

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE MADERA DE BAJA DENSIDAD CON SILANOS PARA OTORGARLE REPELENCIA AL AGUA

Paula V. Alfieri^{1,2}, Guadalupe Canosa^{1,2} y Carlos A. Giudice^{2*}

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

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

*caguidice@yahoo.com

Palabras clave: madera, impregnación, estabilidad dimensional, absorción de agua, permeabilidad

RESUMEN

Se investigó la modificación química de paneles de *Araucaria angustifolia*, impregnados con metiltrietoxisilano, n-octiltrietoxisilano y mezclas de ellos en diferentes relaciones para otorgarle a la madera repelencia al agua y una adecuada permeabilidad al vapor.

Los silanos polimerizan a través de reacciones de hidrólisis y condensación (proceso sol-gel): las reacciones de polimerización producen cambios químicos y nanoestructurales al incrementarse la cantidad de enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ hasta que se produce el endurecimiento del gel (film de xerogel). Simultáneamente con las reacciones antes mencionadas ocurre la modificación química de la madera que involucra reacciones de los silanos con los grupos hidroxilo de la madera.

Los polímeros organosilícicos formados en la pared celular de la madera permiten mantener inalterada la permeabilidad al vapor, mejorar la repelencia al agua y reducir la absorción capilar de agua. Estos resultados se basan en los siloxanos estables formados por el proceso sol-gel: los silanos forman por reacción química con los $-\text{OH}$ de la celulosa de la madera una capa no-oclusiva (el tipo de silano define la hidrofobicidad y la continuidad de la capa formada en el poro) que cubre el poro sin obturarlo, no permitiendo que el agua ingrese dentro de la madera pero permitiendo que el vapor pueda salir por repulsión hidrofóbica, impidiendo la aparición de fallas producidas por condensación de dicho vapor.

INTRODUCCIÓN

Muchos tratamientos protectores se aplican por impregnación a maderas de baja densidad para otorgarle repelencia al agua y para controlar patologías que presenta este sustrato (pérdida de estabilidad dimensional, crecimiento de microorganismos, eflorescencias, etc.).

Un impregnante eficiente debe reducir sustancialmente la absorción de agua del sustrato, presentar una adecuada penetración y mostrar una excelente resistencia a la exposición ambiental [1-7].

Los polímeros orgánicos usualmente especificados como impregnantes (acrílicos, poliuretánicos, epoxy, etc.) bloquean los poros decreciendo tanto el coeficiente de absorción capilar de agua como la permeabilidad al vapor de agua; esto último limita la cinética de secado [8,9]. El estudio de otros impregnantes llevó al uso de silicatos alcalinos como tratamientos reactivos; sin embargo como la reacción de silicificación requiere de una leve acidificación, la producción secundaria de carbonatos hace que estos tratamientos estén en desuso por la formación de manchas blancas [10-14].

Debido a que los compuestos organosiliconados como los silanos y siloxanos son usados como consolidantes e hidrofugantes para el hormigón y otros materiales en la construcción (ladrillos, revoques, etc.) están siendo estudiados para la protección de madera. Una amplia variedad de estos compuestos se describen en la bibliografía para su aplicación en madera [15-17].

Otros sistemas se han desarrollado para el tratamiento superficial de la madera como las pinturas con hexametildisiloxano y las microemulsiones con mezclas de silanos/siloxanos [18-20]. En estos trabajos se ha reportado además, que la protección mejora con el incremento de compuesto organosilícico en la formulación [21].

Los efectos relacionados con estos tratamientos verían desde la mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad y la resistencia al fuego hasta la de la hidrofobicidad de la madera [22-24].

Los silanos más comúnmente usados en la actualidad poseen cadenas hidrocarbonadas (unidas por uniones covalentes al silicio) que pueden o no estar funcionalizadas (por ejemplo con grupos amino); estas cadenas hidrocarbonadas deben tener una longitud que facilite la cinética de las reacciones de hidrólisis durante el proceso sol-gel (se incrementa a menor longitud de las cadenas hidrocarbonadas) y que otorgue hidrofobicidad a la madera (se incrementa con la mayor longitud de las cadenas hidrocarbonadas) [25-28].

