

MODERNOS SISTEMAS IGNÍFUGOS PARA LA PROTECCIÓN DE MADERAS DE BAJA DENSIDAD

Guadalupe Canosa^{1,2} y Carlos A. Giudice²

¹CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas), Calle 52 e/121 y 122, (1900) La Plata, Argentina

²UTN (Universidad Tecnológica Nacional), Calle 60 y 124, (1900) La Plata, Argentina

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue formular, elaborar y determinar el comportamiento de sistemas protectores, con características ignífugas, aptos para la protección de maderas.

Los paneles de ensayo para esta experiencia fueron preparados con *Araucaria angustifolia*; para este sustrato combustible de alta porosidad (elevado coeficiente de absorción de agua) se diseñaron esquemas protectores ignífugos altamente eficientes que incluyeron una impregnación previa basada en silanos de baja y alta hidrofobicidad (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano, respectivamente), polimerizados en los poros de las probetas de madera por el proceso sol-gel en dos niveles de retención, y la aplicación de recubrimientos superficiales con características intumescentes formulados con un ligante polimérico (resina acrílica pura hidroxilada) modificado con n-octodeciltrietoxisilano en dos relaciones másicas con el fin de aunar las características individuales de cada material formador de película.

Los resultados indican que algunos sistemas protectores ignífugos presentaron un excelente comportamiento ignífugo en Túnel inclinado (avance de llama y pérdida de masa, ASTM D3806), en Cabina de Índice de oxígeno, OI (mínima concentración en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio como una vela, ASTM D2863) y en Cámara horizontal-vertical (resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, método desarrollado por los autores).

I. INTRODUCCIÓN

El empleo de la madera en la construcción es muchas veces objetado por su carácter de material combustible frente a la acción del fuego y por su vulnerabilidad en los casos de incendio [1-3]. Sin embargo, esta aseveración no responde a una realidad absoluta sino que debe relacionarse con una serie de factores y situaciones que reducen la gravitación técnica y económica de la combustibilidad que acusan los materiales leñosos.

La velocidad de carbonización de la madera es más elevada al comienzo de la exposición al fuego. La excelente resistencia a la penetración (avance de la combustión desde el exterior hacia el interior de una sección en un material) que presenta la madera se debe a su baja conductividad térmica y a su capacidad de formar una capa carbonizada superficial ("char"), lo cual permite mantener sus propiedades físico-mecánicas por mayor tiempo que las estructuras de metal o cemento [4,6].

Las maderas densas con elevada relación volumen/área superficial, con mayor porcentaje de humedad y sin defectos en su estructura exhiben mejor comportamiento frente a la acción del fuego que aquéllas de mayor porosidad [7].

La protección de los materiales leñosos está limitada a un efecto retardante, ya que ninguna sustancia química puede transformar la madera en material incombustible dentro de los márgenes de un tratamiento económico razonable. Las experiencias e investigaciones efectuadas sobre el poder retardante de productos químicos indican que existe una amplia gama de sustancias que acreditan acción positiva sobre la reducción de pérdida de masa en el tiempo, la demora en la propagación del fuego y la permanencia de la combustión y de la brasa [8-12].

En consecuencia, el tratamiento con retardantes del fuego tiene por objeto prevenir pequeños focos de incendio y prolongar el comienzo de la ignición, proporcionando tiempo a tomar las medidas necesarias. La reducción de la combustibilidad de la madera puede conseguirse por impregnación de la misma y/o bien por la aplicación de recubrimientos especialmente formulados con características ignífugas [13-21].

El objetivo de estas investigaciones fue diseñar sistemas protectores ignífugos altamente eficientes para la protección de paneles de *Araucaria angustifolia*, los que incluyeron una impregnación previa basada en silanos de baja y alta hidrofobicidad (metiltrietoxisilano y n-octiltrietoxisilano, respectivamente), polimerizados en los poros de las probetas de madera por el proceso sol-gel, y la aplicación de recubrimientos superficiales con características intumescentes formulados con un ligante polimérico (resina acrílica pura hidroxilada) modificado con n-octodeciltrietoxisilano con el fin de aunar las características individuales de cada material formador de película.

II. IMPREGNACIÓN

El experimento incluyó: (i) la preparación de las probetas; (ii) la elección de los agentes modificantes; (iii) la selección de las condiciones de impregnación; (iv) el diseño de la forma de secado y curado y finalmente, (v) la determinación de la retención y absorción capilar de agua.

- Preparación de las probetas. Se seleccionó la especie *Araucaria angustifolia* debido a que es una madera macroporosa y moderadamente penetrable. Las probetas, libre de defectos, se prepararon con el tamaño adecuado para cada ensayo. Debido a que los grupos hidroxilo de la celulosa presentan baja accesibilidad (reactividad) [22], ésta fue previamente activada con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5) y luego lavada con agua destilada para eliminar el álcali remanente de la superficie; resulta oportuno mencionar que en este proceso generalmente se observa una eliminación parcial de la hemicelulosa y la lignina [23].

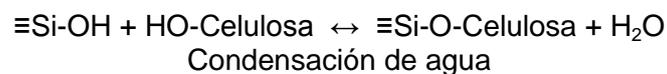
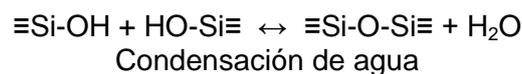
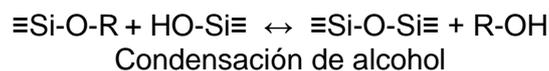
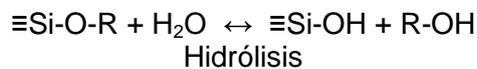
- Elección de los agentes modificantes. Dado que el empleo de monómeros derivados del silicio de bajo peso molecular permitiría una elevada reactividad con los grupos –OH de la celulosa presentes en la pared celular de los poros de la madera, se seleccionaron el metiltrietoxisilano (MTES) y el n-octiltrietoxisilano (OTES) con el fin de obtener impregnantes de diferente hidrofobicidad, Tabla 1. Para la impregnación, los silanos fueron solubilizados en tolueno-etilenglicol en una concentración de 12% v/v.

