

# **BARNICES HIDRORREPELENTES ANTIFÚNGICOS ORGASILICONADOS PARA LA PROTECCIÓN DE MADERAS DE BAJA DENSIDAD**

**Dra. Guadalupe Canosa**

**guadalupecanosa@yahoo.com.ar**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## INTRODUCCIÓN

# MADERAS DURAS



VS



# MADERAS BLANDAS

## **INTRODUCCIÓN**

**Las maderas blandas (de baja y media densidad) sin tratamiento pueden ser degradadas rápidamente por acción del medio ambiente.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

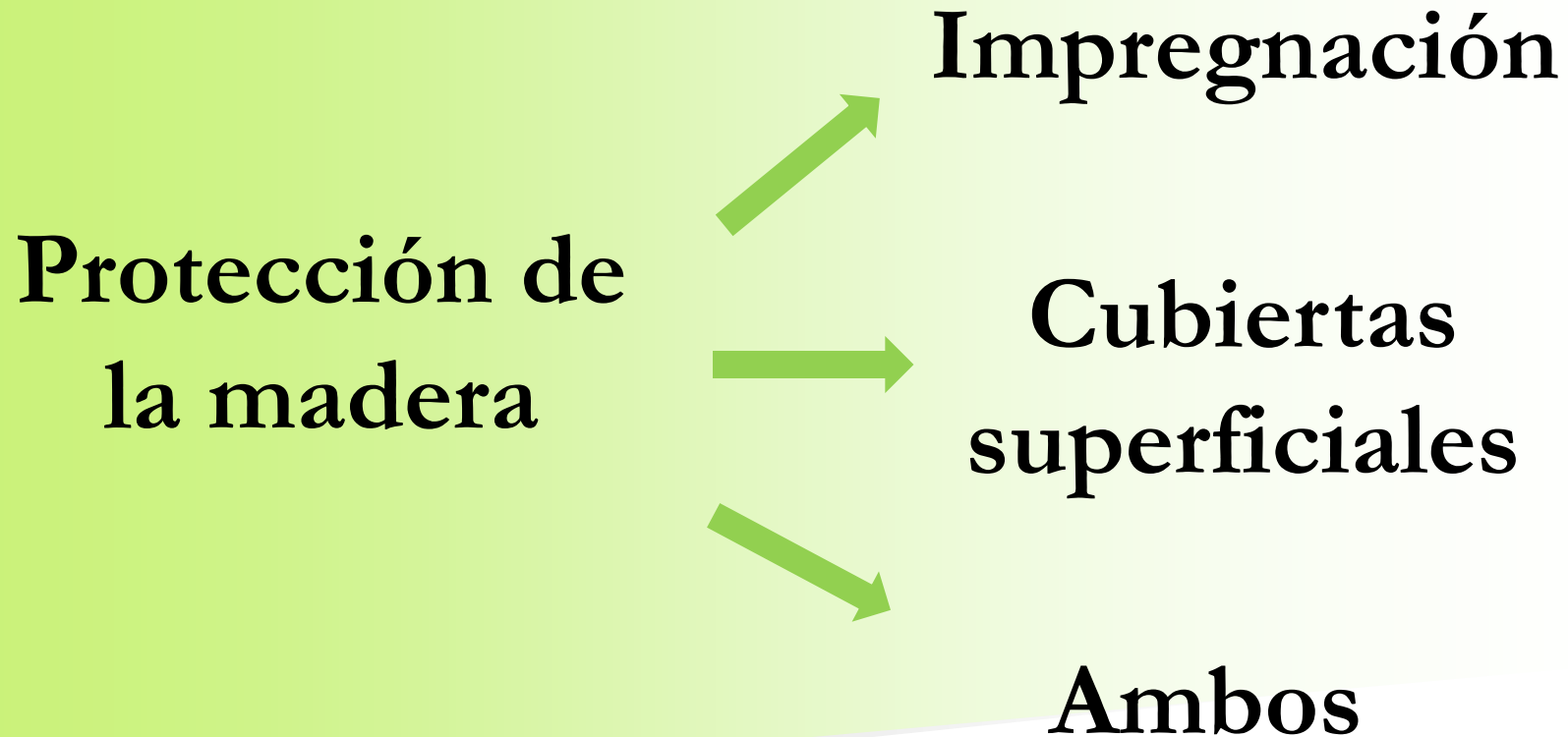
## INTRODUCCIÓN

<b>Agentes abióticos</b>	<b>Fuego Humedad Radiación solar</b>		
<b>Agentes bióticos</b>	<b>Hongos</b>	<b>Cromógenos</b>	
		<b>De pudrición</b>	<b>Parda Blanca Blanda</b>
	<b>Insectos xilófagos</b>	<b>De ciclo larvario</b>	<b>Polilla Gorgojo Carcomas</b>
		<b>Sociales</b>	<b>Termitas</b>
	<b>Insectos xilomicófagos</b>		

