

# CIENCIA y de los TECNOLOGÍA MATERIALES

## DIRECTOR

Dr. Ing. ZEGA, Claudio J.

## COMITE EDITOR

Ing. DI MAIO, Ángel A.

Ing. GIACCIO, Graciela

Dr. Ing. GREGORUTTI, Ricardo

Dra. Ing. LOPEZ, Anahí

Ing. MARCOZZI, Rosana

Dr. Ing. MOREA, Francisco

Dra. Ing. TORRIJOS, María Celeste

Ing. TRAVERSA, Luis P.

Dra. ROSATO, Vilma G.

Dr. Ing. VILLAGRAN ZACCARDI, Yury A.

Dr. Ing. ZERBINO, Raúl L.

## ÍNDICE

- |   |           |
|---|-----------|
| <b>1.- La susceptibilidad magnética como indicadora de temperaturas de calcinación de suelos. Relación con el contenido de calcio. M. Gómez Samus, Y. Rico, M. Gusso, M. Canosa, J. C. Bidegain</b> | <b>7</b>  |
| <b>2.- Estudio de aceros al manganeso nitrogenados. M. Rossi, C. Rodríguez Torres, R. Gregorutti, J. Grau</b>   | <b>17</b> |
| <b>3.- Atlas de hormigón arquitectónico: resultados preliminares de los aspectos estéticos obtenidos con moldes de madera. A. López, A. R. Di Sarli</b>   | <b>25</b> |
| <b>4.- La materialidad en la construcción de paisajes de las áreas urbano portuarias: el barrio campamento de ensenada. M. Aversa</b>   | <b>41</b> |
| <b>5.- El monumento funerario al capitán de navío Jorge Yalour en el Cementerio Municipal de La Plata. R. Lofeudo, R. Delâge, J. Longoni</b>  | <b>53</b> |
| <b>6.- Impregnación de maderas de baja densidad con hidrofugantes organosilícicos</b>   | <b>61</b> |
| <i>P. V. Alfieri, L. P. Traversa, G. Canosa, C. A. Giudice</i>  |           |



***Título:***

Ciencia y Tecnología de los Materiales.

***Editor responsable:***

LEMIT - 52 e/121 y 122. 1900 - La Plata. Buenos Aires. Argentina.

***Diseño y diagramación:***

Prof. Sebastian Marquez

***Cantidad de ejemplares:*** 500

Las opiniones expresadas en los artículos de esta Revista son responsabilidad exclusiva de los autores. Se permite la reproducción total o parcial de los trabajos, siempre que no se altere su sentido y se anexe los datos bibliográficos completos de la Revista, el artículo y los nombres de sus autores.

The views in the articles of this Journal are the sole responsibility of the authors. Reproducing all or part of the papers is allowed, provided its meaning is not changed and added the complete bibliographic data of the Journal, the article and authors names.

# IMPREGNACIÓN DE MADERAS DE BAJA DENSIDAD CON HIDROFUGANTES ORGANOSILÍCICOS

## SOFTWOOD TREATED WITH WATER-REPELLENTS ORGANOSILICS IMPREGNANTS

P. V. Alfieri<sup>1</sup>, L. P. Traversa<sup>2</sup>, G. Canosa<sup>3</sup>, C. A. Giudice<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Profesional Asistente CIC-LEMIT, paulaalfieri@gmail.com

<sup>2</sup> Investigador Emérito CIC-LEMIT, direccion@lemit.gov.ar

<sup>3</sup> Investigador Adjunto CIDEPINT-CONICET, guadalupecanosa@yahoo.com.ar

<sup>4</sup> UTN-FRLP, giudiceca@gmail.com

### RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades de madera de *Araucaria angustifolia* modificada químicamente por impregnación con alquilalcoxisilanos con diferente longitud de cadena hidrocarbonada, hidrolizados y condensados “in situ” por el proceso sol-gel, con el fin de lograr fundamentalmente alta estabilidad dimensional, baja absorción de agua, como así también satisfactoria permeabilidad al vapor de agua.

Los impregnantes organosilícicos seleccionados mejoraron la estabilidad dimensional, disminuyeron la absorción capilar de agua y mantuvieron la permeabilidad al vapor de agua con respecto a las muestras no tratadas, debido a la formación del recubrimiento en las paredes celulares de la madera. Este recubrimiento se produce en algunas áreas que rodearían áreas no tratadas lo cual fundamentaría que es posible alcanzar la protección de toda la madera con el bajo nivel de impregnante empleado.

Por último, se observó que la naturaleza química del impregnante define la hidrofobicidad del recubrimiento formado sobre la pared celular e incide sobre la cinética de la absorción capilar; por su parte, la estructura del impregnante influye sobre la continuidad y forma del citado recubrimiento e incide en el grado de estabilidad dimensional.