Por lo arriba mencionado, en este trabajo se estudian las variaciones en ciertas propiedades de *Araucaria angustifolia* al modificarla químicamente por impregnación con alcoxisilanos con diferentes longitudes de cadenas hidrocarbonadas para otorgarle a la madera alta repelencia al agua, baja absorción capilar de agua y satisfactoria permeabilidad al vapor de agua.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los especímenes de madera.

Se prepararon probetas de *Araucaria angustifolia*, libres de defectos, con el tamaño apropiado para cada ensayo. La celulosa fue activada con una solución de hidróxido de sodio (pH 8.5) y luego las probetas fueron sumergidas en agua destilada por aproximadamente 5 minutos la remover el álcali remanente [29].

Selección de los reactivos modificadores.

Para obtener impregnantes con diferente hidrofobicidad, se seleccionaron metiltrietoxisilano (MTES; fórmula química, $C_7H_{18}O_3Si$; densidad, $0,895 \text{ g.cm}^{-3}$), n-octiltrietoxisilano (OTES; fórmula química, $C_{14}H_{32}O_3Si$; densidad, $0,880 \text{ g.cm}^{-3}$) y

mezclas de ambos en distintas relaciones en volumen. En estos ensayos se usó como mezcla solvente tolueno/acetato de etilenglicol en una relación 1/1. Las soluciones fueron preparadas al 7,5%.

Selección de las condiciones del proceso sol-gel.

Debido a que el pH ejerce una importante influencia en la forma final del polímero es una variable significativa del proceso sol-gel. En esta experiencia se consideró conveniente seleccionar un pH neutro a ligeramente ácido ($6,8 \pm 0,2$) para garantizar la crecimiento de las partículas en las tres dimensiones.

Selección de las condiciones de impregnación.

El proceso se llevó a cabo por el método Bethell a 45-50 °C: (i) se aplicó vacío inicial de 500 mm Hg durante 10 minutos, (ii) sin evacuar el vacío, se agregó la solución impregnante en una relación solución/madera de 3/1 v/v, (iii) la presión fue incrementada entre $1,5 \text{ kg.cm}^{-2}$ y $6,5 \text{ kg.cm}^{-2}$ durante 15 a 60 minutos y (iv) se aplicó vacío de 200 mm Hg durante 10 minutos. Finalmente, las probetas de madera fueron expuestas en una cámara bajo condiciones controladas de temperatura y humedad (20 ± 2 °C y $60 \pm 5\%$ HR) durante tres semanas para permitir la gelación y envejecimiento.

Para todas las probetas, la ganancia de peso promedio fue $3,1 \pm 0,1\%$ p/p; ésta se determina usando la ecuación $WG = [(W_m - W_o) / W_o] \times 100$, donde W_o es el peso de la probeta de madera pretratada y W_m el peso de la probeta sin impregnar (tanto W_o como W_m corresponden a probetas secadas en horno a 100 ± 3 °C hasta peso constante).

Ensayos de laboratorio.

Eficiencia Anti-swelling. El tamaño de las probetas fue 20x20x20 mm. El ensayo se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma ASTM D 4446 mientras que la saturación de agua se aseguró aplicando la norma ASTM D 4442. El valor de S se calculó usando la ecuación $S\% = 100(V_2 - V_1)/V_1$, donde V_2 y V_1 son, respectivamente, los volúmenes de las probetas saturadas y las secas en horno; el punto de saturación de las fibras K_f se calculó a partir de la ecuación $S\% = K_f \delta$ (donde δ es la densidad). Por otra parte, la eficiencia ASE se calculó usando la expresión $ASE\% = 100 (S_s - S_m) / S_s$, donde S_s y S_m son los coeficientes promedio S de la madera sin modificar y modificada respectivamente. Simultáneamente, otro grupo de paneles fue sumergido en alcohol isopropílico y luego se calculó S y ASE para evaluar la lixiviación de los n-ómeros residuales.