**Agentes deteriorantes de la madera**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **INTRODUCCIÓN**



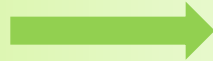
**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **INTRODUCCIÓN**

**Protección  
de la  
madera**



**Hidrorrepelencia**



**Antifúngica**



**Contra el fuego**

## INTRODUCCIÓN

**La modificación química de la madera es un método de protección muy utilizado.**

**Está basado en la reacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa con productos diversos, seleccionados en función de las propiedades específicas que se desean mejorar (estabilidad dimensional; resistencia a los organismos, al fuego y a la luz UV).**

## INTRODUCCIÓN

**En el caso de la protección de la madera por la aplicación de recubrimientos superficiales que no alteran las características visuales del sustrato, usualmente se emplean una enorme diversidad de materiales poliméricos tanto de características termoplásticas como de curado químico.**



## INTRODUCCIÓN

Modernamente se están usando siloxanos por las propiedades fisicoquímicas y mecánicas que le otorgan a las películas protectoras, ya sea como único material formador de película, como coligantes o como agentes modificantes de otras resinas.

## INTRODUCCIÓN

**Las películas conformadas particularmente sólo por siloxanos reactivos presentan como desventaja la tendencia a la formación de grietas durante el secado provocadas por la elevada tensión superficial (creciente diferencia de presión) a medida que disminuye la distancia entre las partículas (contracción volumétrica).**

## INTRODUCCIÓN

La solución más simple consiste en permitir la evaporación de los productos de reacción a una velocidad muy reducida; este método, si bien es efectivo, no resulta en muchos casos práctico debido a los prolongados tiempos de secado requeridos (semanas e incluso meses para formar un sistema seco sin grietas).

## INTRODUCCIÓN

Otra posible solución es el empleo de siloxanos sin grupos reactivos como coligantes con el objetivo es aunar por acción física sus propiedades intrínsecas con la de los materiales poliméricos orgánicos.

## INTRODUCCIÓN

Estas películas son de naturaleza termoplástica y por lo tanto no generan un incremento del peso molecular durante la formación de película, lo cual limita las potenciales propiedades que se podrían alcanzar en un proceso de curado (reacción química).

## INTRODUCCIÓN

Los siloxanos también pueden ser empleados como agentes modificantes de otras resinas y, como presentan grupos funcionales reactivos, pueden interaccionar químicamente conduciendo a películas con mejoradas propiedades fisicomecánicas por un sensible aumento del peso molecular.

## **INTRODUCCIÓN**

**Los siloxanos de uso más frecuente en pinturas y recubrimientos presentan cadenas hidrocarbonadas (vinculadas por enlaces covalentes al silicio), que pueden o no estar funcionalizadas (por ejemplo, con grupos amino).**

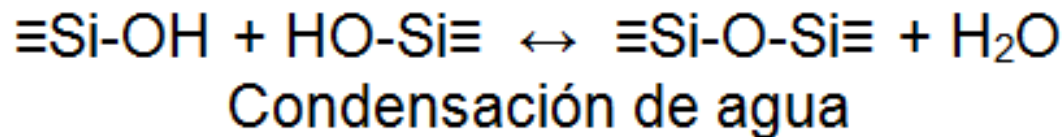
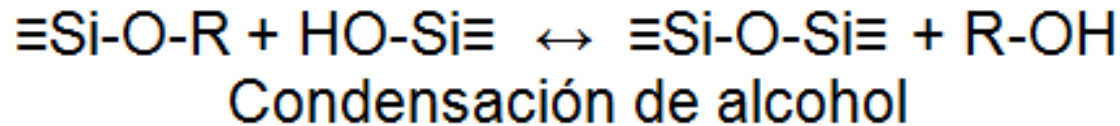
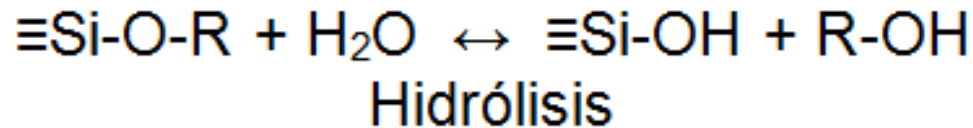
## INTRODUCCIÓN

Se busca que las cadenas hidrocarbonadas sean 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 la hidrofobicidad se incrementa.



## INTRODUCCIÓN

El curado de los siloxanos involucra reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores metal-orgánicos.



## **INTRODUCCIÓN**

**En la hidrólisis y condensación de los silanos, el pH de la solución es una variable importante por la influencia que ejerce sobre la cinética de polimerización.**

## INTRODUCCIÓN

Para preparar recubrimientos, no se recomienda una alta cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación, ya que muchos grupos  $\equiv\text{Si-OH}$  y/o  $\equiv\text{Si-O}$  pueden permanecer atrapados (difícil condensación debido al impedimento estérico).

