

MODIFICACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE MADERA MEDIANTE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO ALCALINO

Paula V. Alfieri^{1*}, María V. Correa^{2*}, Gustavo D. Veloso² y Vilma G. Rosato²

¹ CIDEPINT (Centro de Investigación y Desarrollo de Tecnología de Pinturas), La Plata, Argentina

² LEMIT (Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación en Tecnología)

*Corresponding authors: paulaalfieri@gmail.com; mavecorrea@hotmail.com

Misma contribución

Palabras clave: madera, cambio estructural, hidrorrepelencia, propiedades físico-mecánicas

RESUMEN

Se trataron probetas de *Pinus ponderosa* con agua a 100 °C y con una solución acuosa de NaOH (tratamiento hidrotérmico alcalino) con el fin de analizar la posible hidrorrepelencia de las mismas, basado fundamentalmente en los efectos que estos produce en la celulosa. Los ensayos de resistencia a la rotura, absorción de agua y análisis estructural permitieron concluir que estos métodos modifican la química y estructura de la madera, otorgando hidrorrepelencia debido a la pérdida estructural de las fibras de la madera, lo cual impide que se produzca el fenómeno de capilaridad, manteniendo su resistencia mecánica y estabilidad dimensional. Por lo tanto, el tratamiento resultó útil para proteger la madera para nuevas construcciones como así también para la consolidación y protección de maderas que componen bienes de importancia patrimonial.

INTRODUCCIÓN

La madera es un material biológico de naturaleza vegetal y composición química muy compleja, formada anatómicamente por albura y duramen. Esta organización estructural hace que la madera sea un material anisotrópico, con propiedades diferentes en sus tres planos normales de corte (transversal, radial y tangencial), que la convierten en un elemento particular y con propiedades diferentes a otros materiales comúnmente utilizados en la construcción [1-5].

Pese al avance de la tecnología de materiales, la madera sigue siendo una materia prima imprescindible, como así también conforma gran parte del patrimonio construido. Actualmente la tecnología de madera, se basa en la modificación química de la pared celular para otorgarle resistencia a la degradación biológica o por acción de agentes ambientales (viento, humedad, cambios de temperatura y radiación U.V.), entre otros. Esto se logra mediante el cambio polimérico de la celulosa de la pared celular. Por lo tanto, saber la composición química de la célula es saber la composición de la madera en su totalidad, y esto define las propiedades

físico-mecánicas de la madera y el grado de susceptibilidad que tendrá este material frente a distintos agentes deteriorantes [6-10].

El tratamiento de la celulosa nativa con solución acuosa de NaOH ha sido estudiado y se utiliza industrialmente y se conoce como mercerización. Al exponer a la celulosa al tratamiento NaOH exhibe polimorfismos debido al cambio de su estructura cristalina [11-13].

La aplicación de NaOH también fue estudiada en maderas; en estos trabajos concluyeron que la celulosa nativa de las paredes celulares, pierden sus formas cristalinas ($I\alpha$ y $I\beta$) y por lo tanto cambia la estructura de dichas paredes. Recientemente, se propusieron diversos métodos para la aplicación del tratamiento con NaOH y, además en la práctica, este tratamiento alcalino se aplica a varios materiales con el fin de obtener cambios en sus propiedades físicas [14-17].

Otro de los tratamientos estudiados es la modificación química de la madera por tratamiento térmico. Durante mucho tiempo ha sido reconocido como un método potencialmente útil para mejorar la estabilidad dimensional de la madera y aumentar su resistencia a la pudrición. La modificación térmica tradicionalmente se lleva a cabo entre las temperaturas de 180 °C y 260 °C, ya que con temperaturas inferiores a 140 °C resulta en cambios ligeros de las propiedades del material mientras que a temperaturas más altas resultan en una degradación del material y no una modificación. Por ello, es que recientemente se incluyó agua a estos tratamientos para generar una transferencia de calor dentro de la madera más efectiva sin la necesidad de grandes aumentos de temperatura. Tales procesos de tratamiento se los conocen como hidrotérmicos, y con ellos también se logra modificar las propiedades físicas y mecánicas [19-23].

Es por ello que el objetivo de este trabajo es la modificación química y estructural de la madera mediante el tratamiento hidrotérmico alcalino (agua a 100 °C combinada con una solución de hidróxido de sodio 2N) con el fin de analizar la hidrorrepelencia y propiedades físico-mecánicas del material provocados por las modificaciones implementadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon probetas de *Pinus poderosa* libre de defectos (libre de grietas, nudos, fendas), con las siguientes dimensiones: (200 x 30 x 10) mm.