Absorción capilar de agua. El tamaño de las probetas fue 80x80x40 mm. El ensayo se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma ISO 15148: las probetas fueron colocadas en un horno a 50 °C y 23% de humedad relativa hasta peso constante (W_1); luego de inmersión durante 24 horas las probetas fueron secadas superficialmente y pesadas (W_2). La representación gráfica de la absorción ($W = W_2 - W_1$) vs $(t)^{1/2}$ permite obtener, durante la fase inicial de la absorción capilar, una línea recta cuya pendiente es el coeficiente de absorción capilar de agua (w) que describe la velocidad.

Permeabilidad al vapor de agua. El tamaño de las probetas fue 80x80x5 mm. El ensayo se llevó a cabo bajo los lineamientos de la norma ISO 7783-2: las probetas

fueron colocadas a una humedad relativa del 93% (expuestas a una solución saturada de dihidroxifosfato de amonio) hasta peso constante; luego se colocaron a 23 °C y 50% HR durante 120 horas y pesadas nuevamente. La permeabilidad al vapor de agua se calculó dividiendo La pérdida de peso por el tiempo y el área.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia Anti-swelling.

La efectividad de un tratamiento para alcanzar repelencia al agua puede definirse como su habilidad para reducir o prevenir el hinchamiento/contracción de la madera resultante del absorción/desorción de agua; por lo tanto, la repelencia al agua en condiciones de inmersión fue estudiada a través de los coeficientes Kf y ASE.

Para calcular el punto de saturación de las fibras Kf, se determinaron las densidades de las probetas sin tratar e impregnadas (secadas en horno a 100 ± 1 °C). Los valores fueron $0,495 \text{ g.cm}^{-3}$ y $0,522 \text{ g.cm}^{-3}$ (desviaciones estándar de 0,002 y 0,006) respectivamente.

En el caso de las probetas modificadas con sólo MTES, los resultados indican que se forma un recubrimiento en el poro denso y compacto (Figura 1), mejorando la performance respecto a la madera sin tratar debido a la modificación química de la misma (Figura 2). Sin embargo, esta mejora no es suficiente para prevenir el ingreso de agua líquida porque el MTES polimerizado no posee repelencia al agua (cadena hidrocarbonada corta).

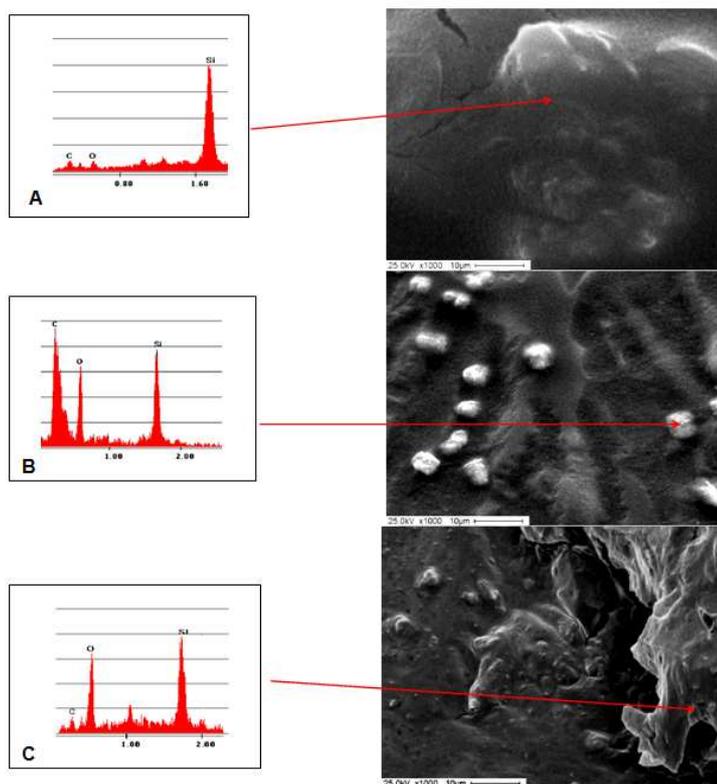


Figura 1. SEM-EDX dentro del poro: A, 100% MTES: capa compacta y continua; B, 100% OTES: capa discontinua con aglomerados por efecto estérico y C, MTES/OTES 50/50: recubrimiento de alta densidad en la pared del poro.

