

MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MADERA Y ALGUNOS EFECTOS DE ADSORPCIÓN Y DESORPCIÓN

J.A. Honorato-Salazar

Investigador Titular, INIFAP, Campo Experimental San Martinito. Apdo. Postal No. 124. C. P. 74,000. San Martín Tex., Pue.
E-mail: amadorh@computex.com.mx

RESUMEN

El efecto de modificación química en la adsorción y desorción, así como el comportamiento de la deformación por fluencia de la madera fue estudiado. Cubos pequeños de abeto Sitka (*Picea sitchensis* Carr.) fueron modificados químicamente con una solución uno molar de n-isocianato de butilo (n-BuNC) en presencia de piridina a reflujo, comparándose después con bloques tratados con una solución de polietilén glicol 3350 (PEG) al 25% y bloques sin tratar. Se midió la contracción, expansión y deformación por fluencia de la madera en la dirección radial en bloques con un grado de abultamiento similar y usando un transductor diferencial variable lineal. Las eficiencias de antiexpansión y antideformación con respecto a los bloques de control también fueron calculadas. El comportamiento de deformación por fluencia se llevó a cabo a 20 °C y 90% de humedad relativa, aplicando 34% de la carga máxima. Los cambios dimensionales se realizaron a 20 °C cambiando la humedad relativa de 30 a 90% y después de 90 a 30%. Los valores del coeficiente de antiexpansión fueron de 67 y 53% para los bloques tratados con n-BuNCO y PEG respectivamente. Sin embargo, el cambio de dimensiones durante el ciclo de expansión y contracción fue 41% más bajas para bloques tratados con n-BuNCO y 31% más alto para los bloques tratados con PEG que los bloques de control. El nivel de la deformación por fluencia en los bloques tratados con n-BuNCO fue de 42.4% más bajo que los bloques de control, mientras que éste fue de 69.3% para los bloques tratados con PEG.

PALABRAS CLAVE: Modificación química, eficiencia de antiexpansión, deformación por fluencia, expansión, contracción.

CHEMICAL MODIFICATION OF WOOD AND SOME EFFECTS ON SORPTION AND CREEP BEHAVIOR

SUMMARY

The effect of chemical modification on sorption and creep behavior of wood was studied. Small blocks of Sitka spruce (*Picea sitchensis* Carr.) were chemically modified with a molar solution of n-butyl isocyanate (n-BuNCO) in the presence of refluxing pyridine and compared with blocks treated with a 25% solution of polyethylene glycol 3350 (PEG). Untreated control blocks were also used. Swelling, shrinkage and creep behavior of wood in the radial direction was measured on blocks with similar degrees of bulking and using a linear variable differential transducer. Anti-swelling and anti-creep efficiencies were also calculated with respect to untreated controls. Creep behavior was carried out at 20°C and 90% relative humidity for 24 hours, applying 34% of the maximum crushing strength. Dimensional changes were made by changing the relative humidity from 30% to 90% and then from 90% to 30% at 20°C for both conditions. The anti-swelling efficiency values were 67% and 53% for blocks treated with n-BuNCO and PEG, respectively. However, during a cycle of radial swelling and shrinkage, the change in dimensions was 41% for n-BuNCO-treated blocks and 31% higher for PEG-treated blocks than for the control blocks. The creep level of blocks treated with n-BuNCO was about 42.4% lower than that of untreated control blocks, while it was 69.3% higher for blocks treated with PEG.

KEY WORDS: Chemical modification, anti-swelling efficiency, creep, swelling, shrinkage.

INTRODUCCIÓN

La madera y los diferentes polímeros que forman la pared celular sufren cambios de forma y tamaño cuando hay cambios en la humedad relativa y la temperatura del medio ambiente, sobre todo por abajo del punto de saturación de la fibra. La remoción o entrada de agua en la

madera por abajo de este punto tiene una influencia muy marcada en sus propiedades físicas y mecánicas.

La deformación por fluencia de la madera, definida como el incremento de deformación a través del tiempo bajo un esfuerzo constante, es una de las propiedades mecánicas a largo plazo que es afectada por la humedad

y tiende a ser de mayor magnitud a contenidos de humedad más altos.