**Palabras clave:** maderas, alquilalcoxisilanos, impregnación, hidrorrepelencia, estabilidad dimensional

### ABSTRACT

In this paper *Araucaria angustifolia* wood were chemically modified by impregnation with alkylalcoxisilanes which present different hydrocarbon chain length, in order to achieve high dimensional stability, low water absorption as well as satisfactory permeability to water vapor. The chemical modification was based on the hydrolysis and condense reactions “in situ” of the sol-gel process.

The impregnants formulated showed improved dimensional stability, decreased capillary water

absorption and maintained water vapor permeability with respect to the untreated samples due to the formation of the coating on the cell walls of the wood. This coating occurs in some areas that would surround untreated areas; this observation would fundament the protection of all wood with the low level of impregnant used.

Finally, it was observed that the chemical nature of the impregnant defines the hydrophobicity of coating formed on the cell wall and affects the kinetics of the capillary absorption. On the other hand, the structure of the impregnant influences the continuity and shape of said coating and it affects the degree of dimensional stability.

**Keywords:** wood, alkylalkoxysilanes, impregnation, water repellency, dimensional stability.

## INTRODUCCIÓN

Los tratamientos protectores para madera de baja densidad (impregnación o aplicación de recubrimientos) se aplican en muchos casos con el objetivo de otorgarle repelencia al agua para evitar o controlar las patologías que usualmente presentan dichos sustratos (falta de estabilidad dimensional, manchas de humedad, desarrollo de microorganismos, eflorescencia, etc.) [1-6].

Un impregnante eficiente debe reducir sensiblemente la absorción de agua del sustrato sin tratar, presentar adecuado poder de penetración y mostrar excelente resistencia al medio de exposición [5-6].

Para su selección una característica fundamental a tener en cuenta es el tamaño de los poros del sustrato; éstos se pueden clasificar en: (i) microporos con un radio inferior a  $10^{-8}$  m: no se produce pasaje capilar de agua líquida por impedimento estérico y por lo tanto, los materiales con esta dimensión de poros resultan difícilmente impregnables; (ii) macroporos con un radio comprendido entre  $10^{-8}$  y  $10^{-4}$  m: permiten el transporte capilar del agua y resultan fáciles de impregnar; y finalmente, (iii) poros con un radio mayor a  $10^{-4}$  m: no se produce el fenómeno de capilaridad. Este comportamiento se visualiza fácilmente incluyendo los citados valores del radio de los poros en la expresión  $P=2\gamma/r$ , donde P es el exceso de presión que conduce al ascenso capilar,  $\gamma$  la tensión superficial del líquido y finalmente r el radio del poro. Por otra parte, en los tres tamaños de poros citados es

posible el pasaje del vapor de agua [7-10].

Los materiales poliméricos orgánicos especificados muchas veces como impregnantes (acrílicos, poliuretánicos, epoxídicos, etc.) usualmente obturan los poros y si bien disminuyen el coeficiente de absorción de agua, también lo hacen con la permeabilidad al vapor de agua, limitando la cinética de secado [11-12].

El estudio de otros impregnantes llevó al empleo de silicatos alcalinos solubles en agua como tratamientos reactivos; sin embargo, la reacción de silicificación para formar polímeros inorgánicos requiere de una ligera acidificación del medio por solubilización del dióxido de carbono del aire: la formación secundaria de carbonatos alcalinos hace que se prescindiera hoy de los silicatos en la impregnación por su tendencia a formar manchas blancas [13-17].

Si bien en la actualidad se emplean consolidantes e hidrofugantes a base de compuestos organosilícicos en la construcción (ladrillos, hormigón, revoques, etc.), éstos no están ampliamente estudiados en madera.

Los silanos de uso más frecuente presentan cadenas hidrocarbonadas (vinculadas por enlaces covalentes al silicio), que pueden o no estar funcionalizadas (por ejemplo, con grupos amino), preferentemente alifáticas para evitar el amarillamiento que generan las estructuras

aromáticas expuestas a la luz solar; a medida que aumenta la longitud de la cadena se incrementa la hidrofobicidad. Estas cadenas hidrocarbonadas deberían tener una longitud menor a cinco o seis átomos de carbono para facilitar la cinética de las reacciones de hidrólisis del silano durante el proceso sol-gel [18-22].

Por lo arriba mencionado, en este trabajo se estudiaron las propiedades de madera de *Araucaria angustifolia* modificada químicamente por impregnación con alquilalcoxisilanos con diferente longitud de de cadena hidrocarbonada, hidrolizados y condensados “in situ” por el proceso sol-gel, con el fin de lograr fundamentalmente alta estabilidad dimensional, baja absorción de agua, como así también satisfactoria permeabilidad al vapor de agua.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El experimento incluyó: (i) preparación de las probetas de madera; (ii) elección de los agentes modificantes de la madera; (iii) definición de las condiciones del proceso sol-gel; y finalmente, selección de las condiciones de impregnación.