- Selección de las condiciones de impregnación. Éste se llevó a cabo bajo condiciones operativas controladas a 45-50 °C en autoclave equipado con bomba de vacío y compresor. El autoclave se cargó inicialmente con las probetas de madera y luego se aplicó un vacío de 500 mm Hg durante 10 minutos para eliminar el aire y el vapor de agua de las células facilitando así la penetración del modificador químico.

Luego, se incorporó la solución de alcóxidos correspondiente sin disminuir el nivel de vacío. En todos los casos, se seleccionó la relación 3/1 v/v solución impregnante/madera para asegurar que las probetas estuvieran completamente sumergidas durante todo el proceso.

Las condiciones operativas se ajustaron para lograr dos grupos de probetas con diferentes ganancias de peso de los modificadores químicos. Para ello, la presión se aumentó gradualmente desde 1,5 hasta 6,5 kg.cm⁻² para facilitar la penetración; esta etapa duró de 15 a 60 minutos. Posteriormente, se aplicó un ligero vacío (aproximadamente 200 mm de Hg durante 10 minutos) para eliminar el exceso de alcóxidos de la superficie de las probetas.

- **Secado y curado.** Finalizada la impregnación, las probetas fueron extraídas del autoclave, enjuagadas y expuestas en ambiente de laboratorio (20-25 °C; 60-65% de humedad relativa) durante 2 días para permitir en una primera etapa el completo secado (eliminación del solvente orgánico) y la evolución parcial de las reacciones de hidrólisis y condensación involucradas en el proceso sol-gel (curado) a través del agua absorbida desde el medio ambiente por las fibras de la madera:



La última reacción es lo que produce la modificación química de la madera, formando un polímero que recubre la pared interna del poro sin llegar a obturarlo [24-26].

- **Retención y absorción capilar de agua.** Las retenciones se determinaron gravimétricamente y se seleccionaron dos grupos de paneles: uno con 45-50 y el restante con 85-90 kg.m⁻³. Finalmente, se observó microscópicamente que la penetración, es decir la profundidad que alcanzó el impregnante, fue prácticamente completa (es decir, todo el espesor del panel) en el mayor nivel de retención y parcial en el restante.

Adicionalmente, y con el fin de correlacionar los niveles de retención con la hidrofobicidad de los polisiloxanos formados en los poros, se determinó el coeficiente de absorción capilar de agua, según los lineamientos de la norma ISO 15148. Esto es importante porque el agua absorbida por maderas expuestas al medio ambiente es la causante de fallas por pérdida de estabilidad dimensional, biodeterioro, solubilización de contaminantes ambientales, etc.

III. PINTURAS INTUMESCENTES HÍBRIDAS

Las etapas involucradas fueron las siguientes: (i) la formulación; (ii) la manufactura y finalmente, (iii) la aplicación.

- **Formulación.** En esta experiencia se diseñaron productos intumescientes híbridos en dos envases basados en un material polimérico químicamente modificado con un silano de cadena larga con el fin de aunar las propiedades intrínsecas de cada material:

Material formador de película. Se empleó como referencia una resina acrílica pura hidroxilada, Tabla 2. Los ligantes híbridos incluyeron la modificación de la citada resina acrílica con n-octodeciltrietoxisilano (ODTES, Tabla 1). Una de ellas en relación estequiométrica resina/ODTES, 2,5/1,0 p/p; para ello se contemplaron los tres grupos hidroxilo del silanol (generados por hidrólisis del trietoxisilano, 12,2% p/p) y el porcentaje de grupos hidroxilo sobre sólidos de resina (4,9% p/p). La restante se formuló con una cantidad en exceso de ODTES con respecto a la estequiométrica, 1,0/1,0 p/p.

Pigmentos activos. El agente carbonífero empleado fue el pentaeritritol (solubilidad en agua de 6,05 g/100 ml, a 20 °C), el agente esterificante fue un polifosfato de amonio (polvo blanco, con 30,2% de fósforo y 14,5% de nitrógeno y reducida solubilidad en agua a 20 °C, 0,18 g/100 ml) y finalmente el generador de gases seleccionado fue una melamina modificada (temperatura de descomposición, aproximadamente 130 °C; solubilidad en agua a 20 °C, 0,32 g/100 ml) [27-30].

Otros pigmentos. Como pigmentos ignífugos se emplearon un borato de zinc hidratado ($2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$) y alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [27-30]. El dióxido de titanio (TiO_2), variedad rutilo, se incorporó para mejorar el poder cubriente de la película, Tabla 3.

Aditivos. Complementariamente se seleccionó el agente reológico y los agentes tensioactivos dispersantes y estabilizantes.

La formulación tipo de las pinturas intumescentes híbridas se incluye en la Tabla 4.

- *Manufactura de los productos intumescentes.* Se llevó a cabo en un molino discontinuo de alta velocidad de agitación provisto de una doble camisa para termoestabilizar el sistema durante la dispersión de los pigmentos. En una primera etapa se incorporó la mezcla solvente (tolueno/acetato de etilenglicol, relación 2/1 v/v).

Posteriormente, a elevada velocidad de corte (1400 rpm), se introdujo gradualmente el aditivo reológico (gel de "castor oil" al 15% p/p) hasta conformar un sistema de adecuada viscosidad para la dispersión (flujo laminar, efecto "doughnut"); la agitación se prolongó durante aproximadamente 10 minutos. Luego se incorporaron los agentes tensioactivos (dispersantes y estabilizantes de la dispersión) y los pigmentos, bajo agitación intensa durante aproximadamente 30 minutos para alcanzar una adecuada dispersión.