Los cambios de dimensiones de la madera debido a los cambios en el contenido de humedad se deben a que la pared celular está formada en una mayor proporción por celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos polímeros contienen grupos hidroxilo (-OH) y otros grupos que contienen oxígeno, los cuales atraen las moléculas de agua a través de enlaces de hidrógeno (Banks, 1990). Sin embargo, la higroscopicidad de la madera puede modificarse cambiando su naturaleza hidrofílica por medio de reacciones químicas entre algunas partes reactivas de los polímeros de la pared celular y algún otro compuesto químico, de manera que se formen enlaces covalentes entre los componentes (Rowell, 1983). Asimismo, los tratamientos químicos que causan un abultamiento de la pared celular y mantienen a la madera en un estado de expansión, también pueden reducir la higroscopicidad y los cambios dimensionales de la madera, tanto como el compuesto químico sea retenido en la pared celular.

Por otro lado, se considera que las propiedades mecánicas de la madera están controladas por interacciones atómicas y moleculares, principalmente por los enlaces intramoleculares e intermoleculares de las zonas ordenadas y amorfas de la pared celular. Durante la deformación por fluencia, los enlaces intermoleculares sufren rupturas y reformaciones continuas, dando lugar a movimientos moleculares y movimiento de segmentos de las cadenas de los polímeros que componen la pared celular. Estos enlaces intermoleculares son asociados con los enlaces de hidrógeno (Krausz y Eyring, 1975; Szabo e Ifju, 1970; Nissan y Sternstein, 1962)

La mayor parte de estudios de modificación química y tratamientos químicos de la madera, se han llevado a cabo para reducir la higroscopicidad de la madera y sus cambios dimensionales, pero muy pocos estudios se han realizado para disminuir la deformación por fluencia de la madera. Además, estudios que involucren ambos comportamientos son muy escasos.

Dado que los enlaces de hidrógeno están involucrados en la deformación por fluencia y que una reducción en el número de grupos hidroxilo resulta en una disminución en higroscopicidad, se podría asumir que al reducir la higroscopicidad de la madera habría también una reducción en su nivel de deformación por fluencia.

Tomando en consideración lo anterior, el presente trabajo se desarrolló con el fin de estudiar el efecto que tienen los tratamientos químicos en el cambio de la naturaleza higroscópica de la madera y ver si al presentarse una disminución en los cambios de humedad y dimensión, también se produce una reducción en el nivel de deformación por fluencia de la madera. Por lo cual, se eligieron dos tratamientos químicos, uno que formara enlaces estables con los grupos hidroxilo de la madera y

otro que causara abultamiento en la pared celular y que además formara enlaces de hidrógeno. Además se seleccionó un madera en la que se han llevado a cabo diversos estudios en la deformación por fluencia en madera sólida y tableros de partículas, así como estudios de modificación química, higroscopicidad y cambios dimensionales.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo experimental se llevó a cabo en el Departamento de Ciencia de la Madera de la Universidad de Gales, Bangor, Gran Bretaña.

Los compuestos químicos seleccionados fueron isocianato de butilo (n-BuNCO) y polietilen glicol (PEG) 3350. Esto fue para contrastar la forma en que estos compuestos reaccionan con la pared celular de la madera. De acuerdo con Stamm (1964), el máximo peso molecular del PEG que se considera como adecuado para penetrar en la pared celular es de 4 000. El peso molecular de 3 350 del PEG se seleccionó por estar cerca del peso molecular máximo y porque induce un mayor grado de abultamiento de la pared celular.

Ciento cincuenta bloques de madera de abeto (*Picea sitchensis*) libre de defectos, con dimensiones de 12 mm (R) x 17 mm (T) x 16 mm (L), fueron obtenidos de una troza siguiendo los mismos anillos de crecimiento. Los bloques se secaron a 25°C y 90% de humedad relativa (HR) por 3 meses, después a 20°C y 60 % de HR por otros 3 meses y posteriormente en un horno a 105°C hasta que alcanzaron un peso constante. Después se formaron tres grupos de 50 bloques, se etiquetaron, se pesaron y se midieron con un micrómetro.