Como agente modificador de la madera se utilizó tratamiento con agua a 100 °C y luego una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en concentración 2N. Para esto, las probetas se sumergieron en agua destilada durante 30 minutos a 100 °C; luego fueron retiradas y expuestas a horno durante 48 h a 55 °C. Posteriormente, las maderas fueron inmersas en la solución de hidróxido de sodio 2N durante 30 minutos, se retiraron y lavaron con agua destilada para eliminar el restante de álcali en la superficie.

Una vez terminado el tratamiento, las maderas se expusieron en una cámara con temperatura y humedad controladas (20 ± 2 °C y 60 ± 5 % HR) hasta alcanzar la humedad de equilibrio (peso constante).

La caracterización de las probetas modificadas químicamente fue realizada mediante análisis de imágenes observadas en microscopio óptico. Para esto se realizaron cortes ultradelgados de maderas para montar en un portaobjetos y se teñidos con azul de metileno al 3% como medio de contraste.

Por otro lado, un grupo de probetas se observaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) tras el recubrimiento de oro en la cara longitudinal, para poder obtener imágenes de alta calidad llevándolas a alto vacío.

- Ensayos de laboratorio

En cuanto a la modificación química de la madera, se estudió mediante la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros se obtuvieron utilizando un espectrófotometro Perkin Elmer (modelo Spectrum One), aplicando el método de ATR (reflectancia total atenuada) de un solo rebote. Además, se realizaron ensayos para caracterizar físico-mecánicamente las maderas modificadas. El equipo utilizado fue una máquina universal INSTRON 4483 con capacidad máxima de 150 KN. Los datos fueron registrados mediante el software Bluehill. Se ensayó la resistencia a la compresión bajo los lineamientos de la norma ASTM D198-08 [24]. Para este ensayo se utilizaron probetas con humedad relativa cercana a 12%. La velocidad utilizada para esto fue de 5 mm/min constante. Con los datos obtenidos se calculó la resistencia a la compresión (RC), el módulo de rotura (MOR), el módulo de elasticidad (MOE) y tensión en el límite de proporcionalidad (TLP), mediante las siguientes fórmulas:

$$RC = \frac{\text{Carga máxima de rotura (Kg)}}{\text{Sección transversal de la probeta (cm}^2\text{)}}$$

$$MOR \text{ (Kg/cm}^2\text{)} = 1.5 \times \frac{Q L}{b h^2}$$

$$MOE \text{ (Kg/cm}^2\text{)} = \frac{L^3}{4 b h^3} \times \frac{P}{\Delta}$$

$$TLP \text{ (Kg/cm}^2\text{)} = 1.5 \times \frac{P L}{b h^2}$$

Siendo: Q, la carga de rotura, en Kg; L, la distancia entre apoyos o luz de la probeta, en cm; b, el ancho de la probeta, en cm; h, altura de la probeta, en cm; P/Δ, la pendiente de la curva carga vs deformación, en el rango elástico, en Kg/cm y P, la carga máxima aplicada en el límite elástico, en Kg.

La estabilidad dimensional se realizó siguiendo los lineamientos del ensayo de Rowell y Ellis, 1978 [25]. Un ciclo completo es de seco a húmedo y luego húmedo a seco y sucesivamente hasta completar 8 ciclos. El secado en horno se realizó a 103 °C, hasta peso constante, el ciclo de húmedo se realizó mediante remojo de las probetas durante 24 horas, midiendo el cambio de peso y de volumen de las muestras. La eficiencia anti-hinchazón (ASE, antiswell efficiency) se puede considerar luego de los 8 ciclos como una medida de la estabilidad dimensional de la madera. Para calcular ASE se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$S, \% = 100 (V_2 - V_1) / V_1$$

donde V_2 es el volumen de las probetas saturadas y V_1 el de las secas en horno.

$$ASE, \% = 100 (S_s - S_m) / S_s$$

donde S_s y S_m son los coeficientes S promedio de las probetas sin modificar y modificadas, respectivamente.

Por otra parte, también se calculó la eficiencia de repelencia al agua de cada tratamiento (Water repellent efficiency, WRE) bajo los lineamientos de la norma ASTM D5401 [26]. La eficiencia se determinó promediando los 8 ciclos en forma comparativa entre los pesos de los tratados y los sin tratar mediante la fórmula:

$$\text{WRE, \%} = 100 [(A - B) - (C - D)] / (A - B)$$

donde A es el peso de los especímenes sin tratar luego del contacto con el agua, B los sin tratar antes del contacto con el agua, C el peso de los tratados luego del contacto con agua y D los tratados antes del contacto con el agua (todos en gramos).

