	4,47±0,40	60,02	60,12
A.V	3,91±0,15	3,87±0,19	65,18	65,48
A.VI	3,39±0,15	3,37±0,11	69,81	69,94
Valor suma	29,93	29,81	333,47	334,08
Valor medio	4,99	4,97	55,58	55,68
B.I	5,74±0,98	5,87±0,91	48,89	47,64
B.II	4,73±0,48	4,61±0,52	57,88	58,88
B.III	4,03±0,28	4,14±0,31	64,11	63,07
B.IV	3,58±0,18	3,48±0,21	68,12	68,96
B.V	3,13±0,13	3,08±0,15	72,13	72,52
B.VI	2,74±0,16	2,78±,13	75,60	75,20
Valor suma	23,95	23,96	386,73	386,27
Valor medio	3,99	3,99	64,46	64,38
C.I	6,38±0,99	6,26±0,93	43,19	44,16
C.II	5,45±0,69	5,39±0,60	51,47	51,92
C.III	4,55±0,45	4,56±0,40	59,48	59,32
C.IV	3,95±0,28	3,98±0,36	64,83	64,50
C.V	3,52±0,21	3,48±0,14	68,66	68,96
C.VI	3,05±0,18	3,03±0,21	72,84	72,97
Valor suma	26,90	26,70	360,47	361,83
Valor medio	4,48	4,45	60,08	60,30
D	11,23±1,13	11,21±1,19	-----	-----

La muy reducida expansión volumétrica por absorción de agua hasta el punto de saturación de las fibras, lo cual indica una elevada hidrofobicidad de la madera después de la modificación, podría



ser atribuida a la parcial ocupación de los poros por parte de los alcóxidos curados pero fundamentalmente a la interacción de los impregnantes con los componentes de la pared celular.

Con respecto a la eficiencia ASE, los valores promedio también incluidos en la Tabla 2, muestran una significativa dependencia con el nivel de modificación; ellos igualmente se incrementan con la ganancia de peso en el tratamiento con los alcóxidos. Los valores de la eficiencia ASE para la madera modificada permitieron corroborar los resultados antes mencionados para el coeficiente de expansión volumétrica S.

4.3 Resistencia a la putrefacción por hongos

Los resultados incluidos en la Tabla 3 muestran una abrupta reducción de la pérdida de peso de las probetas modificadas en relación a las no modificadas luego de 12 semanas de exposición a la acción del *Polyporus meliae* (putrefacción parda) y del *Coriolus versicolor* (putrefacción blanca).

Para todas las ganancias de peso registradas en la modificación química de la madera, la pérdida de peso más reducida por la acción fúngica se registró con el alcóxido B (aminopropil trietoxisilano), luego con el C (aminopropil metildietoxisilano/aminopropil trietoxisilano, 50/50% p/p) y finalmente con el A (aminopropil metildietoxisilano); la mayor ganancia de peso condujo en todos los casos a un mejor comportamiento.

Resulta importante mencionar explícitamente los muy bajos valores finales alcanzados con el alcóxido B: $0,22 \pm 0,01\%$ y $0,60 \pm 0,03\%$ (mayor ganancia de peso en el tratamiento modificador) respectivamente para el *Polyporus meliae* y *Coriolus versicolor* (los valores promedio en las probetas de control fueron $43,28 \pm 3,03\%$ y $31,63 \pm 2,21\%$, respectivamente).

Tabla 3- Pérdida de peso de la madera modificada y no modificada debido a la exposición a hongos

Muestra	Pérdida de peso, %	
	<i>Polyporus meliae</i>	<i>Coriolus versicolor</i>
A.I	15,88±1,11	24,68±1,48
A.II	2,65±0,21	13,25±0,93
A.III	1,71±0,12	6,85±0,48
A.IV	0,69±0,05	3,66±0,29
A.V	0,34±0,01	1,63±0,09
A.VI	0,28±0,01	0,78±0,03
B.I	12,70±1,01	19,68±1,47
B.II	2,12±0,17	10,73±0,75
B.III	1,37±0,08	5,34±0,37
B.IV	0,55±0,03	3,03±0,21
B.V	0,27±0,01	1,30±0,09
B.VI	0,22±0,01	0,60±0,03
C.I	14,22±0,99	22,31±1,56
C.II	2,43±0,17	12,32±0,86
C.III	1,49±0,10	6,03±0,42
C.IV	0,62±0,04	3,26±0,23
C.V	0,31±0,02	1,48±0,10
C.VI	0,24±0,01	0,69±0,05
D	43,28±3,03	31,63±2,21



No obstante, dado que también con menores ganancias de peso en el tratamiento modificador se obtuvieron resultados altamente satisfactorios de durabilidad, estudios técnico-económicos deberían definir el nivel más adecuado a cada condición de uso de la madera modificada.

Se concluye que la resistencia biológica de la madera modificada se incrementó sensiblemente, no sólo debido a la hidrofobicidad inducida por la sustitución de los grupos hidroxilo accesible en los polímeros de madera por grupos menos polares del impregnante, sino también a la modificación de la celulosa (sustrato enzimático) que impide su ataque.