Los bloques del grupo uno fueron modificados químicamente en una solución 1 molar de isocianato de butilo (n-BuNCO). Los bloques del grupo dos fueron impregnados con una solución al 25% de polietilen glicol (PEG) 3350. Los bloques del grupo tres se usaron como control.

Los procesos de modificación e impregnación se implementaron después de realizar trabajos experimentales previos, en los cuales se incluyeron tamaño de especímenes, tiempo de modificación o impregnación, porcentaje de llenado de los espacios vacíos interfibrilares de la madera, concentraciones del PEG y grado de abultamiento obtenido.

La modificación química con n-BuNCO se llevó a cabo de la siguiente forma: los bloques se sometieron a una extracción a reflujo en una mezcla de tolueno, acetona y etanol (4:1:1 v/v) por 4.5 horas y después se secaron en un horno a 105°C por 24 horas. Estos bloques se midieron y se pesaron. Posteriormente, en un vaso de reacción, se sumergieron en una solución 1 molar de n-BuNCO en piridina almacenada en hidróxido de potasio, aplicándose después vacío por dos horas. Después del vacío, los bloques se sometieron a una reacción con la solución por 4 horas, a extracción en acetona por 4 horas, se secaron en un horno a 105°C, se pesaron y se

midieron. La cantidad de n-BuNCO se calculó utilizando a densidad anhidra de la especie (0.43 g/cm^3) y asumiendo un llenado de los espacios vacíos interfibrilares de la madera del 20%.

La impregnación de los bloques del grupo dos con polietilén glicol (PEG) 3 350 al 25%, consistió en saturar las muestras con agua destilada mediante la aplicación de vacío por 8 horas y dejándolas en agua por una semana. Posteriormente se sumergieron en la solución por tres días, después de lo cual se mantuvieron en un desecador en condición saturada por seis días y se secaron a 20°C y 60% de HR por un mes. El secado final se realizó en vacío sobre pentóxido de sodio por 48 horas. Las muestras se pesaron y se midieron al finalizar el secado.

Quince bloques de cada grupo se saturaron en agua destilada siguiendo el procedimiento anterior. Después se pesaron y se midieron.

Con los datos registrados se calculó el contenido de humedad máximo (CHM), el coeficiente de expansión volumétrica (CEV), la eficiencia de antiexpansión (EAE) y el grado de abultamiento (GdA), utilizando las siguientes formulas:

$$\text{CEV (\%)} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100$$

Donde: V_1 = Volumen anhidro de la muestra antes de ser saturada

V_2 = Volumen saturado de la muestra

$$\text{EAE (\%)} = \frac{\text{CEV}_1 - \text{CEV}_2}{\text{CEV}_1} \times 100$$

Donde: CEV_1 = Coeficiente de expansión volumétrica de la muestra testigo o sin tratamiento

CEV_2 = Coeficiente de expansión volumétrica de la muestra tratada.

$$\text{GdA (\%)} = \frac{V_{01} - V_{02}}{V_{01}} \times 100$$

Donde: V_{01} = Volumen anhidro de la muestra testigo

V_{02} = Volumen anhidro de la muestra tratada.

Las pruebas de deformación, contracción y expansión lineal se llevaron a cabo en un cuarto acondicionado, utilizándose 5 bloques de cada grupo por prueba. En el caso de los bloques tratados se eligieron aquellos que presentaron un grado de abultamiento similar.

Para las pruebas de deformación, los bloques de cada grupo fueron acondicionados a 20°C y 90% de HR hasta

que alcanzaron un peso constante; después se les aplicó una carga constante del 34% de la carga máxima, en la dirección radial, por 24 horas bajo las mismas condiciones de temperatura y HR. En el caso de los cambios dimensionales, los bloques de cada grupo se acondicionaron a 20°C y 30% de HR. Después se cambió la HR a 90% por 24 horas, volviéndose a cambiar a 30% por otras 24 horas. Las deformaciones y los cambios dimensionales se registraron cada 5 minutos en una computadora a través de traductores y convertidores de señales.