La absorción capilar de agua se llevó a cabo según los lineamientos de la norma ISO 15148 [27]. Las probetas se dispusieron en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente), hasta alcanzar peso constante (P_1). Posteriormente, las probetas se sumergiendo en agua destilada la cara de ensayo a una profundidad constante de 2 mm. Luego de 24 h de inmersión, las probetas fueron extraídas, secadas superficialmente con papel y pesadas (P_2). La representación gráfica de la absorción de agua ($P = P_2 - P_1$) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t) se obtiene, una recta cuya pendiente se denomina coeficiente de absorción de agua (w), esto describe la tasa de absorción capilar del material.

Los resultados fueron analizados por test de T (Student) con nivel de significación $p < 0.05$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica permitido observar la morfología de la pared celular después del tratamiento. Esto demuestra que este método es capaz de modificar la estructura de la pared celular, que es evidencia en su interrupción, como se muestra en la Figura 1. El ataque hidrotérmico-alcalino de celulosa puede explicar este cambio morfológico producido por la pérdida de sus formas cristalinas.

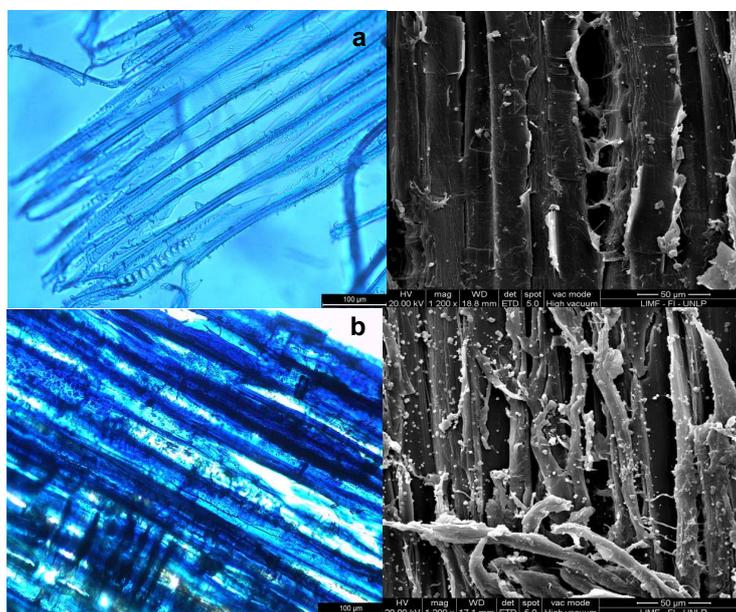


Figura 1. Microscopía óptica y electrónica (SEM) de maderas sin ningún tratamiento (a) con respecto a las que se sometieron al tratamiento hidrotérmico alcalino (b). Se observa la pérdida de la organización de las traqueidas y desorganización de sus paredes celulares.

Al modificarse la estructura de la madera, es importante evaluar la posible modificación de las propiedades físico-mecánicas, esto es importante al utilizar la madera como material estructural. Es por ello que se realizaron ensayos mecánicos. En este caso, un grupo de

probetas luego de ser tratadas, se mantuvieron durante tres semanas bajo condiciones de temperatura y humedad controladas, la humedad final a peso constante fue de 12 %. Los resultados promedio de MOR, MOE, TPL y RC se muestran en la Figura 2.

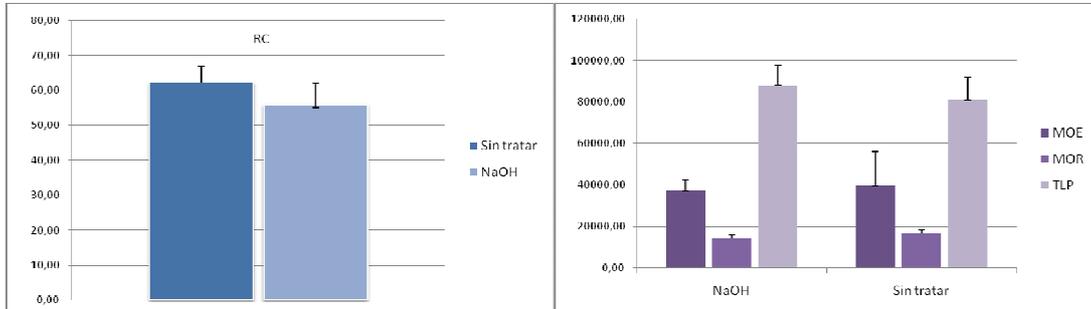


Figura 2. Los resultados promedio de RC (arriba) y MOR, MOE, TPL (abajo). Se observa que no hay diferencias significativas entre la madera tratada y sin tratar, en los cuatro parámetros evaluados