- Preparación de las probetas de madera. 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 una baja accesibilidad (reactividad) [23], ésta fue previamente activada en un extractor Soxhlet durante 2 horas con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5) y luego durante unos 5 minutos con agua destilada para eliminar el restante en la superficie de álcali; en este proceso, se observa generalmente una eliminación parcial de la hemicelulosa y la lignina.

- Elección de los agentes modificantes de la madera. Dado que el empleo de monómeros derivados del silicio de bajo peso molecular permitiría una elevada reactividad con los grupos

de la celulosa presentes en la pared de celular de los poros de la madera, los alkylalkoxysilanes seleccionados fueron: metiltrietoxisilano (MTES; fórmula química,  $C_7H_{18}O_3Si$ , PM, 178,3; aspecto, líquido incoloro; densidad,  $0,895 \text{ g.cm}^{-3}$ ), n-octiltrietoxisilano (OTES; fórmula química  $C_{14}H_{32}O_3Si$ , PM, 276,5; aspecto, líquido incoloro; densidad,  $0,880 \text{ g.cm}^{-3}$ ) y mezcla de ambos en diversas relaciones en volumen para obtener impregnantes de diferente hidrofobicidad.

-Definición de las condiciones del proceso sol-gel. El proceso involucra reacciones de hidrólisis y condensación de precursores metal-orgánicos. En este proceso, el pH de la solución es una variable importante por la influencia que ejerce sobre la cinética de polimerización. Para preparar recubrimientos, no se recomienda una alta cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, ya que muchos  $\equiv Si-OH$  y / o  $\equiv Si-O$  grupos pueden permanecer atrapados (difícil condensación debido al impedimento estérico). En este experimento y teniendo en cuenta lo anterior, se considera conveniente para seleccionar un medio neutro a ligeramente ácido: el pH se ajustó mediante el uso de ácido acético (conc.) hasta llegar a un valor de  $6,8 \pm 0,2$  para lograr la formación de agregados poliméricos sin que haya crecimiento de las partículas.

Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados (clusters), que luego se unen para formar un único agregado grande llamado gel. Después de la gelificación, el sistema continúa produciendo cambios químicos y nanoestructurales (envejecimiento, implica la expulsión de la fase de líquida contenida en los poros de la madera, es decir, agua, alcohol y la mezcla solvente). En esta etapa, las reacciones de polimerización siguen aumentando los enlaces  $\equiv Si-O-Si \equiv$  hasta alcanzar el endurecimiento del gel (xerogel film).

Simultáneamente a las reacciones antes mencionadas, también se produce la modificación química de madera que implica la reacción

de grupos hidroxilo de la celulosa con los impregnantes, produciéndose enlaces  $\equiv \text{Si-O-C} \equiv$  consecuencia de la hidrólisis de los alcóxidos y la posterior condensación de los grupos  $\equiv \text{Si-OH}$  con los grupos -OH de la madera [24-30].

- Selección de las condiciones de impregnación. Este proceso se llevó a cabo bajo condiciones de operativas controladas a 45-50 °C en un 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 de modificador químico.

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

64 Las condiciones operativas se ajustaron para lograr ganancias de peso de los modificadores químicos similares: la presión se aumentó gradualmente desde 1,5 hasta 6,5 kg.cm<sup>-2</sup> para facilitar la penetración; esta etapa duró de 15 a 60 minutos. Posteriormente se aplicó de un ligero vacío (aproximadamente 200 mm de Hg durante 10 minutos) para eliminar del exceso de alcóxidos de la superficie de la probeta.

Finalmente, las probetas de madera se retiraron después de alcanzar la presión atmosférica; más tarde, se expusieron en una cámara bajo condiciones de temperatura y humedad controladas (20±2 °C y 60±5% de HR) durante tres semanas para permitir la etapa de gelificación y de envejecimiento del proceso sol-gel.

La ganancia de peso promedio para todas las probetas seleccionadas fue de 3,1 ± 0,1% p/p; para cada muestra, el aumento de peso se determinó mediante el uso de la ecuación  $GP = [(P_m - P_o) / P_o] \times 100$ , donde  $P_o$  es el peso de las probetas

tratadas previamente en el Soxhlet y  $P_m$ , el peso de las modificadas químicamente (los citados  $P_o$  y  $P_m$  corresponden a especímenes secos en un horno a 100±3 °C hasta peso constante).

## ENSAYOS DE LABORATORIO

Los términos de estabilidad dimensional y absorción capilar de agua (repelencia al agua) se usan indistintamente como si fueran lo mismo: la eficacia del tratamiento de repelencia al agua se puede definir como la capacidad de un tratamiento para prevenir o controlar la tasa de absorción de agua líquida; en contraste, la eficacia de tratamiento de estabilización dimensional se puede definir como la capacidad para reducir o prevenir el hinchamiento y contracción de la madera resultante de la absorción de humedad. Por lo mencionado estas propiedades fueron consideradas en forma separada.