## **INTRODUCCIÓN**

**Las cadenas hidrocarbonadas también influyen sobre la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación del silano durante el proceso sol-gel.**

## INTRODUCCIÓN

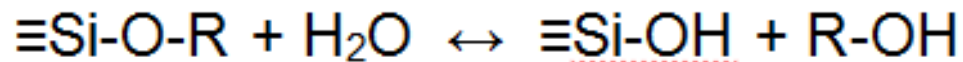
Las reacciones de hidrólisis y condensación conducen a la formación de agregados (“clusters”), que luego se unen para formar un único agregado grande llamado gel. Después de la gelificación, el sistema continúa produciendo cambios químicos y nanoestructurales.

## INTRODUCCIÓN

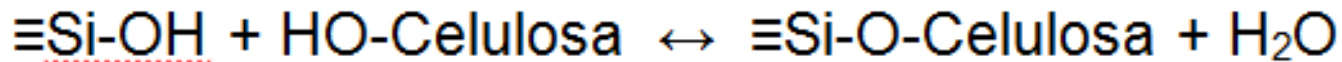
Este envejecimiento, implica la expulsión de la fase de líquida contenida en los poros de la madera (es decir, agua, alcohol y la mezcla solvente). En esta etapa, las reacciones de polimerización siguen aumentando los enlaces  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  hasta alcanzar el endurecimiento del gel (xerogel film).

## INTRODUCCIÓN

Simultáneamente, se produce la modificación química de la madera la cual implica la reacción de los grupos hidroxilo de la celulosa con los silanos, produciéndose enlaces  $\equiv\text{Si-O-C}\equiv$ :



Hidrólisis



Condensación de agua

## INTRODUCCIÓN

La citada modificación impediría el biodeterioro, ya que la celulosa se protegería con sólo incluir al azar un sustituyente en un grupo hidroxilo del anillo glucosídico (impedimento estérico de la formación del complejo enzima-sustrato que evita el ataque enzimático).



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## OBJETIVO

Se formularon y manufacturaron barnices híbridos reactivos basados en una resina acrílica hidroxilada y siloxanos como agente modificante para su aplicación sobre paneles de *Pinus ponderosa*.

## **OBJETIVO**

**Para alcanzar una adecuada compatibilización entre las principales propiedades que debe presentar la madera en servicio (estabilidad dimensional y baja absorción de agua) con una satisfactoria resistencia fúngica del sistema sustrato-película.**

## **OBJETIVO**

**Otro objetivo importante fue obtener una apropiada permeabilidad al vapor de agua para evitar la pérdida de adhesión de la película final del barniz.**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Los experimentos incluyeron las siguientes etapas:**

- (i) Preparación de las probetas;**
- (ii) Formulación y manufactura de los barnices híbridos;**
- (iii) Aplicación sobre los paneles, y finalmente;**
- (iv) Realización de ensayos**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las probetas

Se seleccionó la especie *Pinus ponderosa* debido a que es una madera de crecimiento rápido.

Las probetas, libre de defectos, se prepararon con el tamaño adecuado para cada ensayo.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Preparación de las probetas**

**Con el fin de mejorar la performance del tratamiento por interacción química con los silanos de la pintura, la celulosa fue previamente activada por inmersión durante 2 horas con una solución de hidróxido de sodio (pH 8,5).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Preparación de las probetas**

**Luego, durante unos 5 minutos, se lavó con agua destilada para eliminar el álcali remanente de la superficie. Posteriormente, los paneles fueron estacionados en condiciones controladas de laboratorio ( $25\pm 2$  °C y  $65\pm 5\%$  de humedad relativa) hasta peso constante.**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## MATERIALES Y MÉTODOS

Formulación y manufactura de los barnices híbridos

Se formularon productos pigmentados basados en un ligante híbrido formado por una resina acrílica hidroxilada:

Contenido de sólidos, % p/p	60,2
Solvente	Xileno/acetato de etilenglicol, 2/1 v/v
<u>Viscosidad a 25 °C</u>	X- Z Gardner; 15,2 Stokes
Índice de acidez, <u>mg KOH/g</u>	6,1
Densidad a 25 °C, g.cm <sup>-3</sup>	0,972
HO- sobre sólidos, %	4,9
Índice de refracción a <u>25 °C</u>	1,44



**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Formulación y manufactura de los barnices híbridos**

**La modificación química se realizó con n-octiltrietoxisilano, n-octodeciltrietoxisilano y mezclas de ambos. La cantidad de silanos en relación con la resina fue superior en un 20% a la estequiométrica para permitir su interacción con los grupos -OH de la celulosa.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Formulación y manufactura de los barnices híbridos