Por otro lado, la madera tratada sólo con OTES, también forma una capa pero en este caso es hidrofóbica (cadenas hidrocarbonadas largas) y discontinua por impedimento estérico (Figura 1); esto fundamentaría la mejor eficiencia Anti-swelling comparada con la madera sin tratar e incluso con la tratada con MTES.

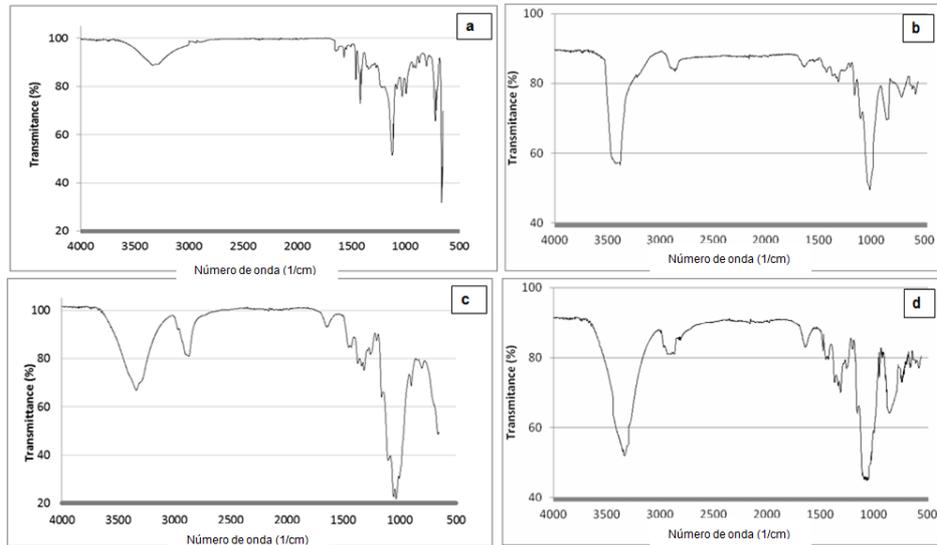


Figura 2. Espectro FT-IR de la madera impregnada con: (b) MTES, (c); OTES y (d) MTES/OTES 50/50: comparativamente, los cambios entre los espectros de la madera sin impregnación (a) y la químicamente modificada (b-d).

Con respecto a las mezclas de alcóxidos, los resultados indican que al incrementar el nivel de OTES en un principio se produce un decrecimiento de Kf y luego un aumento, (Figura 3). Los valores más bajos de Kf se encuentran para la relación 50/50 lo cual justificaría el reducido y aceptable valor del coeficiente S; los valores cercanos a esta relación también son aceptables.

El decrecimiento inicial de Kf con la edición de OTES se atribuye a que el OTES es más hidrofóbico que el MTES por tener cadenas hidrocarbonadas más largas.

Además, el reducido valor de Kf en las cercanías de la relación 50/50 estaría basado en la alta densidad de empaquetamiento (reducido impedimento estérico) y la óptima hidrofobicidad de los polímeros organosilícicos que cubren el poro.

Finalmente, el ligero incremento de los valores de S luego del mencionado rango, se debe a la formación de una capa reactiva pero discontinua por impedimento estérico (alta cantidad de grupos n-octilo) que impediría el recubrimiento total del poro (incrementando la absorción de agua).