Adicionalmente, la permeabilidad al vapor de agua fue determinada; esta propiedad resulta importante ya que la madera debe ser permeable al vapor de agua para que la humedad acumulada en el interior pueda salir al exterior en forma de vapor y el material pueda secarse, con el fin de disminuir las causales de deterioro.

Todos los ensayos fueron realizados por triplicado:

- Estabilidad dimensional. El tamaño de las probetas fue de 20x20x20 mm. El grado de estabilidad dimensional se determinó mediante el cálculo del coeficiente de expansión volumétrico S (Swelling) y la Eficiencia ASE (Anti-Swell Efficiency).

El agua de saturación se evaluó mediante el uso de la norma ASTM D 4442. Las probetas se sumergieron en agua destilada a 20±2 °C durante 24 horas; a continuación, se retiraron, se drenó el exceso de agua y se determinó el volumen por el método de desplazamiento de mercurio. Finalmente, las probetas fueron secadas en horno a 100±3 °C y los volúmenes se cuantificaron nuevamente por el método antes mencionado.

Por último, S se calculó mediante el uso de la ecuación  $S, \% = 100 (V2-V1) / V1$ , donde V2 es el volumen de las probetas saturadas y V1 el de las secas en horno.

Debido a que la cantidad de hinchamiento que se produce en la madera depende de la densidad  $\delta$  y del punto de saturación de la fibra Kf, se calculó éste último a partir de la ecuación  $S\% = Kf \delta$ .

En cuanto a la eficiencia ASE, se calculó mediante el uso de la expresión  $ASE, \% = 100 (Ss-Sm) / Ss$ , donde Ss y Sm son los coeficientes S promedio de las probetas sin modificar y modificadas, respectivamente.

Finalmente se calcularon los valores de S y ASE en un segundo ciclo para evaluar de la lixiviabilidad de los n-ómeros residuales y así obtener un grado de curado estimado de los impregnantes durante el proceso sol-gel. Para ello, las probetas se sumergieron en alcohol isopropílico durante 2 horas, se secaron en horno a  $100 \pm 3$  °C y se repitió el proceso de inmersión en agua destilada a  $20 \pm 2$  °C durante 24 horas.

- Absorción capilar de agua. El tamaño de las probetas fue de 80x80x40 mm (radial x tangencial x axial). El ensayo se llevó a cabo según los lineamientos de la norma ISO 15148.

Las caras laterales de las probetas se impermeabilizaron con un esmalte bituminoso. 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 (P1).

Posteriormente las probetas se ubicaron sobre un bastidor sumergiendo en agua destilada la cara de ensayo (80x80 mm) a una profundidad constante de 2 mm. Luego de 24 h de inmersión, las probetas fueron extraídas, secadas superficialmente con papel y pesadas (P2).

- Permeabilidad al vapor de agua. El tamaño de

las probetas fue 80x80x5 mm (radial x tangencial x axial). El ensayo se llevó a cabo según los lineamientos de la norma ISO 7783-2.

Primero, se colocaron las correspondientes probetas de ensayo en una atmósfera con una solución saturada de dihidrofosfato de amonio (humedad relativa constante del 93%) hasta peso constante. Luego, las probetas se dispusieron en condiciones normalizadas (23 °C y 50% HR) durante 120 horas y fueron pesadas nuevamente; se calculó la permeabilidad al vapor de agua dividiendo la disminución del peso de cada probeta por el tiempo de ensayo y el área de la misma.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Estabilidad dimensional. Como es conocido, la pared celular de la madera se compone principalmente de polímeros con grupos hidroxilos y otros grupos que contienen oxígeno que atraen la humedad mediante puentes de hidrógeno. A medida que se añade agua a la pared celular, aumenta el volumen de la madera casi proporcionalmente con el volumen de agua añadido. El hinchamiento aumenta hasta que la pared celular se satura, este punto se denomina punto de saturación de las fibras. Este proceso es reversible, y la madera se contrae a medida que pierde humedad por debajo del punto de saturación de la fibra. Además, la madera también almacena agua fuera de las fibras que no contribuye al hinchamiento (no influye en la estabilidad dimensional); ésta se denomina agua libre y se encuentra en las estructuras celulares vacías o espacios intersticiales.

Por lo arriba mencionado, los cambios dimensionales se estudiaron a través de los coeficientes S y ASE, Tabla 1.

Los valores de S par a las maderas no modificadas químicamente fueron similares para ambos ciclos de inmersión; esto se basaría en que los extractivos fueron removidos en la etapa de activación de la celulosa y en la alto grado de curado de los alcóidos (bajo nivel de n-ómeros remanentes).