#### Propiedades del silanos

Nombre químico	n-octiltrietoxisilano	n-octodeciltrietoxisilano
Estructura química	$C_8H_{17}-Si-(OC_2H_5)_3$	$C_{18}H_{37}-Si-(OC_2H_5)_3$
Fórmula empírica	$C_{14}H_{32}O_3Si$	$C_{24}H_{52}O_3Si$
Abreviación	R8	R18
Aspecto	Líquido e incoloro	Líquido e incoloro
Peso molecular	276,48	416,76
Densidad (25 °C), g.cm <sup>-3</sup>	0,880	0,875
Índice de refracción (25 °C)	1,41	1,43
Pureza (cromatografía gaseosa), %	98,0	97,0

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Formulación y manufactura de los barnices híbridos**

**Como extendedor se empleó una sílice de diatomeas para mejorar la dureza y adhesión de las películas. La elección se basó en su bajo índice de refracción, con el fin de que no le otorgue poder cubriente a la película manteniendo así las vetas y el aspecto natural de la madera.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Formulación y manufactura de los barnices híbridos

#### Propiedades de la sílice de diatomeas

Estructura química	SiO <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O
<u>Diámetro medio de partícula</u>	10 μm
Densidad a 25 °C, g.cm <sup>-3</sup>	2,0
Índice de refracción a 25 °C	1,42

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Formulación y manufactura de los barnices híbridos**

**La sílice de diatomeas se dispersó en el vehículo consistente en la solución de la resina acrílica hidroxilada hasta alcanzar aproximadamente una concentración sobre película seca del 20% v/v; el proceso se realizó en una dispersora de alta velocidad, durante aproximadamente 25-30 minutos.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Formulación y manufactura de los barnices híbridos**

**La mezcla solvente para ajustar el contenido de sólidos de todos los barnices al 70% v/v se formuló con xileno/acetato de etilenglicol, 2/1 v/v.**

**Los silanos y sus mezclas se emplearon en su estado líquido original.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Formulación y manufactura de los barnices híbridos**

**Las formulaciones híbridas se prepararon en dos envases libres de humedad; uno de ellos con la base pigmentada indicada (componente A) y el segundo con los silanos y sus mezclas en su estado líquido original (componente B).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Aplicación sobre los paneles**

**Los componentes A y B se mezclaron en forma previa a la aplicación, la vida útil de la mezcla (“pot-life”) osciló entre 5 y 7 horas a 20 °C, sin requerir tiempo de inducción.**



**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Aplicación sobre los paneles**

**Los paneles, estacionados en ambiente de laboratorio ( $25\pm 1$  °C y  $65\pm 2\%$  HR), fueron recubiertos con los barnices usando pincel; los espesores de película seca oscilaron entre 74-81  $\mu\text{m}$ .**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

**Aplicación sobre los paneles**

**En todos los casos, y con el fin de asegurar el total secado y curado de las películas (reacciones de hidrólisis y condensación involucradas en el proceso sol-gel), las probetas fueron mantenidas en las citadas condiciones de laboratorio durante diez días antes de comenzar los ensayos de laboratorio.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Ángulo de contacto**

**Para cuantificar el grado de humectación de la superficie de la madera barnizada y sin barnizar se midió el ángulo de contacto  $\theta$  en cada probeta mediante la técnica de la gota en aire.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Ángulo de contacto**

**Se montó un microscopio en banco horizontal y una fuente de iluminación adecuada, con una cámara CCD acoplada al ocular. Las imágenes captadas fueron procesadas mediante un software de análisis de imágenes ImageJ.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**El tamaño de las probetas fue de 20x40x300 mm utilizándose 5 probetas para cada tratamiento y 5 sin tratar como control; la eficiencia se determinó bajo los lineamientos de la norma ASTM D5401.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**Los paneles fueron secados a temperatura y humedad controlada (23 °C y 50% de HR) hasta peso constante. Las muestras se colocaron en agua durante 30 min, se retiraron, se eliminó el exceso de agua, y se volvieron a pesar (esto fue realizado por triplicado).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**La eficacia de repelencia al agua del recubrimiento se calculó usando la fórmula:**

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

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

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**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.**

**Se barnizaron las caras de ensayo mientras que las caras laterales de las probetas se impermeabilizaron con un esmalte bituminoso.**



**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Absorción capilar de agua**

**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).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Absorción capilar de agua**

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

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**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.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Permeabilidad al vapor de agua**

**Este ensayo se realizó sobre las películas libres de los barnices bajo los lineamientos de la norma DIN 52615. Se utilizaron placas de filtro de vidrio de borosilicato de 60 mm de diámetro, 4,5 mm de espesor y porosidad 3; el espesor de película seca osciló entre 70 y 85  $\mu\text{m}$ .**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Permeabilidad al vapor de agua**