Para caracterizar y cuantificar el efecto de los tratamientos sobre la deformación por fluencia se definió un factor de eficiencia de antideformación (EAD), utilizando los valores de deformación unitaria integral desarrollada durante el tiempo de experimentación considerado. Esto es:

$$\text{EAD (\%)} = \frac{\int_0^{24} \varepsilon(t)_2 dt}{\int_0^{24} \varepsilon(t)_1 dt} \times 100$$

Donde:

$\int_0^{24} \varepsilon(t)_1 dt$ = Deformación unitaria integral de la madera sin tratar.

$\int_0^{24} \varepsilon(t)_2 dt$ = Deformación unitaria integral de la madera tratada.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos de contenido de humedad máximo, coeficientes de expansión volumétrica, eficiencia de antiexpansión y eficiencia de antideformación, se muestran en el Cuadro 1.

CUADRO 1. Resultados promedio de los bloques control y tratados

Grupo	CHM (%)	CEV (%)	GdA (%)	EAE (%)	EAD (%)
Control	245.7 (9.82)	245.7 (9.82)	---	---	---
n-BuNCO	167.6 (8.53)	18.61 (1.91)	12.30 (0.56)	67.13 (3.05)	42.45
PEG 3350	190.5 (6.84)	8.74 (0.74)	12.96 (0.82)	53.05 (4.67)	-69.25

*Los números en paréntesis son las desviaciones estándar

En la Figura 1 se muestra la deformación por fluencia de la madera tratada y sin tratamiento, llevada a cabo a 20°C y 90% de HR. La Figura 2 muestra los resultados de expansión y contracción en la dirección radial.

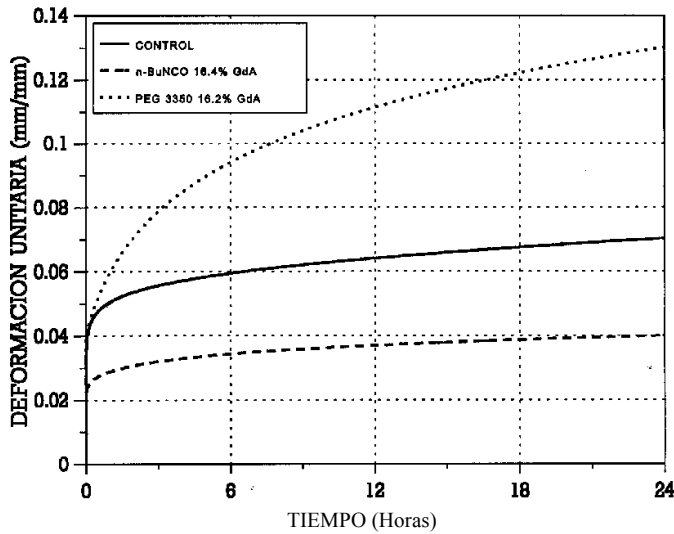


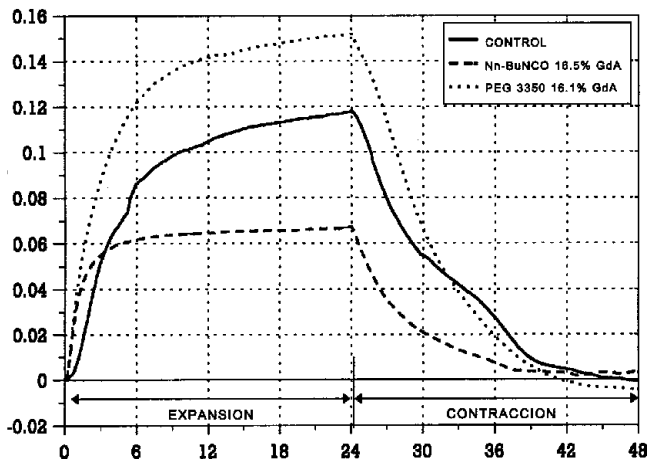
Figura 1. Deformación por fluencia.

Figura 2. Expansión y contracción lineal en la dirección radial.