Los resultados presentados en la Figura 1 llevarían a considerar que hay pérdida de las propiedades estructurales. Sin embargo, los resultados de ensayos físico-mecánicos muestran que estas propiedades no cambian. Esto se puede explicar mediante los resultados observados en la Figura 3, donde se muestra que las maderas tratadas presentan la formación de una estructura en el lumen celular. Esta estructura correspondería a la repolimerización del principal componente estructural de la madera, la celulosa que otorgó un polímero reticulado con suficiente resistencia. Esto es debido a un aumento en la movilidad de la cadena molecular en las regiones no cristalizadas lo cual hace que las microfibrillas se reordenen en una nueva cadena molecular en las regiones donde el polímero original atacado quedó más laxo. Esto permite inferir que el tratamiento desorganiza las microfibrillas de celulosa y abre los anillos de los monómeros que la forman perdiendo la estructura de la pared celular, dejando así a las moléculas de celulosa con elevada energía libre. Posteriormente al dejarlo curar, y no exponer al sistema a ningún otro tratamiento reactivo, lo único que tendría para disminuir la entropía sería reaccionar con otro $-OH$ de celulosa y por cuestiones espaciales, es más probable que se encuentre con un $-OH$ enfrentado que con uno contiguo, resultando en una repolimerización. Esto entonces es lo que se observa en los lúmenes celulares, otorgando un aspecto de lúmenes obliterados y esto es lo que le otorga estabilidad físico-mecánica.

Por lo tanto es probable que la falta de organización se suplante por el entrecruzamiento que repolimeriza a la celulosa, haciendo que la madera no pierda sus características estructurales.

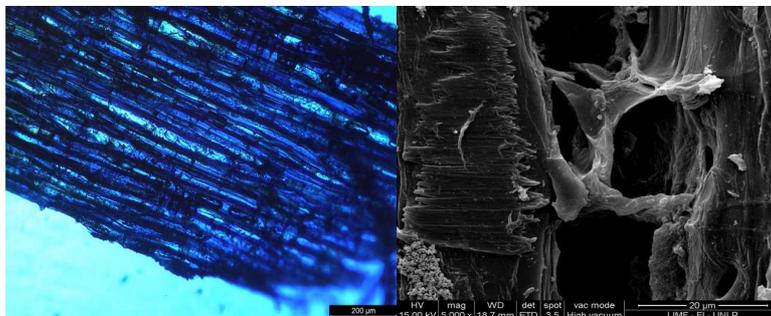


Figura 3. Microspía óptica y electrónica (SEM) de maderas tratadas y luego dejadas en cámara durante 3 semanas. Se observa que hay un entramado en el lumen celular, lo cual indica que la celulosa reacciona consigo misma pero desordenadamente lo cual sería responsable de su mantenimiento estructural.

Los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran y estas frecuencias varían solamente si cambia su entorno (densidad electrónica). Esto quiere decir que si hay una variación química, su densidad electrónica cambiará y por lo tanto el pico perteneciente a ese enlace dentro del espectro debe cambiar. Es por ello que en este estudio, para corroborar que la estructura entrecruzada luminal es celulosa se analizaron comparativamente los espectros obtenidos de maderas tratadas y sin tratar, Figura 4.

El análisis de los espectros indica que no existe diferencia entre los espectros de la madera tratada respecto a la sin tratar. Esto se correlaciona con la hipótesis de repolimerización de elementos preexistentes antes planteada: las vibraciones no cambian porque el entorno químico es el mismo, lo que se modifica es espacial y estructuralmente las microfibrillas de celulosa.