**Las placas de filtro, con la cara pintada hacia arriba, se introdujeron en un recipiente también de 60 mm de diámetro, en cuyo interior se dispuso agua destilada que no entró en contacto directo con las placas; luego se selló el espacio anular entre la placa y el interior del recipiente de ensayo.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Permeabilidad al vapor de agua**

**Posteriormente, se determinó el peso de referencia. Las placas barnizadas se ubicaron en una estufa de convección a 50% HR y 23 °C; se determinó la cantidad de vapor que difundió en estado estacionario (peso constante en pesadas con intervalos de 24 horas).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Permeabilidad al vapor de agua**

**Primeramente, se calculó la densidad de flujo de difusión de agua:**

$$\mathbf{DDV = G \cdot A^2 / t}$$

**Donde G es el cambio de peso de las probetas en gramos, t es el tiempo en el que G ocurre (24 h) y A es el área del espécimen**

**Luego el espesor de aire equivalente a la difusión de vapor de agua:**

$$\mathbf{Sd = 20 / DDV.}$$

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Permeabilidad al vapor de agua**

**La norma DIN 18558 considera como barnices permeables al vapor de agua aquéllos que tienen un valor  $S_d$  menor o igual que 2 m; para barnices de mayor nivel de calidad, resulta aceptable exigir un valor de  $S_d$  menor o igual que 0,10 m.**



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## ENSAYOS DE LABORATORIO

Resistencia fúngica

Las probetas de *Pinus ponderosa* barnizadas fueron expuestas, en condiciones de laboratorio, a la acción putrefactante de los hongos *Polyporus meliae* y otro espécimen aislado de muestras expuestas a intemperie siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM D 2017.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Resistencia fúngica**

**Los paneles se esterilizaron previamente en autoclave y se expusieron en frascos de cultivo a la acción de los citados hongos durante 16 semanas en condiciones controladas de alta humedad relativa para promover el desarrollo fúngico ( $25 \pm 5$  °C y 60-70% HR).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Resistencia fúngica**

**Los paneles fueron extraídos de los frascos de cultivo, se le retiraron los micelos y colocados en estufa a  $100 \pm 3$  °C hasta peso constante. Dado que la pérdida de peso se correlaciona directamente con la degradación de la madera, se utilizó como una medida de la resistencia a la pudrición.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Resistencia fúngica**

**Por gravimetría se registraron los pesos de las muestras secas sin y con exposición a los hongos, luego se calcularon los pesos relativos y se clasificaron en el rango de 1 (muy resistente) a 4 (no resistente).**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## ENSAYOS DE LABORATORIO

Resistencia fúngica

Por otro lado, otro grupo de probetas barnizadas fue expuesto a la acción de *Aspergillus niger* con el fin de determinar la resistencia de los barnices a hongos específicos, bajo los lineamientos de la norma ASTM D4300.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Resistencia fúngica**

**Este método, basado en observaciones visuales, permite comprobar la capacidad de las películas para inhibir el crecimiento de hongos en placas de agar. Se seleccionaron dos medios de prueba: uno que permite el crecimiento microbiano (agar de dextrosa de papa 4,2, PDA) y otro que no lo promueve (agar de sales minerales, MSA).**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **ENSAYOS DE LABORATORIO**

**Resistencia fúngica**

**En una película que presenta buena resistencia, se debe observar ausencia de crecimiento sobre la película y escaso crecimiento de hongos en el agar adyacente; por ello la contabilización fue realizada por formación de micelo sobre la probeta y dentro de un diámetro circundante de la misma de  $2,0 \pm 0,5$  cm.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Ángulo de contacto

Alkoxido		Ángulo de contacto	Hidrofobicidad
n-octiltrietoxisilano (R8)		65 ± 3	Baja
n-octodeciltrietoxisilano (R18)		142 ± 2	Excelente
R8/R18, v/v	90/10	70 ± 3	Baja
	80/20	81 ± 5	Baja
	70/30	91 ± 4	Regular
	60/40	95 ± 4	Regular
	50/50	98 ± 2	Regular
	40/60	100 ± 6	Regular
	30/70	108 ± 3	Regular
	20/80	113 ± 3	Satisfactoria
	10/90	130 ± 5	Excelente
Referencia		50 ± 2	Baja



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ángulo de contacto

Los resultados indican que todos los paneles barnizados presentaron mayor ángulo de contacto que la madera sin tratar ( $\theta=50^\circ$ ). Además, se observó que el ángulo de contacto se incrementó de manera directamente proporcional al aumento de R18 en la composición del barniz.