Finalmente, a baja velocidad de corte (aproximadamente 700 rpm), se incorporó la resina acrílica en la relación establecida para alcanzar la PVC de 65%; se descargó la base dispersada en un envase adecuado y se controló el contenido de sólidos. El correspondiente silano en solución (50% v/v; mezcla solvente, tolueno/acetato de etilenglicol en relación 2/1 v/v) se dispuso en un segundo envase, en cantidad suficiente para alcanzar la relación expresada en sólidos resina acrílica/silano 2,5/1,0 y 1,0/1,0 p/p según la formulación considerada.

- *Aplicación de las pinturas intumescentes.* En una primera etapa se mezclaron los contenidos de los dos envases en las cantidades adecuadas. Posteriormente y sin tiempo de inducción, los paneles secados y parcialmente curados fueron pintados con los productos intumescentes experimentales con pincel en dos capas (24 horas de intervalo entre ellas).

En todos los casos y con el fin de asegurar el secado y curado del tratamiento protector, las probetas fueron mantenidas en condiciones de laboratorio controladas (25 ± 2 °C y $65\pm 5\%$ de humedad relativa) durante siete días; el espesor de película seca osciló entre 150 y 180 μm .

La observación visual y microscópica indicó la ausencia de cuarteado y agrietado, típicos de las películas basadas sólo en polisiloxanos como material formador de película. La identificación de los paneles se indica en la Tabla 5.

IV. ENSAYOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA FRENTE A LA ACCIÓN DEL FUEGO

- **Túnel inclinado (“two foot tunnel”)**: Se determinó el Avance de llama con la ecuación $AL=Ls-La$, donde Ls es el promedio de los tres valores consecutivos más altos del avance de llama (medidos con intervalos de 15 segundos) determinado en los paneles pintados y La es la distancia debida a la reflexión de la llama (55 mm) en un panel de cemento-asbesto desnudo seleccionado como referencia. También se evaluó la Pérdida de masa del panel PC (forma gravimétrica), de acuerdo a la Norma ASTM D 3806. Los ensayos descriptos fueron realizados por triplicado y promediados sus resultados.

- **Índice de oxígeno (cabina OI)**: Este ensayo determina la mínima concentración de oxígeno en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio como la de una vela. La importancia de la determinación del OI, no sólo radica en medir la facilidad de combustión para comparar resultados, sino que un OI mayor a 28% permite clasificar el material como incombustible.

El ensayo fue realizado por triplicado, a una temperatura de 22-25 °C y a una velocidad de flujo de 3,2 cm.s⁻¹, bajo los lineamientos de la Norma ASTM D 2863.

- **Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen, RIB (cámara horizontal-vertical)**: Para la primera etapa, el panel se expuso durante 20 segundos a la acción de la llama con 10 segundos de reposo: el número de ciclos de comportamiento autoextinguible se definió en 30 como máximo (se le asignó un punto por ciclo); para la segunda etapa, la acción de la llama se extendió a 50 segundos con períodos de descanso de 10 segundos: el número de ciclos de comportamiento autoextinguible se definió en 35 como máximo (se le otorgó dos puntos por ciclo) y finalmente, si el sistema continuó manifestándose como autoextinguible, la llama se mantuvo en forma constante durante 30 minutos como máximo (a cada minuto se le asignaron 5 puntos). Finalmente, se calculó el puntaje total por panel y se realizó el promedio de tres ensayos. La calificación máxima tiene un valor de 250 puntos.

V. RESULTADOS

- Retención de polisiloxanos y absorción capilar de agua

La representación gráfica de la absorción de agua expresada en términos máxicos por unidad de área (W) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t) permitió obtener, durante la fase inicial de la absorción, una recta cuya pendiente se denomina usualmente coeficiente de absorción capilar de agua (w); este coeficiente describe la tasa de absorción capilar del material. Los valores de w están incluidos en la Figura 1 (para la discusión de resultados, se considera que la viscosidad y la tensión superficial del agua destilada del medio se mantienen constantes por tratarse de ensayos termoestabilizados).

Los resultados indican que para el impregnante basado sólo en MTES (material no hidrofóbico y químicamente reactivo) no se observan cambios importantes en la cinética de la absorción capilar (w) ya que se alteraría muy poco o de manera no significativa la tensión superficial de los poros (se mantendría en alguna medida la afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular con las del agua líquida). En cuanto al nivel de retención, se observó una leve mejora en w con el valor más elevado; ello se fundamenta en que el

poro se recubriría totalmente con el material impregnante reactivo y dificultaría entonces levemente la absorción capilar.

Por otro lado, para el impregnante basado sólo en OTES (material hidrofóbico y químicamente reactivo) se registró una reducción significativa en los valores de w ; ello se debería a la alteración de la tensión superficial del poro (reducida afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular químicamente modificada con las del agua líquida). La reducción se acentuó con el nivel de retención más elevado, lo cual se fundamentaría en que los poros fueron recubiertos íntegramente con el material impregnante hidrofóbico, impidiendo así la absorción capilar de agua como también generando la expulsión del agua condensada en el interior de los poros que ingresó por permeabilidad en forma de vapor.

En resumen, dado que la pared celular de la madera se compone principalmente de polímeros con grupos hidroxilo y otros con oxígeno en su estructura que atraen la humedad formando puentes de hidrógeno, el recubrimiento de los poros con OTES genera capilares hidrofugados que impiden la entrada de agua en estado líquido (reducidos valores del coeficiente w), lo cual permite evitar la aparición de fallas en maderas expuestas en medios de alta humedad.

- Resistencia frente a la acción del fuego

Los resultados experimentales se indican en la Tabla 6; se calculó la varianza y posteriormente se realizó la prueba de Fisher F. Los resultados indican que los efectos principales considerados en este estudio exhibieron una importante influencia sobre la eficiencia ignífuga de los sistemas protectores diseñados.