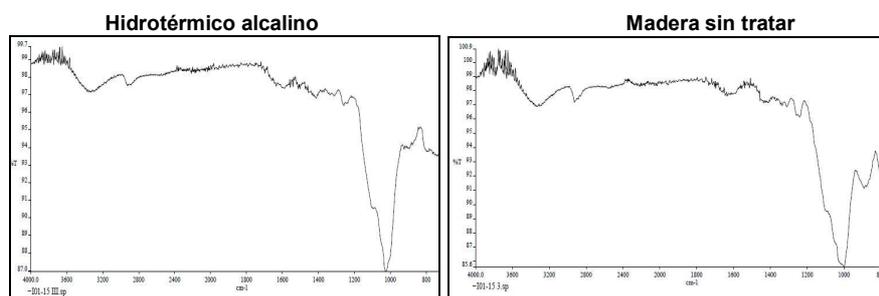


Figura 4. FT-IR de maderas tratadas y no tratadas. Estos se analizaron comparativamente los espectros obtenidos de maderas tratadas y sin tratar para corroborar que la estructura entrecruzada luminal es celulosa.

En cuanto a la estabilidad dimensional, se calculó los valores de ASE% en cada uno de los ciclos para luego promediarlos y obtener este coeficiente que describiría el comportamiento del material modificado. El promedio obtenido es de $39.20 \pm 11.75\%$, lo cual indica una aceptable estabilidad y mejor desempeño que la madera sin tratar.

Respecto de la hidrorrepelencia esto se estudió mediante WRE y w, Figura 5.

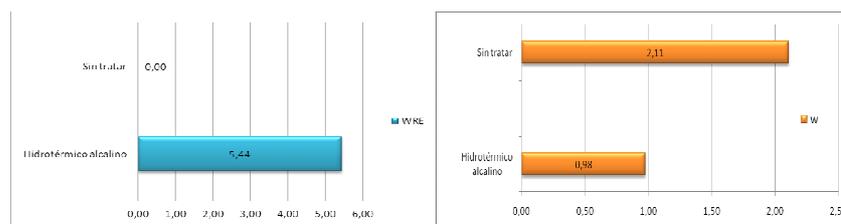


Figura 5. Resultados del análisis de hidrorrepelencia de maderas tratadas y sin tratar, mediante el cálculo de WRE (Water Repellency Efficiency) y w (absorción capilar de agua). Los resultados muestran diferencias significativas entre el material tratado con lo cual puede afirmarse que el tratamiento otorga hidrorrepelencia al material.

Los resultados de WRE como w muestran diferencias en los coeficientes calculados entre el material tratado y el sin tratar con lo cual puede afirmarse que el tratamiento otorga hidrorrepelencia al material. Esto podría ser explicado por la modificación de la celulosa: el tratamiento hidrotérmico alcalino provoca la esterificación de la misma resultando en una repolimerización de las microfibrillas con una reticulación muy diferente al que tiene la madera naturalmente.

Este cambio químico contribuye a disminuir de la higroscopicidad de la madera y, consecuentemente, las mejoras de su estabilidad dimensional y la durabilidad debido a que el cambio de la estructura luminal hace que cambie la capilaridad de las fibras y por lo tanto, la absorción de agua disminuye. Además, la reticulación cerrada impide que se formen puentes de hidrógeno entre los OH de la celulosa y los del agua, evitando que esta quede retenida y por lo tanto, no se produzca la saturación de las fibras, esto también explicaría el bajo cambio de volumen que se obtuvo en el ensayo de estabilidad dimensional.

CONCLUSIONES

La arquitectura molecular de la celulosa tiene un notable efecto en las propiedades físico-mecánicas de la madera como así también en su capacidad de absorber agua, de este modo, cualquier cambio en esta arquitectura repercute en el comportamiento estructural de este material, pudiendo esta propiedad ser utilizada beneficiosamente a los fines de protegerlo y consolidarlo de su natural deterioro.

En cuanto a los efectos del tratamiento propuesto, la reducción de la hinchazón (swelling) y la absorción de agua de la madera se atribuye a la destrucción de hemicelulosas y lignina, las modificaciones estructurales y los cambios químicos de la celulosa, lo cual produce una desorganización de la pared celular impidiendo que se genere el fenómeno de capilaridad y la fijación de las moléculas de agua.

Esto es debido a un aumento en la movilidad de la cadena molecular en las regiones no cristalizadas lo cual hace que las microfibrillas se reordenen en una nueva cadena molecular en las regiones donde el polímero original atacado quedó más laxo generando un material molecularmente diferente a la madera original. este cambio morfológico y estructural requiere tiempo (curado).