Con respecto al ASE (Tabla 1), para los impregnantes basados sólo en MTES y OTES, los cambios químicos producidos en la interfase por reacción entre los impregnantes y los componentes de la pared celular decrecen sustancialmente el punto de saturación de las fibras, que conduce a un menor ASE que el de la madera sin tratar (Figura 2). Para las mezclas de MTES/OTES, los resultados indican que la reducción de la expansión volumétrica debido a la absorción de agua hasta el punto de equilibrio es significativo [30-36].

Para los polímeros organosilícicos más hidrofóbicos, la expansión volumétrica decrece entre 66 y 67%, mientras que para los con cadenas hidrocarbonadas más cortas la reducción estuvo entre 30 y 32%.

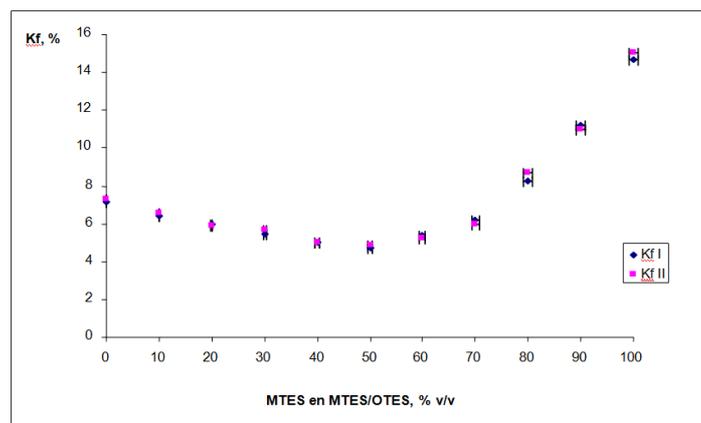


Figura 3. Kf (punto de saturación de la fibra) vs. Concentración de MTES en el impregnante.

Con relación a la lixiviabilidad, los valores de Kf and ASE fueron similares con y sin la exposición con el alcohol; esto se basaría en que los extractivos fueron removidos durante la etapa de la activación de la celulosa y en el alto grado de curado de los alcóxidos (bajo nivel de n-ómeros remanentes).

Absorción capilar de agua.

Los valores de w (Tabla 1) representan la efectividad del tratamiento como repelente del agua.

Tabla 1. Resultados de ASE y w

Alcoxido	ASE%		w, kg.m ⁻² .h ^{1/2}	
	I	II		
Metiltriatoxisilano	31,76	30,29	2,26 ± 0,11	
n-octiltriatoxisilano	66,90	66,25	0,23 ± 0,01	
Metiltriatoxisilano/ n-octiltriatoxisilano, relación v/v	10/90	70,37	69,80	0,25 ± 0,01
	20/80	72,24	72,72	0,30 ± 0,03
	30/70	74,64	73,69	0,37 ± 0,02
	40/60	76,87	76,88	0,43 ± 0,03
	50/50	77,94	77,50	0,61 ± 0,03
	60/40	75,00	75,91	0,85 ± 0,04
	70/30	71,08	72,28	1,25 ± 0,07
	80/20	61,56	59,79	1,52 ± 0,08
	90/10	47,95	49,34	1,90 ± 0,08
Referencia	-----	-----	2,41 ± 0,12	

Los resultados indicaron que la madera tratada con el impregnante basado sólo en MTES (no hidrofóbico y químicamente reactivo) no presenta cambios significativos en la cinética de absorción capilar (w) ya que la tensión superficial de la pared celular estaría nada o muy poco modificada (la afinidad entre las moléculas de la pared celular y el agua líquida no se ve alterada).

Además, para el impregnante basado sólo en OTES (hidrofóbico y químicamente reactivo) se registró un cambio significativo en la velocidad de absorción capilar (w) ya que la tensión superficial de la pared celular se modificó significativamente (reducida afinidad entre las moléculas de la pared celular modificadas y el agua líquida).

Para las diferentes relaciones MTES/OTES, el incremento del nivel porcentual del componente hidrofóbico llevó a una reducción del coeficiente w , hasta el rendimiento alcanzado por el impregnante basado sólo en OTES.