Con el fin de establecer la eficiencia de cada sistema protector, en una primera etapa para establecer el comportamiento frente al fuego, se establecieron para los diferentes ensayos experimentales valores numéricos que oscilaron desde 0 hasta 10. Así por ejemplo, para el ensayo OI se le asignaron los valores 0 y 10 para 16 y $\geq 45\%$, respectivamente; para el avance de llama AL en el Túnel Inclinado 0 y 10 para 555 y 0 mm, respectivamente; para la pérdida de masa PC 0 y 10 para 7,38 y 0,00% respectivamente y finalmente para el ensayo de resistencia a la llama intermitente RIB 0 y 10 para 0 y 250 puntos, respectivamente; en todos los casos se consideraron valores intermedios.

Finalmente, para la interpretación estadística de los ensayos para establecer la resistencia a la acción del fuego, se promediaron los citados valores llevados a la escala de 0 a 10: el valor promedio más elevado indica el mejor comportamiento.

En cuanto a la **impregnación**, el análisis de los resultados indica que ambos impregnantes (MTES y OTES) presentaron comportamientos disímiles (valores medio 9,08 y 8,78, respectivamente) para los dos niveles de retención simultáneamente considerados, Figura 2. Esto se fundamenta en que si bien el MTES posee en su estructura una cadena hidrocarbonada más corta y por ende con menor capacidad para generar el deseable residuo carbonoso, el polisiloxano formado a partir del citado silano posee una estructura con mayor nivel porcentual de silicio que el polisiloxano generado por el OTES y por ende con características de un compuesto más "inorgánico", es decir de menor combustibilidad.

En lo referente a la influencia ejercida por el nivel de retención, la eficiencia ignífuga para ambos impregnantes fue directamente proporcional al nivel del agente modificante (85-90 kg.m^{-3} , 9,32; 45-50 kg.m^{-3} , 8,53), Figura 3. Para ambos niveles de retención, se corroboró el mejor comportamiento contra la acción del fuego de MTES con respecto a OTES, Tabla 7.

Finalmente, resulta oportuno mencionar que los impregnantes mejoraron sensiblemente el comportamiento de la madera sin tratamiento ignífugo (5,27). Ello estaría sustentado en la modificación química de la madera producida por la formación de productos de condensación altamente estables durante el proceso sol-gel, del tipo $\equiv\text{Si-O-celulosa}$; las reacciones involucran los grupos silanoles (generados por hidrólisis de los trióxidos de los silanos) y los hidroxilo de los componentes celulares de la pared de los poros (activados por el tratamiento alcalino previo a la impregnación).

En lo referente a las **pinturas intumescentes híbridas**, se observó que todas las probetas previamente impregnadas presentaron mejor performance frente a la acción del fuego con respecto a aquéllas sin impregnar, Tabla 7. Lo anteriormente mencionado se fundamentaría en que las reacciones químicas de curado involucrarían en las maderas sin impregnar los grupos hidroxilo de los materiales formadores de película de las pinturas y los de la celulosa de la madera mientras que, en las maderas impregnadas y parcialmente curadas, además reaccionarían los citados grupos correspondientes a los impregnantes. En este último caso, se lograría más alta estabilidad térmica por la mayor cantidad de enlaces químicos fuertemente estables, lo cual complementaría el control ignífugo que otorgan “per se” los propios impregnantes y las pinturas intumescentes.

Los ensayos permitieron también establecer diferencias de comportamiento entre las pinturas intumescentes: la mejor respuesta (performance frente a la acción del fuego) fue alcanzada por la pintura con resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0, seguida por aquélla basada en la relación 1,0/1,0 y finalmente por la pintura formulada sólo con resina acrílica pura, Figura 4. Se observa que las pinturas híbridas resultaron más eficientes que las formuladas con un solo material formador de película y además, que entre las híbridas, la relación estequiométrica presentó mejor performance ignífuga que la modificada con ODTES en exceso.

La Figura 5 muestra algunas micrografías SEM de las capas intumescidas correspondientes a los paneles A.1, A.2 y A.3. El análisis de las mismas indica que: (i) la pintura basada sólo en la resina acrílica pura presentó una distribución medianamente uniforme del tamaño de celda y con algunas grietas; (ii) la pintura de naturaleza acrílica modificada con ODTES en la relación estequiométrica generó una distribución muy uniforme del tamaño de celda y sin grietas; y finalmente, (iii) la pintura de naturaleza acrílica modificada con exceso de ODTES mostró una amplia distribución del tamaño de celda y con algunos grietas.

Similares características a las arriba indicadas fueron observadas en las otras capas intumescidas: la estructura (i), en las pinturas basadas en resina acrílica pura (A.4, A.7, A.10 y A.13); la estructura (ii), en aquéllas formuladas con la resina modificada con ODTES en relación 2,5/1,0 (A.5, A.8, A.11 y A.14) y la estructura (iii), en las híbridas en relación 1,0/1,0 (A.6, A.9, A.12 y A.15).

Se concluye que la eficiencia ignífuga depende fuertemente de la estructura física de la capa intumescida. Correlacionando las estructuras observadas en los SEM (Figura 5) y la resistencia a la acción del fuego (Tabla 7 y Figura 4) se concluye que la mejor performance lograda con la resina modificada con ODTES en relación estequiométrica se debe a su estructura uniforme y libre de “cracks”, lo cual otorga un aislamiento completo al sustrato. En cuanto al comportamiento de las pinturas basadas en la resina acrílica pura y en las modificadas con ODTES en exceso la presencia de “cracks” en la primera y el elevado tamaño de poro en la segunda actuarían como conductores del calor hacia el sustrato, lo cual disminuiría la capacidad protectora.

En resumen, el mejor sistema resultó ser aquél impregnado con MTES en el nivel más alto de retención y tratado con pintura intumescente basada en la resina acrílica modificada con ODTES en cantidad estequiométrica (valor medio 9,60 frente al 0,02 de la referencia).