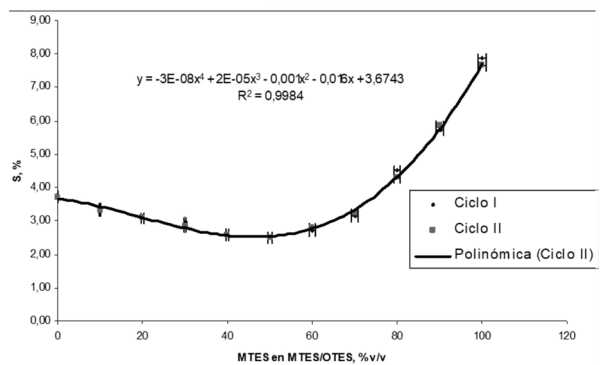


Estos resultados indican que la madera modificada sólo con MTES, si bien conformaría un denso y compacto recubrimiento sobre la pared del poro, no impediría suficientemente la entrada de agua en estado líquido por no presentar elevada repelencia al agua; la mejora del comportamiento con respecto a la madera no tratada se debería a la modificación química de la pared celular.

Por su parte, la madera tratada sólo con OTES también formaría un recubrimiento reactivo pero con características hidrofóbicas y discontinuo por impedimento estérico; ello fundamentaría la mejor estabilidad dimensional respecto a la madera no tratada e incluso a la tratada con sólo MTES.

Con respecto a las mezclas de alcóxidos, los resultados indican que el incremento del nivel del OTES condujo inicialmente a una disminución de S y luego a un aumento del mismo, Figura 1; los valores de la relación 50/50 (valores mínimos de  $S = 2,48 \pm 0.13$ , ciclo I y  $2.54 \pm 0.16$ , ciclo II) conduciría a un reducido y aceptable hinchamiento. Los valores en el entorno de la citada relación resultarían igualmente aceptables.

Con respecto a la disminución inicial de S con la incorporación de OTES, sería atribuible a que compacto recubrimiento formado en la pared del poro aumenta su hidrofobicidad a medida que disminuye la cantidad relativa de MTES en el impregnante. Esto se fundamenta en que OTES es más hidrofóbico que MTES por tener una cadena hidrocarbonada más larga.



**Figura 1.** Variación del coeficiente S en función del porcentaje de MTES en la relación MTES/OTES % v/v en el impregnante.

**Tabla 1.** Resultados experimentales de S%, ASE % y w.

Alcoxide		S, %		ASE, %		w, kg.m <sup>-2</sup> . h <sup>1/2</sup>
		Ciclo I	Ciclo II	Ciclo I	Ciclo II	
Methyltriethoxysilane		7.67 ± 0.28	7.87 ± 0.34	31.76	30.29	2.26 ± 0.11
n-octyltriethoxysilane		3.72 ± 0.22	3.81 ± 0.20	66.90	66.25	0.23 ± 0.01
Methyltriethoxysilane/ n-octyltriethoxysilane, v/v ratio	10/90	3,33 ± 0.19	3,41 ± 0.21	70.37	69.80	0.25 ± 0.01
	20/80	3,12 ± 0.17	3,08 ± 0.15	72.24	72.72	0.30 ± 0.03
	30/70	2,85 ± 0.14	2,97 ± 0.11	74.64	73.69	0.37 ± 0.02
	40/60	2,60 ± 0.15	2,61 ± 0.13	76.87	76.88	0.43 ± 0.03
	50/50	2,48 ± 0.13	2,54 ± 0.16	77.94	77.50	0.61 ± 0.03
	60/40	2,81 ± 0.14	2,72 ± 0.17	75.00	75.91	0.85 ± 0.04
	70/30	3,25 ± 0.18	3,13 ± 0.13	71.08	72.28	1.25 ± 0.07
	80/20	4,32 ± 0.25	4,54 ± 0.27	61.56	59.79	1.52 ± 0.08
Reference		11.24 ± 0.36	11.29 ± 0.35	-----	-----	2.41 ± 0.12



Por otra parte, los reducidos valores de S en el entorno de la relación 50/50 se fundamentarían también en la elevada densidad de empaquetamiento (reducido efecto estérico entre los grupos metilo y octilo de los alcóxidos reactivos) y la hidrofobicidad óptima que presentarían los polímeros organosilícicos que recubren la pared de los poros.

Finalmente, el ligero aumento de los valores de S luego del citado rango óptimo se debería a la formación de un recubrimiento reactivo discontinuo por impedimento estérico (gran cantidad de grupos n-octilo) que impediría cubrir totalmente la pared del poro aumentando así la absorción de agua.

Para calcular el punto de saturación de las fibras Kf, se determinó experimentalmente las densidades de la madera no tratada y de las impregnadas, secadas a  $100 \pm 1$  °C. Los valores fueron respectivamente  $0,495 \text{ g.cm}^{-3}$  y  $0,522 \text{ g.cm}^{-3}$  (desviación estándar de 0,002 y 0,006); la similar densidad de las maderas tratadas con los diferentes impregnantes se fundamenta en que las densidades del MTES y OTES son similares.