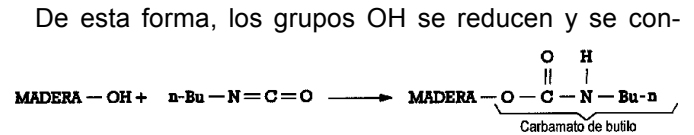
DISCUSIÓN

Los grupos OH presentes de los polímeros que componen la pared celular pueden enlazar fuertemente moléculas de agua y otros compuestos polares. Sin embargo, su capacidad de adsorción está determinada por la accesibilidad de los grupos OH en las regiones desordenadas y en la superficie de las fibrilas. Entre los grupos OH accesibles, sólo una fracción de éstos pueden ser capaces de reaccionar con las moléculas de agua. Esto se debe a que las fuerzas de atracción y la actividad de los grupos OH son afectadas por las conformaciones de los polímeros, por la diferencia de reactividad entre los mismos grupos OH y por el contenido de humedad (Stamm, 1977; Pizzi *et al.* 1987).

Cuando los grupos OH accesibles son de alguna manera reducidos por medio de la reacción con otros compuestos químicos o bloqueados por moléculas de otros agentes químicos, la disponibilidad y accesibilidad de los grupos OH disminuye, reduciéndose así la higroscopicidad y aumentando la estabilidad dimensional de la madera, debido a que la adsorción de agua causa muy poca expansión adicional.



Los grupos OH de los polímeros de la pared celular reaccionan con los isocianatos para formar un éster que contiene nitrógeno, llamado uretano o carbamato de butilo (West y Banks, 1987), esto es:



vierten en grupos hidrofóbicos. Adicionalmente, la formación del carbamato de butilo causa un depósito del compuesto químico en la pared celular y un incremento en el volumen de la misma o una expansión parcial, lo cual reduce la accesibilidad de las moléculas de agua en las superficies internas de la pared celular y simultáneamente se produce un efecto físico de “escudo” cuando el carbamato obstruye físicamente algunos de los grupos OH que no reaccionan con el isocianato (West, 1988; Martins, 1992). Esto se refleja en un menor contenido de humedad, en un menor coeficiente de expansión volumétrica y una reducción en los cambios dimensionales del 41% con respecto a la madera sin tratar.

En contraste, la impregnación con PEG no produce enlaces estables con los grupos OH, pero si causa que haya depósito de las moléculas de este compuesto en las cavidades celulares y en la pared celular, ocasionando una expansión parcial. Este compuesto al estar mecánicamente atrapado, produce una obstrucción en los grupos OH y disminución en el espacio vacío fibrilar (Furuno y Goto, 1974). Como resultado, el número de moléculas de agua se reducirá debido a que existe un menor número de grupos OH accesibles que sean capaces de reaccionar con las moléculas de agua. Sin embargo, el PEG es capaz de reaccionar con el agua (Stamm, 1964). Esto explica los valores más altos del contenido de humedad máximo que en el caso del n-BuNCO.

En los cambios dimensionales las moléculas de PEG reaccionan con las moléculas de agua, por lo que hay una mayor capacidad de adsorción y un cambio dimensional mayor; pero durante la desorción, las moléculas de agua causan probablemente una lixiviación del PEG, dando así valores negativos en la contracción. Como consecuencia, los cambios dimensionales con este tratamiento fueron de 31% más que aquellos observados en la madera sin tratar.

Bajo condiciones de carga, los enlaces de hidrógeno entre los polímeros de la pared celular y entre moléculas de PEG son alterados, facilitando el desplazamiento no solamente de los elementos de la pared celular, sino también el deslizamiento de las moléculas de PEG, lo cual causa una mayor deformación por fluencia. Por el contrario, los enlaces estables de carbamato de butilo ocasionan una ruptura y reformación menor en los enlaces de hidrógeno, puesto que hay un número menor de grupos OH. Asimismo hay menor movilidad de los segmentos moleculares de las cadenas de polímeros de la pared celular. Como consecuencia, el nivel de deformación por fluencia es 42.4% más bajo en los bloques trata-

dos con n-BuNCO y 69.3% más alto en los bloques tratados con PEG, comparados con los bloques de control. Esto coincide con los resultados obtenidos por Norimoto *et al* (1992), quienes también encontraron niveles de deformación más altos en madera de abeto (*Picea spp.*) tratada con PEG 1000 que en madera modificada con diversos compuestos químicos.