Sin embargo, cuando la madera en servicio está insertada en un ambiente de alta humedad relativa, la elección del sistema protector podría contemplar la absorción capilar de agua por parte del sustrato impregnado ya que el agua retenida en las fibras de la madera genera fundamentalmente pérdida de estabilidad dimensional como así también degradación por acción de microorganismos y de contaminantes ambientales solubilizados. Teniendo en cuenta lo antes mencionado y que OTES presentó una eficiencia ignífuga sólo ligeramente inferior a MTES pero con un w sensiblemente más bajo (Figura 6), sería conveniente seleccionar para ambientes húmedos el sistema que contempla el impregnante OTES en su máxima retención seguido de la aplicación de una pintura intumescente basada en una resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0 p/p.

VI. CONCLUSIONES

Las observaciones visuales y microscópicas de los tratamientos ignífugos, conformados por la impregnación de silanos y la aplicación de cubiertas superficiales, permiten inferir el siguiente mecanismo de acción: (i) cuando la película híbrida superficial se calienta, la primera capa de resina se ablanda y se liberan los gases producidos por descomposición térmica del generador de gases permitiendo la intumescencia de la película; (ii) a continuación, el calor penetra en la capa adyacente más profunda donde los componentes inorgánicos pueden fundir o ablandarse retardando la conducción del calor, mientras que los orgánicos pueden ser degradados en productos más pequeños aportando a la formación del residuo carbonoso ("char"); (iii) el calor sigue penetrando y llega a otra capa más profunda aún, provocando también su degradación y formando productos que se transfieren a la zona de combustión a través del residuo carbonoso: la cinética del proceso parece disminuir a medida que el sistema forma un material carbonoso con alto contenido inorgánico que se acumula en las interfases durante la combustión, aísla el material subyacente y disminuye la pérdida de masa de los productos de descomposición dándole de esta manera un carácter autoextinguible; (iv) cuando el calor finalmente llega al sustrato impregnado, éste en primera instancia forma un residuo carbonoso por degradación hasta alcanzar la fase conformada por los polisiloxanos los cuales actúan como retardantes debido a la alta estabilidad térmica de su estructura y finalmente, (v) este proceso se repite generando interfases de material carbonoso hasta que los polisiloxanos reaparecen, dándole a la madera características autoextinguibles.

AGRADECIMIENTOS

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

REFERENCIAS

1. Forest Products Laboratory (US). (2010). Wood handbook: wood as an engineering material (No. 72). United States Department of Agriculture Forest Service • Madison, Wisconsin.
2. Athey, R. And Shaw, P. The problem with fire. European Coating Journal (10): 428-431, 1999.

3. Koslowsky, R. and Przybylak, M. Natural polymers, wood and lignocellulosic materials. *Fire Retardant Materials*, 293-317, Horrocks and Price Editors, CRC Press, UK, 2004.
4. S. Septien, S. Valin, M. Peyrot, C. Dupont, S. Salvador. Characterization of char and soot from millimetric wood particles pyrolysis in a drop tube reactor between 800 °C and 1400 °C. *Fuel* Volume 121, 1 April 2014, Pages 216–224
5. Gildas Nguila Inari, Steeve Mounquengui, Stéphane Dumarçay, Mathieu Pétrissans, Philippe Gérardin. Evidence of char formation during wood heat treatment by mild pyrolysis. *Polymer Degradation and Stability* Volume 92, Issue 6, June 2007, Pages 997–1002
6. K.W. Ragland, D.J. Aerts. Properties of wood for combustion analysis *Bioresource Technology* Volume 37, Issue 2, 1991, Pages 161–168
7. Tao Jiang, Xinhao Feng, Qingwen Wang, Zefang Xiao, Fengqiang Wang, Yanjun Xie. Fire performance of oak wood modified with N-methylol resin and methylolated guanylurea phosphate/boric acid-based fire retardant *Construction and Building Materials* Volume 72, 15 December 2014, Pages 1–6
8. G. Dobele, I. Urbanovich, A. Zhurins, V. Kampars, D. Meier. Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007) 47-51
9. Lin Zhou, Chuigen Guo, Liping Li. 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* 122-2 (2011) 849-855.
10. K.G. Pabeliña, C.O. Lumban, H.J. Ramos. Plasma impregnation of wood with fire retardants, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 272 (2012) 365-369.
11. Carlos A. Giudice, Paula V. Alfieri, Guadalupe Canosa. Siloxanes synthesized “in situ” by sol–gel process for fire control in wood of *Araucaria angustifolia* *Fire Safety Journal* Volume 61, October 2013, Pages 348–354
12. G. Dobele, I. Urbanovich, A. Zhurins, V. Kampars, D. Meier Application of analytical pyrolysis for wood fire protection control *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* Volume 79, Issues 1–2, May 2007, Pages 47–51
13. Zhu, Y.; Wang, W.; Cao, J. Improvement of Hydrophobicity and Dimensional Stability of Thermally Modified Southern Pine Wood Pretreated with Oleic Acid. *BioResources* 2014, 9 (2), 2431.
14. Samyn, P.; Stanssens, D.; Paredes, A.; Becker, G. Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces. *Journal of Coatings Technology and Research* 2014, 11 (3), 461.
15. Chih-Shen Chuang, Kuang-Chung Tsai, Te-Hsin Yang, Chun-Han Ko, Ming-Kuang Wang Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire-retardancy of painted thin plywood *Applied Clay Science* Volume 53, Issue 4, October 2011, Pages 709–715
16. Petric, M.; Knehtl, B.; Krause, A.; Militz, H.; Pavlic, M.; Pétrissans, M.; Rapp, A.; Tomazic, M.; Welzbacher, C.; Gérardin, P. Wettability of Waterborne Coatings on Chemically and Thermally Modified Pine Wood. *J. Coat. Technol. Res.* 2007, 4, 203.