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ángulo de contacto

Los barnices formulados con la relación 10/90 R8/R18 y con el 100% de R18 ( $130^\circ$  y  $142^\circ$  respectivamente) como agentes modificantes de la resina acrílica presentaron la clasificación excelente, lo cual indica muy reducida afinidad superficial por el agua.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Ángulo de contacto**

**Para la relación 20/80 la clasificación fue satisfactoria y a partir de ésta hasta la relación 70/30, su hidrofobicidad fue regular.**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ángulo de contacto

Los citados valores se fundamentan en la presencia de la larga cadena hidrocarbonada del R18 (químicamente vinculada a la celulosa y a la resina acrílica hidroxilada) la cual es responsable de la excelente hidrofobicidad debido a su estructura alifática de baja polaridad.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**Los valores de WRE para las maderas barnizadas fueron similares para todos los ciclos de inmersión; esto se basaría en la gran estabilidad que presentan los barnices al exponerlos a ciclos de humedad-secado.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**Los resultados indican que el barniz modificado sólo con R8, si bien conformaría un denso y compacto recubrimiento, no impediría suficientemente la entrada de agua en estado líquido por no presentar elevada repelencia al agua.**

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Eficiencia de repelencia al agua**

**La mejora del comportamiento con respecto a la madera no tratada se debería a la modificación química de la pared celular.**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia de repelencia al agua

**Por su parte, el barniz modificado sólo con R18 también formaría un recubrimiento reactivo pero con características hidrofóbicas y discontinuo por impedimento estérico; ello fundamentaría la mejor repelencia al agua respecto a la madera no tratada e incluso a la tratada con sólo R8.**



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia de repelencia al agua

Con respecto a los barnices con las mezclas de los silanos como coligante, los resultados indican que los valores de WRE disminuyen en función que aumenta R18 en la composición hasta las cercanías de la relación 40/60 R8/R18 donde WRE se mantiene casi constante hasta la relación 10/90.

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia de repelencia al agua

Esto se fundamentaría también en que la densidad de empaquetamiento es menor (efecto estérico entre los grupos R8 y R18 de los alcóxidos reactivos) pero la hidrofobicidad que presentarían los polímeros organosilícicos que recubren la madera es óptima.

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Eficiencia de repelencia al agua

La eficiencia en cuanto a repelencia al agua estaría basada en que el impregnante basado sólo en R8 y sólo en R18, el cambio químico producido en la interfase por reacción entre el barniz y los componentes de la pared celular disminuye sensiblemente el índice de saturación de las fibras.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Eficiencia de repelencia al agua

**Para las mezclas, los resultados indican que en la madera barnizada la reducción de la absorción de agua hasta el punto de equilibrio es significativa; así, para el silano más hidrofóbico la absorción de agua decreció un 79 % con respecto a la madera sin tratar, mientras que para el silano con cadena hidrocarbonada corta la reducción estuvo en un 31%.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Absorción capilar de agua