La estabilidad dimensional generalmente se evalúa por medio de la eficiencia de antiexpansión, por lo que generalmente se considera como un buen indicador de la reducción de la expansión o contracción de la madera tratada que está expuesta a cambios de humedad. Sin embargo, cuando la magnitud en los cambios de humedad es alta, los cambios dimensionales también tienden a ser de mayor magnitud, por lo que el coeficiente de eficiencia de antiexpansión resulta inadecuado. Esto se presenta para la madera tratada con PEG; la cual, cuando se somete a cambios extremos de humedad (Figura 1), sus cambios son mayores que para la madera no tratada. Además, esto se refleja en un valor negativo de EAD. Esto indica que el ASE no siempre es un buen indicador de que el compuesto químico utilizado para tratar a la madera sea efectivo en disminuir los efectos de otras propiedades físicas y mecánicas.

CONCLUSIONES

Los valores del contenido de humedad máximo y la deformación por fluencia fueron más altos para los bloques tratados con PEG 3350 y más bajos para los bloques tratados con n-BuNCO.

El coeficiente de anticontracción (ASE) fue positivo para el PEG 3350 y el n-BuNCO, pero el coeficiente de antideformación fue negativo para el PEG3350 y positivo para el n-BuNCO.

El coeficiente de eficiencia de anticontracción no es un indicador confiable que garantice el mismo efecto en los cambios dimensionales bajo cambios de humedad altos o en la deformación por fluencia.

Los polímeros de la pared celular deben formar enlaces estables mediante la reacción con los compuestos químicos, como en el caso del n-BuNCO, para que se reduzcan los cambios dimensionales, así como la deformación de la madera a largo plazo. La impregnación con agentes químicos que solamente causan abultamiento en la pared celular y que reaccionan con el agua (PEG 3350), tienen un efecto negativo en los cambios dimensionales y en la deformación por fluencia de la madera.

LITERATURA CITADA

- BANKS, W.B. 1990. Derivatisation of wood. In: Kennedy, J.F.; Phillips, G.O., eds. *Wood derivatives, composites and laminates*. Ellis Horwood, Chichester, England. PP 221-234.
- FURUNO, T.; GOTO, T. (1974): Structure of the interface between wood and synthetic polymer. V. The penetration of polyethylene glycol into woody cell wall. *Mokuzai Gakkaishi* 20(9): 446-452.
- KRAUSZ, A.S.; EYRING, H. 1975. *Deformation kinetics*. John Wiley

and Sons, New York, 398 p.

- NISSAN, A.H.; STERSTEIN, S.S. 1962. Cellulose as a viscoelastic material. *Pure and Applied Chemistry*. 5(1/2): 131-146.
- MARTINS, V. A. 1992. Dimensional stabilisation by chemical modification of wood. Ph. D. Thesis. School of Agriculture and Forest Sciences, University of Wales, Bangor, Great Britain, 340 p.
- NORIMOTO, M.; GRIL, J.; ROWELL, R.M. 1992. Rheological properties of chemically modified wood: Relationship between dimensional and creep stability. *Wood and Fiber Sci* 24(1): 25-35.
- PIZZI, A.; BARISKA, M.; EATON, N. J. 1987. Theoretical water sorption energies by conformaUon analysis. Part I. Crystalline cellulose. *Wood Sci. Technol.* 21: 235-248.
- ROWELL, R.M. 1983. Chemical modification of wood. *Forest Products Abstracts*. 6(12):363-382.
- STAMM, A. J. 1964. Factors affecting the bulking and dimensional stabilization of wood with polyethylene glycols. *Forest Prod. J* 14(9): 403408.
- STAMM, A. J. 1977. Monomolecular adsorption and crystallite diameters of cellulose from structural and adsorption considerations. *Wood Sci. Technol* 11: 39-49. SZABO, T.; IFJU, G. 1970. Influence of stress on creep and moisture distribution in wooden beams under sorption conditions. *Wood Sci.* 2(3): 159-167.
- WEST, H. 1988. Kinetics and mechanism of wood-isocyanate reactions. Ph. D. Thesis. School of Agriculture and Forest Sciences, University of Wales, Bangor, Great Britain, 349 p.
- WEST, H.; BANKS, W.B. 1986. Topochemistry of the wood-isocyanate reaction and analysis of reaction profiles. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 6(3): 411425.