17. Gang Bai, Chuigen Guo, Liping Li. Synergistic effect of intumescent flame retardant and expandable graphite on mechanical and flame-retardant properties of wood flour-polypropylene composites *Construction and Building Materials* Volume 50, 15 January 2014, Pages 148–153
18. Lang, Q; Zeng, B.; Pu, J. Characterization of chemical wood modification with melamine-urea-formaldehyde prepolymer on fast-growing wood. *Wood and Fiber Science* 2014, 46 (3)1
19. Karel G. Pabeliña, Carmencita O. Lumban, Henry J. Ramos Plasma impregnation of wood with fire retardants *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. Volume 272, 1 February 2012, Pages 365–369
20. Hakan Keskin, Musa Atar, Abdullah Togay. Impacts of impregnation with Imersol-Aqua on the compression strength of some solid wood material *Construction and Building Materials* Volume 22, Issue 7, July 2008, Pages 1402–1408
21. Ergun Baysal, Mustafa Altinok, Mehmet Colak, S. Kiyoka Ozaki, Hilmi Toker. Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) treated with borates and natural extractives *Bioresource Technology* Volume 98, Issue 5, March 2007, Pages 1101–1105
22. Meng, X.; Ragauskas, A. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. *Current Opinion in Biotechnology* 2014, 27, 150.
23. Kenji Kamid Cellulose in Aqueous Sodium Hydroxide Cellulose and Cellulose Derivatives *Molecular Characterization and its Applications* 2005, Pages 445–548
24. Yanjun Xie, Callum A.S. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Volume 41, Issue 7, July 2010, Pages 806–819
25. C. Christodoulou, C.I. Goodier, S.A. Austin, J. Webb, G.K. Glass Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane *Construction and Building Materials* Volume 48, November 2013, Pages 708–716
26. James MacMullen, Jovana Radulovic, Zhongyi Zhang, Hom Nath Dhakal, Lawrence Daniels, Joseph Elford, Marc Antoine Leost, Nick Bennett. Masonry remediation and protection by aqueous silane/siloxane macroemulsions incorporating colloidal titanium dioxide and zinc oxide nanoparticulates: Mechanisms, performance and benefits *Construction and Building Materials* Volume 49, December 2013, Pages 93–100
27. Hongfei Li, Zhongwu Hu, Sheng Zhang, Xiaoyu Gu, Huajin Wang, Peng Jian, Qian Zhao. Effects of titanium dioxide on the flammability and char formation of water-based coatings containing intumescent flame retardants *Progress in Organic Coatings* Available online 10 September 2014
28. Shuyu Liang, N. Matthias Neisius, Sabyasachi Gaan. Recent developments in flame retardant polymeric coatings *Progress in Organic Coatings* Volume 76, Issue 11, November 2013, Pages 1642–1665
29. Guadalupe Canosa, Paula V. Alfieri and Carlos A. Giudice. Hybrid Intumescent Coatings for Wood Protection against Fire Action *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (21), pp 11897–11905 DOI: 10.1021/ie200015k

30. Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yu, Gui-Peng Cai, Yiu-Wing Mai. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials Progress in Polymer Science Volume 38, Issue 9, September 2013, Pages 1357–1387

Tabla 1. Propiedades del silanos

Nombre químico	Metiltrietoxisilano	n-octiltrietoxisilano	n-octodeciltrietoxisilano
Estructura química	$(\text{CH}_3)\text{—Si—}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—Si—}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{—Si—}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Fórmula empírica	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Si}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{O}_3\text{Si}$
Abreviación	MTES	OTES	ODTES
Aspecto	Líquido e incoloro	Líquido e incoloro	Líquido e incoloro
Peso molecular	178,3	276,48	416,76
Densidad (25 °C), g.cm⁻³	0,895	0,880	0,875
Pureza (cromatografía gaseosa), %	99,0	98,0	97,0

Tabla 2. Propiedades de la resina acrílica pura hidroxilada

Contenido de sólidos, %	60,2
Solvente	Xileno/acetato de etilenglicol, 2/1 v/v
Viscosidad a 25 °C	X- Z Gardner; 15,2 Stokes
Índice de acidez, mg KOH/g	6,1
Densidad a 25 °C, g.cm⁻³	0,972
HO⁻ sobre sólidos, %	4,9

Tabla 3. Características de los pigmentos

Alúmina trihidratada	Aspecto, polvo cristalino granulado Densidad, 2,4 g.cm ⁻³ Absorción de aceite, 53 g/100 g Diámetro de partícula D (50/50), 0,65 μm
Borato de zinc hidratado y estabilizado	Aspecto, polvo blanco Densidad, 3,9 g.cm ⁻³ Absorción de aceite, 28 g/100 g Diámetro de partícula D (50/50), 5,20 μm
Dióxido de titanio (rutilo)	Aspecto, polvo muy fino blanco Densidad, 4,1 g.cm ⁻³ Absorción de aceite, 39 g/100 g Diámetro de partícula D (50/50), 0,25 μm

Tabla 4. Composición de las pinturas intumescentes*

Componentes	% v/v sobre película seca
Polifosfato de amonio	48,3
Pentaeritritol	17,7
Melamina	17,1
Dióxido de titanio	6,9
Borato de zinc hidratado	2,0
Alúmina trihidratada	1,8
Aditivos	6,2
Material formador de película (sólidos)	100,0

*Nota: las muestras se formularon con PVC de 65,0%

Tabla 5. Identificación de los paneles

Impregnante	Retención, kg.m⁻³	Tratamiento superficial	Identificación
---	---	Acrílica pura	A.1
	---	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.2
	---	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.3
MTES	45-50	Acrílica pura	A.4
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.5
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.6
	85-90	Acrílica pura	A.7
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.8
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.9
OTES	45-50	Acrílica pura	A.10
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.11
	45-50	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.12
	85-90	Acrílica pura	A.13
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 2,5/1,0 p/p)	A.14
	85-90	Acrílica/ODTES (relación 1,0/1,0 p/p)	A.15
Sin impregnante	---	---	Referencia