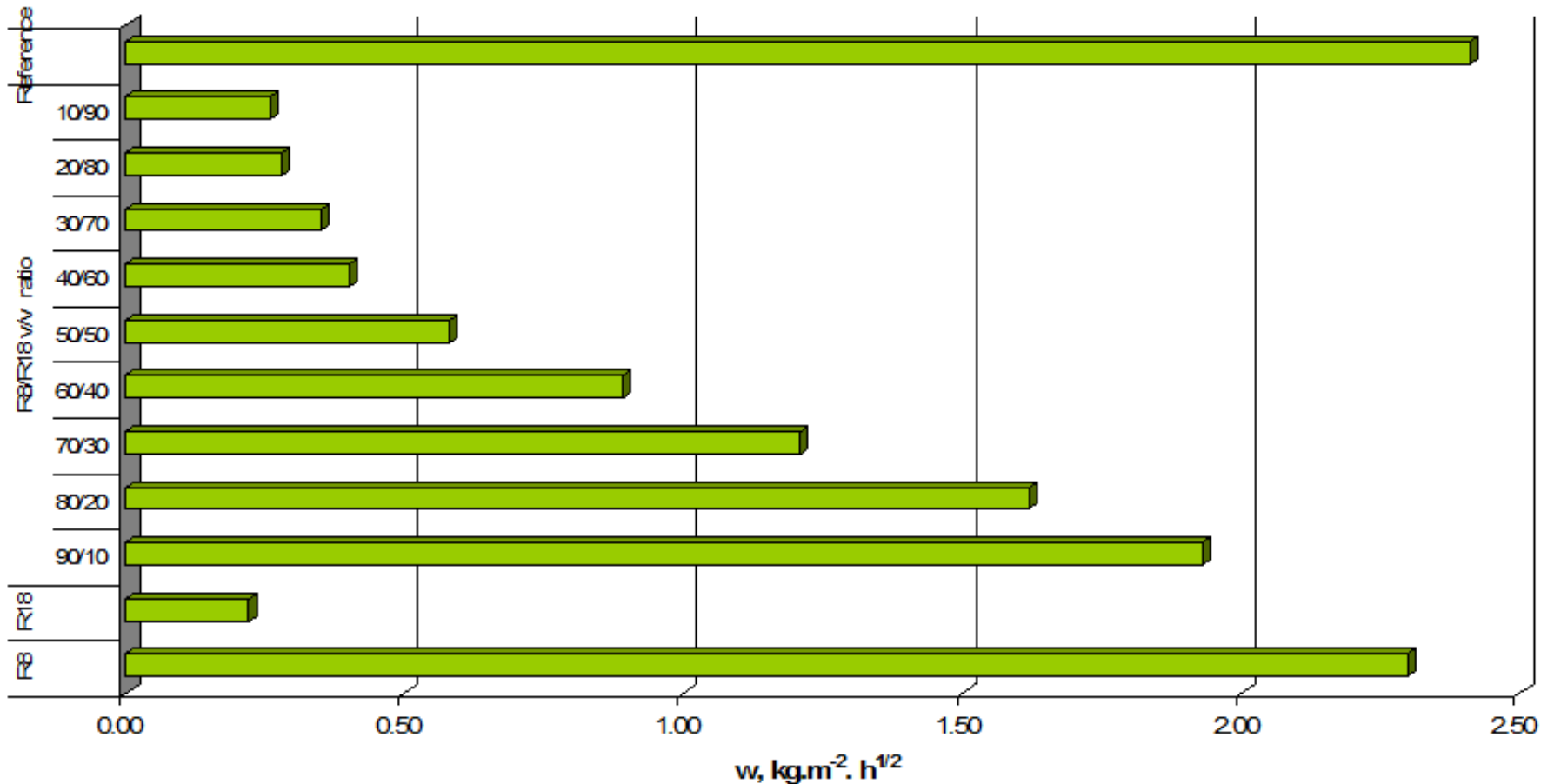


Figura. Absorción capilar de agua, coeficiente  $w$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Absorción capilar de agua

**Los valores del coeficiente  $w$  disminuyeron con el incremento con el nivel porcentual creciente de R18 en el ligante; esto se fundamentaría, al igual que la estabilidad dimensional, en la densidad de empaquetamiento de la película de barniz protectora y en la modificación química de la madera.**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Absorción capilar de agua

Aquella recubierta con el barniz que incluye sólo R8 como coligante de la resina acrílica hidroxilada si bien conforma una densa y compacta película no impediría suficientemente la entrada de agua por no presentar la más elevada repelencia al agua.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Absorción capilar de agua

**Pero el ingreso de agua es menor que el de la madera sin tratar debido a la modificación química de las fibras de la madera impide la formación de puentes de hidrógeno, retardando así el ascenso capilar del agua.**



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Absorción capilar de agua

Por su parte, la madera protegida con el barniz que incluye sólo R18 como coligante también formaría un recubrimiento reactivo pero con características fuertemente hidrofóbicas, esto fundamentaría que el barniz con solo R18 haya dado el mejor valor de  $w$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Absorción capilar de agua

Con respecto a los valores intermedios de R8/R18 se obtuvieron valores aceptables de  $w$  en el rango de relaciones 50/50 hasta el 0/100 de R8/R18, esto se debe al compromiso entre la repelencia al agua y la pérdida de capilaridad de las fibras por obturación de los  $-OH$  con los silanos empleados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Permeabilidad al vapor de agua

Los resultados indican que los valores de  $S_d$  estuvieron ubicados en el rango entre 0,07 y 0,14 m; los valores que excedieron el 0,10 m correspondieron a los barnices con sólo R8 y en la relación R8/R18 90/10.

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Permeabilidad al vapor de agua

Se concluye que si bien algunos barnices excedieron el valor de  $S_d=0,10$  m, se puede considerar que todas las películas formuladas permiten que el vapor de agua confinado en el material pueda salir adecuadamente al exterior y evitar la aparición de fallas emergentes generadas por el agua condensada en su interior.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