Se concluye entonces que el tratamiento hidrotérmico alcalino disminuye la absorción de agua de la madera manteniendo intactas sus propiedades físico-mecánicas, con lo cual es un tratamiento eficiente y económico para proteger madera para proteger la madera para nuevas construcciones como así también para la consolidación y protección de maderas que componen bienes de importancia patrimonial. Además, permite que la madera tenga un comportamiento físico-mecánico más homogéneo reduciendo uno de los inconvenientes que posee trabajar con madera, la heterogeneidad aún dentro del mismo especie.

REFERENCIAS

1. Bowyer, J.L., Shmulsky, R. and Haygreen, J.G. (2007) Forest Products and Wood Science: An Introduction, Blackwell Publishing Ltd., 201-221
2. Vignote Peña, S. (2006) Tecnología de la madera, 3ª edición, Mundi prensa libros, 678 pp.
3. Walker, J.C.F. (2006) Primary wood processing, Principles and practice, Springer, The Netherlands, Second Edition, Netherlands
4. Vishal Puri, Pradipta Chakraborty, Swapan Majumdar (2014) A Review of Low Cost Housing Technologies in India Advances in Structural Engineering, 1943-1955.
5. Taylor, A. M (2002) Heartwood Formation and Natural Durability-A Review Society of Wood Science & Technology, 34 (4) 587-611
6. Shmulsky, R. and Jones, P.D (2011) Forest Products and Wood Science, John Wiley & Sons, 532 pp.
7. U.S. Department of Agriculture (2013) The Encyclopedia of Wood, Skyhorse Publishing, Inc., 496 pp.

8. Ajuong, E. (2010) Degradation of Wood, Shreir's Corrosion, Corrosion and Degradation of Engineering Materials, 3, 2439–2446.
9. 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, 420 pp.
10. Militz, H. (2002) Treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art. In: Proceedings of Conference on “Enhancing the durability of lumber and engineered wood products” February 11-13, 2002, Kissimmee, Orlando. Forest Products Society, Madison, US.
11. Fengel, D., Jakob, H. & Strobels, C. (1995). Influence of the alkali concentration on the formation of cellulose. *Horzforchung*, 49, 505–511.
12. Fink, H. P. & Philipp, B. (1985). Models of cellulose physical structure from the viewpoint of the cellulose I→II transition. *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 3779–3790.
13. Okano, T. & Sarko, A. (1984). Mercerization of cellulose. I. X-ray diffraction evidence for intermediate structures. *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 4175–4182.
14. Tracton, A.A. (2005) *Coatings Technology Handbook*, Third Edition, CRC Press, pp. 936
15. Lombardo, C. (2009) Capítulo 9: Derivados químicos de la celulosa de alto peso molecular, en *Técnicas de Pulpificación*, 263-306.
16. 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.
17. Kenji Kamide Cellulose in Aqueous Sodium Hydroxide Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its Applications 2005, Pages 445–548
18. Nicolas Le Moigne, Patrick Navard (2010) Dissolution mechanisms of wood cellulose fibres in NaOH–water.; *Cellulose* 17(1):31-45. DOI: 10.1007/s10570-009-9370-5
19. Zhou, L. M., Yeung, K. W., Yuen, C. W. M. & Zhou, X. (2004). Characterization of ramie yarn treated with sodium hydroxide and crosslinked by 1,2,3,4- butanetetracarboxylic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 1857–1864
20. Andersons B, Andersone I, Biziks V, Irbe I, Chirkova J, Sansonetti E, Grinins J, Militz H (2010) Hydrothermal modification for upgrading the durability properties of soft deciduous wood. *IRG/WP 10-40494*: 1-12
21. Hill, C. 2006. *Wood Modification Chemical, thermal and other processes*; John Wiley & Sons, Ltd., ISBN: 0-470-02172-1; 239pp.
22. B. F. Tjeerdsma, H. Militz (2005) Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood, *Holz als Roh- und Werkstoff*, Volume 63, Issue 2, pp 102-111.
23. Takashi Tanimoto, Takato Nakano Side-chain motion of components in wood samples partially non-crystallized using NaOH–water solution *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1236–1241
24. ASTM D198-08. Standard Test Methods of Static Tests of Lumber in Structural Sizes
25. R.M. Rowell, W.D Ellis, Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method. *Wood and Fiber* 10(2), 104-111, 1978.
26. ASTM D5401 - 03(2014) Standard Test Method for Evaluating Clear Water Repellent Coatings on Wood
27. ISO 15148:2002 Hygrothermal performance of building materials and products. Determination of water absorption coefficient by partial immersion