En resumen, las probetas tratadas sólo con OTES mostraron el menor valor de w : los capilares impermeabilizados impidieron el acceso del agua líquida por poseer una superficie hidrofóbica y no polar.

Permeabilidad al vapor de agua.

Esta propiedad es importante debido a que la madera debe ser permeable al vapor para evitar el deterioro que produce el agua acumulada en el interior de la misma.

Los resultados indican sólo una pequeña reducción en todas las maderas tratadas en relación con las sin impregnar; ésta estuvo entre el 9 y el 14%, tanto para los dos alcóxidos como para todas las relaciones ensayadas. El análisis de los resultados muestra que la habilidad de la madera para permitir la expulsión del vapor de agua no se alteró sustancialmente.

CONCLUSIONES

- Los impregnantes interactúan con los componentes de la pared celular durante las reacciones de hidrólisis y condensación (sol-gel), formando películas no oclusivas en los poros de la madera. Esto explicaría la protección total de la madera empleando bajos niveles de impregnante.

- La mayor impermeabilidad (menor K_f y mayor ASE) se observa en los tratamientos que formaron una interfase continua y altamente hidrofóbica. El coeficiente de absorción capilar de agua (w) disminuyó a valores satisfactorios para prevenir el deterioro del sustrato (disminuyó más del 70% respecto a la referencia).

- Los impregnantes organosilícicos le otorgaron una característica importante al sistema: la citada película no oclusiva mantuvo inalterada la permeabilidad al vapor de agua y el tipo de alcoxilano definió la hidrofobicidad y la continuidad de dicha película.

REFERENCIAS

- [1] Donath, S., et al. (2006) "Creating water repellent effects on wood by treatment with silanes". *Holzforschung* 60, pp 40-46.
- [2] Yuan, Z., et al. (2014) "Improvement of hydrophobicity and dimensional stability of thermally modified southern pinewood pretreated with oleic acid". *BioResources* 9(2), pp 2431-2445.
- [3] Petric, M., et al. (2007) "Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pinewood". *J. Coat. Technol. Res.* 4, pp 203-206.
- [4] Samyn, P., et al. (2014) "Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces". *J. Coat. Technol. Res.* 11(3), pp 461-471.
- [5] Wang, X., et al. (2013) "Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane". *Holzforschung*, 394(1), pp 97-112.
- [6] Heyu, et al. (2014) "In situ polymerization of phenolic methylolurea in cell wall and induction of pulse-pressure impregnation on green wood". *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(23), pp 9721-9727.
- [7] Lang, Q., et al. (2014) "Characterization of chemical wood modification with melamine-urea-formaldehyde prepolymer on fast-growing wood". *Wood and Fiber Sci.* 46(3), pp 1-11.
- [8] Yanjun, Xie, et al. (2013) "Effects of hydrophobation treatments of wood particles with an amino alkylsiloxane co-oligomer on properties of the ensuing polypropylene composites". *Compos. Part A: Appl. S.* 44, pp 32-39.