La modificación química condujo a la reducción del coeficiente de expansión volumétrica S y por ende al contenido de la humedad de equilibrio en comparación con la madera sin modificar. La diferente reactividad de los alcóxidos y por lo tanto el distinto grado de modificación de los componentes de la madera fundamentaría los resultados obtenidos.

5. CONCLUSIONES

- El análisis de los espectros FT-IR de la madera de *Araucaria angustifolia* modificada "in situ" con alcóxidos de silicio indicó la formación de un producto de condensación altamente estable en la superficie de los poros de la madera ($\equiv\text{Si-O-C}\equiv$).
- La elevada estabilidad dimensional (reducida expansión volumétrica por absorción de agua hasta el punto de saturación de las fibras) se sustentaría en la incrementada hidrofobicidad de la madera después de la modificación debido a la parcial ocupación de los poros por parte de los polisiloxanos y a la interacción arriba mencionada.
- La madera tratada con polisiloxanos mejoró la resistencia a la acción fúngica; ello se fundamentaría en la modificación del sustrato enzimático (componentes de la madera), ya que como se mencionara con sólo incluir al azar un sustituyente en un grupo hidroxilo del anillo glucosídico se logra el impedimento estérico, y además en la disminución de la humedad de equilibrio que limita el crecimiento de esporas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), a la UTN (Universidad Tecnológica Nacional) y a la CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Brock, T. D. and Madigan, M. T. (1991). *Biology of Microorganisms*. 6th Edn., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., USA, 222 págs.
- [2] Murashima, K., Nishimura T., Nakamura Y., Koga J. and Moriya T. (2002). Purification and characterization of new endo-1,4- β -D-glucanases from *Rhizopus oryzae*. *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 30, April 2002, pp. 319-326.
- [3] Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H. and Pretorius, I.,S. (2002). Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 66, March 2002, pp. 506-577.
- [4] Ramírez, P. y Cocha, J. (2003). Degradación enzimática de celulosa por actinomicetos termófilos: aislamiento, caracterización y determinación de la actividad celulolítica. *Revista Peruana de Biología*, Vol. 10, Nro.1, January 2003, pp. 67-77.
- [5] Papadopoulos, A. N.; Militz, H. and Pfeffer A. (2010). The biological behaviours of pine wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against soft rot fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol 64, April 2010, pp. 409-412.
- [6] Papadopoulos, A. N.; Hill, C. A. S. (2002). The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophoraputeana*. *Holz als Roh-und Werkstoff*, Vol. 60, March 2002, pp. 329-332.



- [7] Chang, H. T. and Chang, S. T. (2006). Modification of wood with isopropyl glycidyl ether and its effects on decay resistance and light stability. *Bioresource Technology*, Vol. 97, 2006, pp. 1265-1271.
- [8] Rowell, R. M. (2005). Chemical modification of wood. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composite*, Rowell, R.M. (ed.), Taylor and Francis, CRC Press, pp. 381-420.
- [9] Rowell, R. M. (2006). Chemical modification of wood: A short review. *Wood Material Science and Engineering*, Vol. 1, July 2006, pp. 29-33.
- [10] Rowell, R. M. (1983). Chemical Modification of Wood. *For. Prod. Abstr.*, Vol. 6, Nro. 12, December 1983, pp. 366-382.
- [11] Kumar, S. (1994). Chemical modification of wood. *Wood Fiber Sci.*, Vol. 26, Nro. 2, February 1994, pp. 270-280.
- [12] Gwon, J. G. et al. (2010). Characterization of chemically modified wood fibers using FTIR spectroscopy for biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, Nro. 6, June 2010, pp. 3212-3219.
- [13] Tjeerdsma, B. F. et al. (1998). Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *European Journal Of Wood And Wood Products, Biomedical And Life Sciences*, Vol. 56, Nro. 3, 1998, pp. 149-153.
- [14] Rashmi R. Devi, T. K. Maji, A. N. Banerjee (2004). Studies on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, Nro. 4, April 2004, pp. 1938-1945.
- [15] Lin Zhou; Chuigen Guo and Liping Li (2011). Influence of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloyl) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour-polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, Nro. 2, February 2011, pp. 849-855.
- [16] Zhang, Y. L.; Zhang, S. Y.; Chui, Y. H. and Wan, H. (2006). Effect of impregnation and in-situ polymerization of met hacrylates on hardness of sugar maple wood. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 99, Nro. 4, April 2006, pp. 1674-1683.
- [17] Kim, M. T. (1997). Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the FT-IR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds. *Thin Solid Films*, Vol. 311, 1997, pp. 157-163.
- [18] Pandey, K. K. et al. (2009). Study of dimensional stability, decay resistance, and light stability of phenylisothiocyanate modified rubberwood. *BioResources*, Vol. 4, Nro. 1, January 2009, pp. 257-267.
- [19] Rodríguez-Baeza, M. et al. (2003). Thermogravimetric study of the formation of cross-linked structures in the synthesis of poly (methylsiloxane). *J. Chil. Chem. Soc.*, Vol. 48, Nro. 2, February 2003, pp. 75-77.
- [20] Changyu Liu et al. (2011). Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process. *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2011, pp. 761-765.
- [21] Sócrates, G. (1994). Infrared Characteristic Group Frequencies. John Wiley & Sons, USA, pp. 125-129.