La Figura 2 muestra los valores de Kf en función del tipo de impregnante empleado (expresado en términos de nivel porcentual de MTES), para ambos ciclos de inmersión. El análisis de los resultados indica una evolución análoga a la presentada por S, es decir que los puntos de saturación de las

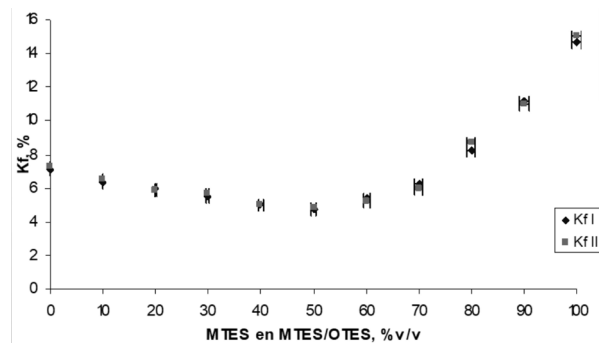


Figura 2. Kf en función del tipo de la concentración de MTES en la solución impregnante.

fibras para los dos ciclos (Kf I y Kf II) resultaron comparables entre sí y que además, presentaron los valores más bajos en el rango del entorno de la relación 50/50 v/v.

Respecto a la eficiencia ASE, para el impregnante basado sólo en MTES y sólo en OTES, el cambio químico producido en la interfase por reacción entre el impregnante y los componentes de la pared celular disminuye sensiblemente el índice de saturación de las fibras, lo cual conduce a un ASE menor que el de la madera sin tratar. Para las mezclas, los resultados indican que en la madera químicamente modificada la reducción de la expansión volumétrica debido a la absorción de agua hasta el punto de equilibrio es significativa; así, para el siloxano más hidrofóbico la expansión volumétrica decreció entre 66 y 67% (según el ciclo de inmersión considerado) con respecto a la madera sin tratar, mientras que para el siloxano con cadena hidrocarbonada corta la reducción estuvo entre 30 y 32% (para ambos ciclos).

- Absorción capilar de agua. La representación gráfica de la absorción de agua ( $P = P_2 - P_1$ ) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t) permitió obtener, durante la fase inicial de absorción capilar, una recta cuya pendiente se denomina usualmente coeficiente de absorción de agua (w), el que describe la tasa de absorción capilar del material. Los valores de w se datan en la Tabla 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. Éstos 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 la pared celular (se mantiene en alguna medida la afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular con las del agua líquida).

Por otro lado, para el impregnante basado sólo en OTES (material hidrofóbico y químicamente reactivo) se registra una modificación sensible en la cinética de la absorción capilar ( $w$ ) ya que se altera significativamente la tensión superficial de la pared celular (reducida afinidad entre las moléculas constituyentes de la pared celular modificada con las del agua líquida).

Para las diferentes relaciones MTES/OTES, el incremento del nivel porcentual del componente hidrofóbico condujo, como era de esperar en función de los comportamientos individuales, a una reducción del coeficiente  $w$ , es decir al comportamiento presentado por el impregnante basado sólo en OTES.

En resumen, las probetas tratadas sólo con OTES presentaron el valor más bajo del coeficiente  $w$ , es decir que los capilares hidrofugados impiden la entrada de agua en estado líquido al ser superficies hidrofóbicas, no polares, que no interaccionan con los líquidos polares. Dicho de otro modo, los poros recubiertos con OTES no resultaron humectados por el agua.

- Permeabilidad al vapor de agua. Los resultados indican sólo un ligero descenso en todas las maderas tratadas en relación con la madera no tratada; dicha reducción osciló en un rango comprendido entre el 9 y 14%, tanto para los dos alcóxidos como para todas las relaciones seleccionadas. El análisis de estos resultados demuestra que la capacidad de la madera tratada para disipar vapor de agua no resultó sensiblemente modificada.

Se concluye que la impregnación hidrofóbica no obtuvo los poros del material ya que la permeabilidad al vapor de agua permaneció inalterada o casi inalterada. Esta gran ventaja permite que el vapor de agua confinado en el material pueda salir al exterior y evitar la aparición de fallas emergentes generadas por el agua condensada en su interior.

## ANÁLISIS GLOBAL DE LOS RESULTADOS

- La naturaleza química de los impregnantes permitió la interacción con los componentes de la pared celular durante las reacciones de hidrólisis y condensación (proceso sol-gel) producidas "in situ"; el impregnante con sólo MTES y en la mezcla con OTES hasta el entorno del 50/50% v/v conformaría una interfase continua, mientras que con relaciones mayores al 50% v/v de OTES generaría una interfase ligeramente discontinua (la mayor longitud de la cadena hidrocarbonada conduciría a generar un elevado impedimento estérico).