- [9] Daud, N., Shanks, R. (2014) "Epoxy-silica composites replicating wood cell structure". *Compos. Part A-Appl. S.* 62, pp11-15.
- [10] Canosa, G., et al. (2011) "Nanolithium silicates as non-flammable impregnants for *Pinus radiata*". *J. Fire Sci.* 29, pp 431-441.
- [11] Canosa, G., et al. (2013) "Dimensional stability, fire performance and decay resistance in wood impregnated with alkylalkoxysilanes". *Int. J. Eng. and Innov. Technol.* 3, pp 394-400.
- [12] Giudice, C.A., et al. (2013) "Decay resistance and dimensional stability of *Araucaria angustifolia* using siloxanes synthesized by sol-gel process". *Int. Biodet. Biodegr.* 83, pp 166-170.
- [13] Suat, Altun et al. (2010) "Effects of silica gel on leaching resistance and thermal properties of impregnated wood". *Wood Res-Slovakia* 55(4), pp 101-112.
- [14] Heyu, Chen, et al. (2013) "Impregnation of poplar wood (*Populus euramericana*) with methylolurea and sodium silicate sol and induction of in-situ gel polymerization by heating". *Holzforchung*, 68(1):45-52.
- [15] Hill, C. et al. (2004) "The use of organo alkoxysilane coupling agents for wood preservation". *Holzforchung* 58, pp 316-325.
- [16] Donath, S., et al. (2004) "Wood modification with alkoxysilanes". *Wood Sci. Technol.* 38, pp 555-566.
- [17] Mai, C., et al. (2005) "Aspects of wood modification with silicon compounds: material properties and process development". In: Proceedings of the Second European Conference on Wood Modification, H. Militz, C. Hill (Eds.), Göttingen, pp. 222-231.
- [18] Denes, A., et al. (1999) "Hexamethyldisiloxane-plasma coating of wood surfaces for creating water repellent characteristics". *Holzforchung*, 53(3), pp 318-326.
- [19] Mai, C., Militz, H. (2004) "Modification of wood with silicon compounds. Inorganic silicon compounds and sol-gel systems: A review". *Wood Sci. Technol.* 37(5), pp 339-348.
- [20] Mai, C., Militz, H. (2004) "Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds - A review". *Wood Sci. Technol.* 37(5), pp 453-461.
- [21] De Vetter, L., et al. (2009) "Fungal decay resistance and durability of organosilicon-treated wood". *Int. Biodeter. Biodegr.* 63(2), pp 130-134.
- [22] Sèbe, G., Brook, M. (2001) "Hydrophobization of wood surfaces: Covalent grafting of silicone polymers". *Wood Sci. Technol.* 35(3), pp 269-282.
- [23] Donath, S., Militz, H., Mai, C., (2006) "Treatment of wood with aminofunctional silanes for protection against wood destroying fungi". *Holzforchung* 60, pp 210-216.
- [24] Tshabalala, M., et al. (2003) "Surface chemistry and moisture sorption properties of wood coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel process". *J. Appl. Polym. Sci.* 88(12), pp 2828-2841.
- [25] Christodoulou, C., et al. (2013) "Long-term performance of surface impregnation of reinforced concrete structures with silane". *Constr. Build. Mater.* 48, pp 708-716.
- [26] Ferrero, F., Periolatto, M. (2013) "Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel". *Appl. Surf. Sci.* 275, pp 201-207.
- [27] Fink, J.K. (2013) "Silicones reactive polymers fundamentals and applications". In: *A Concise Guide to Industrial Polymers*, 2^o Ed., pp. 217-233.
- [28] Whelan, M., et al. (2013) "Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium". *Surf. Coat. Technol.* 235, pp 86-96.
- [29] Meng, X., Ragauskas, A.J. (2014) "Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates". *Curr. Opin. Biotech.* 27, pp 150-158.
- [30] Devi, R., et al. (2004) "Study on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate". *J. Appl. Polym. Sci.* 93(4), pp 1938-1945.
- [31] Pandey, K.K., Nagaveni, H.C. (2009) "Study of dimensional stability, decay resistance, and light stability of phenylisothiocyanate modified rubberwood". *BioResources* 4(1), pp 257-267.
- [32] Papadopoulos, A. et al. (2010) "The biological behaviours of pinewood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against soft rot fungi". *Int. Biodeter. Biodegr.* 64, pp 409-412.
- [33] Sonowal, J., Gogoi, P. (2010) "Dimensional stability, thermal degradation and termite resistant studies of chemically treated wood". *Int. J. Chem.* 2(2), pp 218-225.
- [34] Wu, G. (2012) "Physical and chemical performance of eucalyptus wood with impregnated chemicals". *BioResources* 7(1), pp 816-826.
- [35] Liu, C., et al. (2011) "Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process". *Appl. Surf. Sci.* 258, pp761-765.
- [36] Bückner, et al. (2014) "Evidence of Si-O-C bonds in cellulosic materials modified by sol-gel-derived silica". *Wood Sci. Technol.* 48(5), pp 1033-1047.