Tabla 6. Resultados experimentales

Muestra	Comportamiento frente al fuego			
	AL, mm	PC, %	OI, %	RIB
A.1	165	2,22	31	175
A.2	134	1,80	36	192
A.3	138	1,89	33	188
A.4	60	1,23	40	204
A.5	49	1,11	45	214
A.6	52	1,18	43	210
A.7	38	0,52	42	228
A.8	32	0,35	45	236
A.9	33	0,41	44	230
A.10	58	1,33	37	200
A.11	52	1,20	40	210
A.12	54	1,23	38	205
A.13	40	0,58	40	220
A.14	28	0,38	45	233
A.15	35	0,44	43	225
Referencia	555	7,38	16	2

Tabla 7. Eficiencia ignífuga de los sistemas protectores

Muestra	Valor medio de la serie
A.1	7,02
A.2	
A.3	
A.4	8,75
A.5	
A.6	
A.7	9,40
A.8	
A.9	
A.10	8,30
A.11	
A.12	
A.13	9,25
A.14	
A.15	
Referencia	0,02

Figura 1. Coeficiente de absorción de agua para las probetas impregnadas

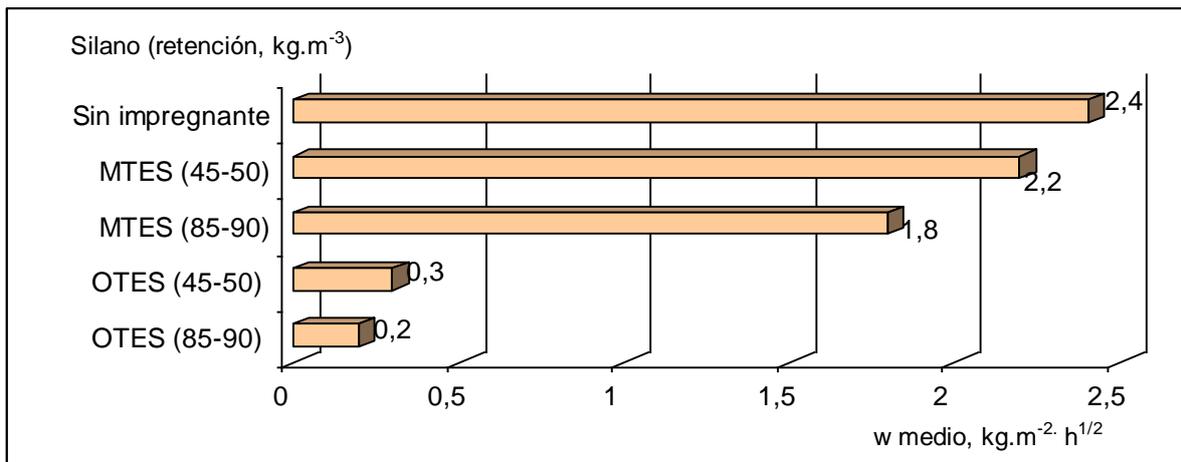
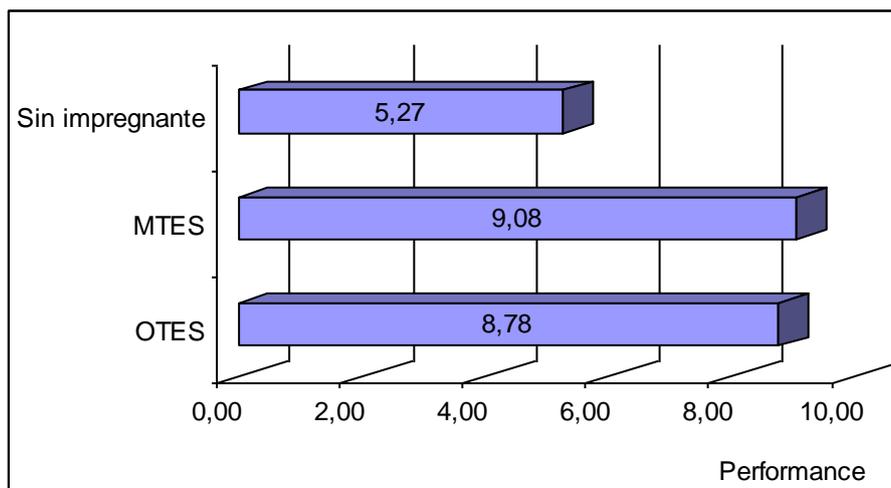
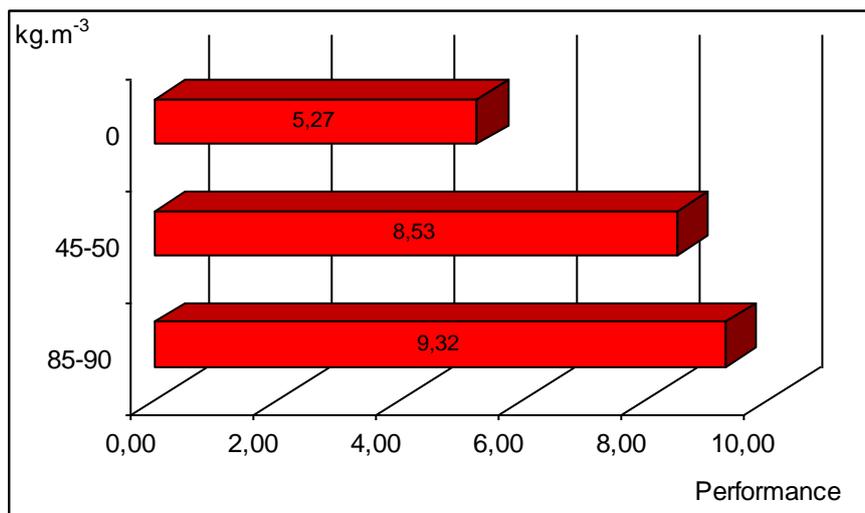