- La mayor estabilidad dimensional (menor  $S$  y mayor ASE) se observó en aquellos tratamientos en los que se habría conformado una interfase continua y de naturaleza altamente hidrofóbica, es decir de baja polaridad respecto a la del agua (entorno de la relación 50/50% v/v). La baja expansión volumétrica se correspondería con la reducida absorción de agua hasta el modificado punto de saturación de las fibras.

- El coeficiente de absorción capilar de agua ( $w$ ) disminuyó con el nivel creciente de OTES; si bien la mayor repelencia al agua se alcanzó con la solución impregnante formulada sólo con OTES, valores satisfactorios para evitar el deterioro del sustrato, también se alcanzaron con las soluciones impregnantes formuladas con 50% o más de OTES (reducción mayor al 70%).

- Las soluciones impregnantes reactivas formarían capas muy finas sobre las paredes de los poros sin llegar a obturarlos, lo cual si bien impedirían la entrada de agua líquida al comportarse como superficies hidrofóbicas, no disminuirían la permeabilidad al vapor de agua (tratamiento no oclusivo que permite disipar el agua desde el interior del sustrato al medio externo en forma de vapor).

## CONCLUSIONES

Los impregnantes organosilícicos seleccionados mejoraron la estabilidad dimensional, disminuyeron la absorción capilar de agua y mantuvieron la permeabilidad al vapor de agua con respecto a las muestras no tratadas:

Durante la impregnación, la mezcla solvente transporta las sustancias repelentes al agua (alcoxisilanos) y luego los deposita en la superficie de los poros de la madera donde se produce la polimerización por el proceso sol-gel. Finalmente, la mezcla solvente, junto con el agua y el alcohol generados, se evaporan durante la formación del xerogel film (curado y envejecimiento).

La formación del recubrimiento puede producirse en algunas áreas de la madera que rodearían áreas no tratadas lo cual fundamentaría que es posible alcanzar la protección de toda la madera con el bajo nivel de impregnante empleado.

La citada capa no oclusiva no alteró la permeabilidad al vapor de agua: además de haber un flujo menor de ingreso de agua líquida, el agua condensada, proveniente del vapor de agua que permea, resultaría expulsada desde el lumen

celular por las características hidrofóbicas del impregnante.

La naturaleza química del impregnante define la hidrofobicidad del recubrimiento formado sobre la pared del poro e incide sobre la cinética de la absorción capilar; por su parte, la estructura del impregnante influye sobre la continuidad y forma del citado recubrimiento e incide en el grado de estabilidad dimensional.

En futuras investigaciones se debería estudiar la estabilidad frente a la acción de agentes agresivos del medio de exposición de las interfases hidrofóbicas formados por reacciones químicas, ya que si la interfase mencionada se degradara por exposición prolongada a la intemperie conduciría a una estabilidad dimensional y absorción capilar de agua igual o similar al material no tratado.

## Agradecimientos

ACONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), UTN (Universidad Tecnológica Nacional) y CICPBA (Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires) por su apoyo para la realización de este trabajo.

## REFERENCIAS

- 1.- Yuan Zhu, Wang Wang, Jinzhen Cao. "Improvement of Hydrophobicity and Dimensional Stability of Thermally Modified Southern Pine Wood Pretreated with Oleic Acid". *BioResources*, Vol 9, N° 2, (2014), pp. 2431-2445 ISSN: 1930-2126
- 2.- Pieter Samyn, Dirk Stanssens, Angela Paredes, Gero Becker "Performance of organic nanoparticle coatings for hydrophobization of hardwood surfaces" *Journal of Coatings Technology and Research* May 2014, Vol.11, N° 3, pp. 461-471
- 3.- Petric, MP, 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.*, Vol.4 (2007), pp. 203-206
- 4.- Wang, X, Chai, Y, Liu, J, "Formation of Highly Hydrophobic Wood Surfaces Using Silica Nanoparticles Modified with Long-Chain Alkylsilane." *Holzforschung*, Vol. 394 N°1 (2013) pp. 97-112.

- 5.- Heyu Chen , Xinwei Miao , Zifeng Feng , and Junwen Pu “In Situ Polymerization of Phenolic Methylolurea in Cell Wall and Induction of Pulse–Pressure Impregnation on Green Wood” *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 53 N° 23, 2014, pp 9721–9727
- 6.- Q Lang, B Zeng, JW Pu “Characterization of chemical wood modification with melamine–urea–formaldehyde prepolymer on fast-growing wood” *Wood and Fiber Science*, Vol. 46 N° 3, 2014, pp 1-11
- 7.- A.-I. Yeh, Y.-C. Huang, S.H. Chen. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydr Polym*, N° 79 (2010), pp. 192–199
- 8.- A. Ostlund, T. Kohnke, L. Nordstierna, M. Nyden NMR cryoporometry to study the fiber wall structure and the effect of drying, *Cellulose (Dordrecht, Neth.)*, N° 17 (2010), pp. 321–328
- 9.- Carpita, D. Sabularse, D. Montezinos, D.P. Delmer Determination of the pore size of cell walls of living plant cells, *Science (Washington, D. C.)*, N° 205 (1979), pp. 1144–1147
- 10.- B.H. Davison, J. Parks, M.F. Davis, B.S. Donohoe *Plant Cell Walls: Basics of Structure, Chemistry, Accessibility and the Influence on Conversion*, John Wiley & Sons Ltd. (2013), pp. 23–38
- 11.- Yanjun Xie, Andreas Krause, Holger Militz, Leif Steuernagel, Carsten Mai Effects of hydrophobation treatments of wood particles with an amino alkylsiloxane co-oligomer on properties of the ensuing polypropylene composites *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Vol. 44, 2013, pp 32–39
- 12.- Norlinda Daud, Robert Shanks *Epoxy–silica composites replicating wood cell structure Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Volume 62, 2014, pp 11–15
- 13.- Canosa, G.; Alfieri, P.V.; Giudice, C. A. Nano lithium silicates as non-flammable impregnants for *Pinus radiata* *Journal of Fire Sciences*; Año: 2011 vol. 29 p. 431 - 441
- 14.- Giudice Carlos A.; Alfieri, Paula V.; Canosa G. Decay resistance and dimensional stability of *Araucaria angustifolia* using siloxanes synthesized by sol-gel process *International Biodeterioration & Biodegradation*; Año: 2013 vol. 83 p. 166 - 170
- 15.- Canosa G.; Alfieri, Paula V.; Giudice Carlos A. Dimensional stability, fire performance and decay resistance in wood impregnated with alkylalkoxysilanes. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*; vol. 3, 2013, pp. 394 - 400
- 16.- Suat Altun; Ayhan Ozcefci; Ahmet Şenel; Ergun Baysal and Hilmi Toker. Effects of Silica Gel on Leaching Resistance and Thermal Properties of Impregnated Wood. *Wood Research* Vol. 55, N° 4, 2010 pp. 101-112
- 17.- Heyu Chen, Qian Lang, Zeng Bi, Xinwei Miao, Yu Li, Junwen Pu. Impregnation of poplar wood (*Populus euramericana*) with methylolurea and sodium silicate sol and induction of in-situ gel polymerization by heating. *Holzforschung*. Vol. 68, N° 1, 2013, pp 45–52,

- 18.- Cui Gong, Liu Jianzhong, Chen Cuicui, Li Changfeng, Shi Liang. Study on silane impregnation for protection of high performance concrete. *Procedia Engineering*, Vol. 27, 2012, pp 301–307
- 19.- 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*. Vol. 48, 2013, pp 708–716
- 20.- Johannes Karl Fink. Chapter 8. Silicones Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition), A Concise Guide to Industrial Polymers. A volume in *Plastics Design Library* 2013, pp. 217–233
- 21.- Franco Ferrero, Monica Periolatto. Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel, *Applied Surface Science*, Vol. 275, N° 15, 2013, pp 201–207
- 22.- M. Whelan, J. Cassidy, B. Duffy. Sol-gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium *Surface and Coatings Technology* Vol. 235, N° 25, 2013, pp 86–96
- 23.- Xianzhi Meng, Arthur Jonas Ragauskas Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates *Current Opinion in Biotechnology* Vol. 27, 2014, pp 150–158.
- 24.- R. R. Devi, T. K. Maji and A. N. Banerjee, “Studies on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, N° 4, 2004, pp. 1938-1945.
- 25.- C. A. S. Hill, In *Wood Modification Chemical, “Thermal and other Processes”*, John Wiley & Sons, England, 2006, pp. 175-190.
- 26.- K. K. Pandey and H. C. Nagaveni, “Study of dimensional stability, decay resistance, and light stability of phenylisothiocyanate modified rubberwood”, *BioResources*, Vol. 4, N° 1, 2009, pp. 257-267.
- 27.- A. N. Papadopoulos, H. Militz and A. Pfeffer, “The biological behaviours of pine wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against soft rot fungi”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 64, 2010, pp. 409-412.
- 28.- J. Sonowal and P. K. Gogoi, “Dimensional Stability, Thermal Degradation and Termite Resistant Studies of Chemically Treated Wood”, *International Journal of Chemistry*, Vol. 2, N° 2, 2010, pp. 218-225.
- 29.- G. Wu, Q. Lang, H. Chen and J. Pu, “physical and chemical performance of eucalyptus wood with impregnated chemicals”, *BioResources*, Vol. 7, N° 1, 2012, pp. 816-826.
- 30.- C. Liu, S. Wang, J. Shi and C. Wang, “Fabrication of superhydrophobic wood surfaces via a solution-immersion process”, *Applied Surface Science*, Vol. 258, 2011, pp. 761-765.