Figura 2. Comportamiento frente al fuego según el tipo de impregnante



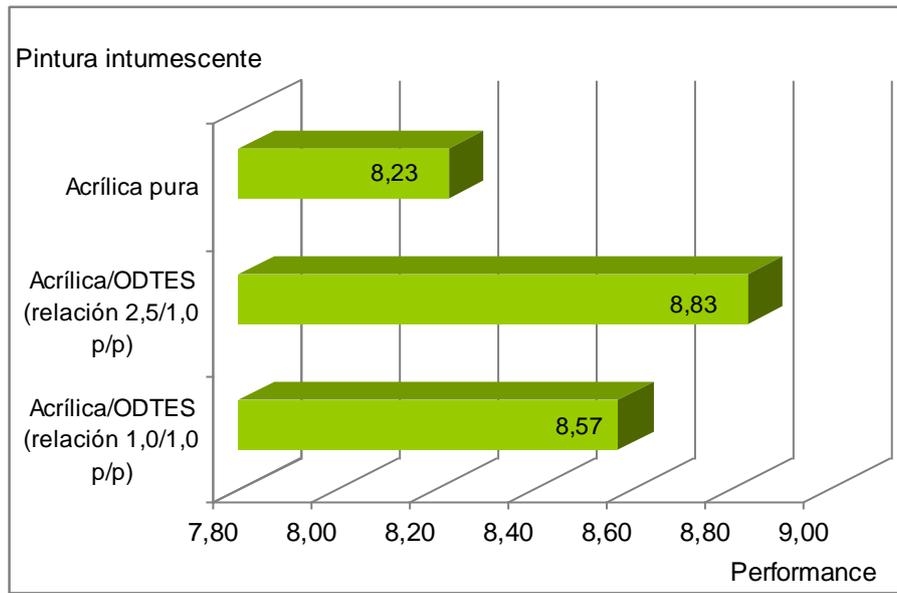
*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia

Figura 3. Comportamiento frente al fuego según el nivel de retención del impregnante



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia

Figura 4. Comportamiento frente al fuego según el tipo de pintura intumescente



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia

Figura 5. Micrografías SEM de capas intumescidas: arriba, resina acrílica pura; medio, resina acrílica modificada con ODTES en relación 2,5/1,0 p/p y abajo, resina acrílica modificada con ODTES en relación 1,0/1,0 p/p

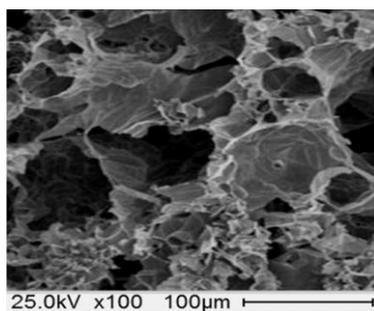
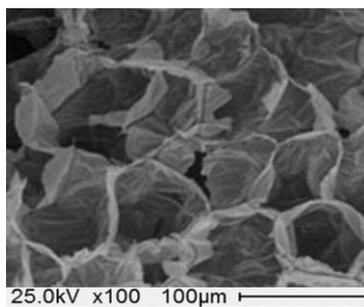
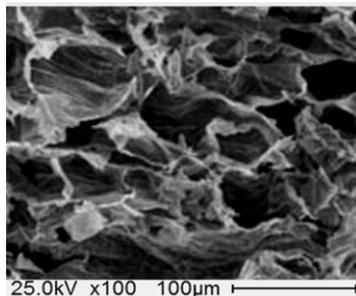
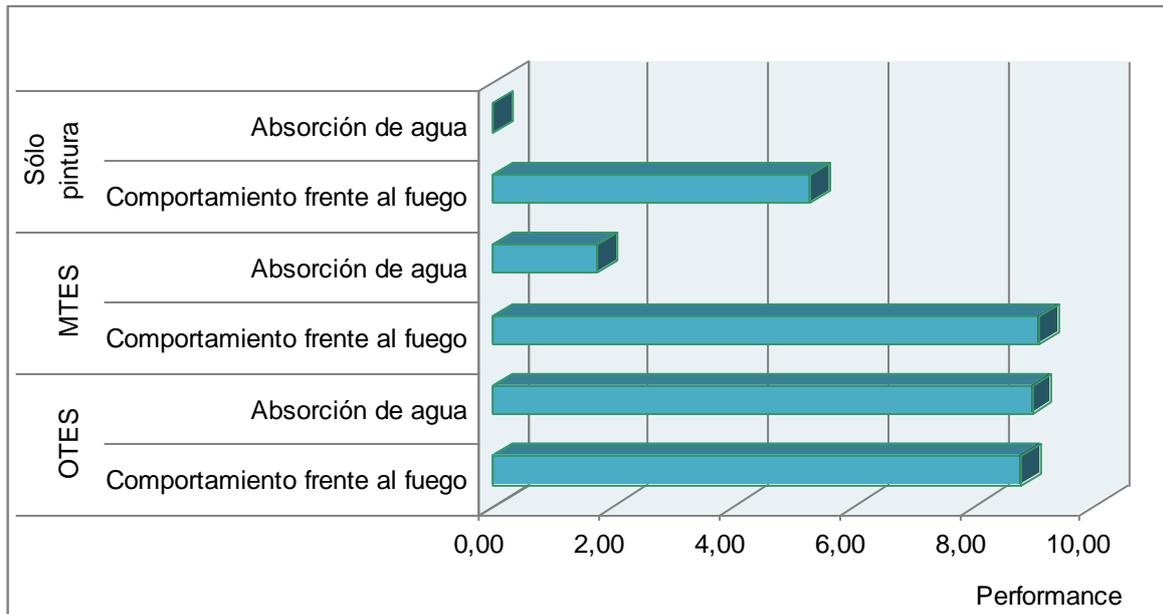


Figura 6. Performance de los sistemas protectores (impregnación y recubrimiento superficial)*



*Los valores graficados corresponden a la escala 0 a 10, en la que este último representa la más alta eficiencia