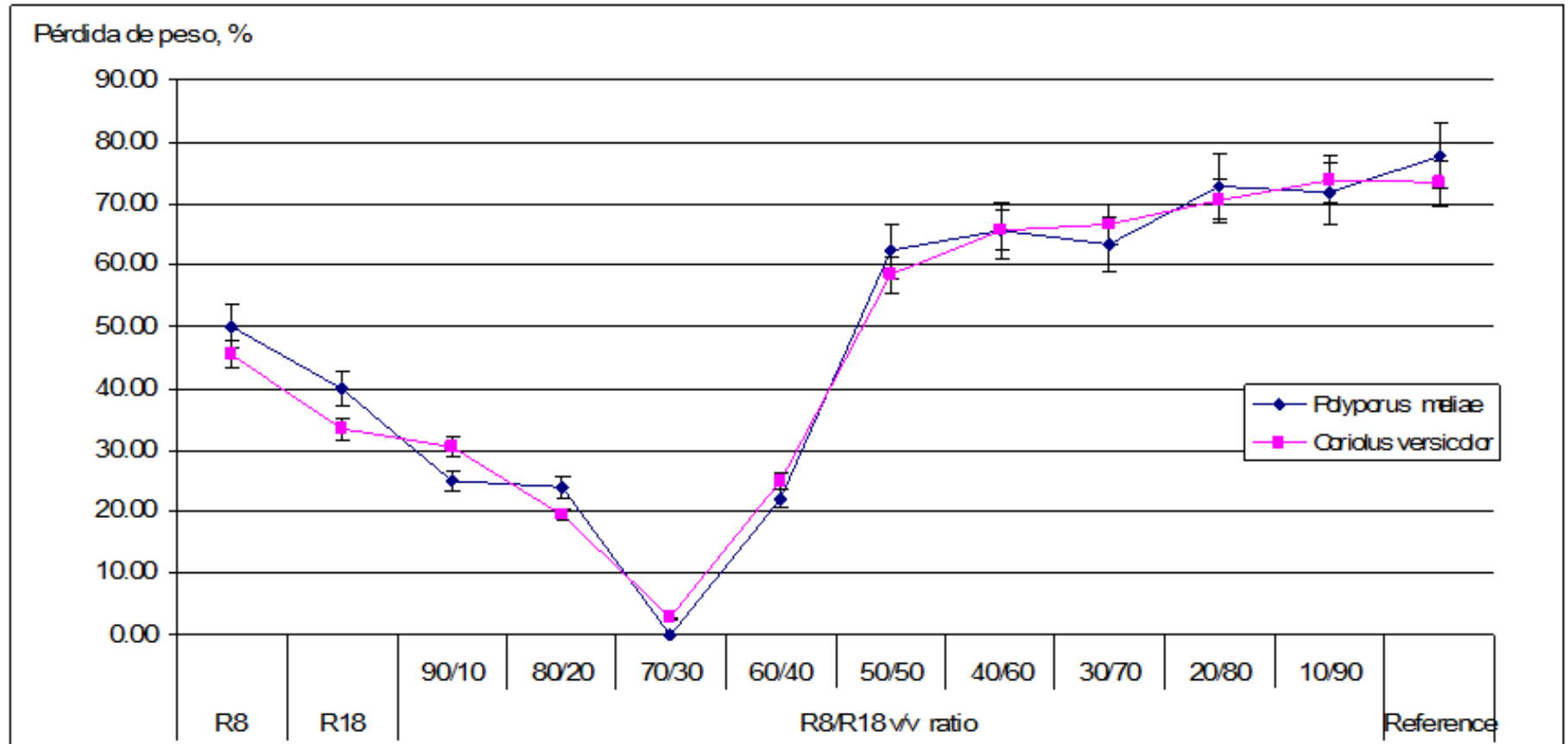
**Permeabilidad al vapor de agua**

**Estos resultados se fundamentan en que luego de curadas las películas híbridas, la transmisión del vapor de agua es posible por la estructura helicoidal que presentan los siloxanos.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica



Pérdida de peso de probetas expuestas a los hongos específicos de madera

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

El análisis de resultados indican que en la película de barniz sólo con R8 se registró: (i) pérdida de masa: la cantidad de agua absorbida por la madera debido a la menor hidrofobicidad de la película permite el desarrollo de las esporas presentes en la madera, comenzando con su degradación y

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

(ii) nulo crecimiento de cuerpo vegetativo fúngico en la superficie (germinación de basidiosporas): bloqueo de la celulosa por reacción química de sus grupos -OH con los componentes del barniz y barrera física generada por la propia película.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

Por otra parte, en las películas de barniz con R18 creciente se observó: (i) reducción pérdida de masa: menor desarrollo de esporas hasta la cercanías de la relación 70R8/30R18 donde se hace nulo debido al aumento de la hidrofobicidad (decreciente ingreso de agua);

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

**(ii) nulo crecimiento de cuerpo vegetativo fúngico en la superficie: la elevada reactividad de la película bloquea la celulosa y el alto grado de compactación actúa como barrera física hasta la cercanías de la relación 70R8/30R18;**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

(iii) creciente pérdida de masa por crecimiento de cuerpo vegetativo fúngico en la superficie a partir de la citada relación: el recubrimiento comienza a ser discontinuo (pérdida de barrera física) por impedimento estérico en las reacciones de curado producido por las largas cadenas hidrocarbonadas.

**Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Resistencia fúngica**

**Esto permite el correcto desarrollo fúngico e ingreso de las hifas que acceden a la celulosa no bloqueada de la madera (la elevada característica hidrofóbica de la película impide el ingreso de agua a la madera, por lo que en estos sistemas no hay generación de estructuras de resistencia).**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica

**Por último, en las películas de barniz con sólo R18 se comprobó: (i) alta pérdida de masa por crecimiento de cuerpo vegetativo fúngico en la superficie: gran accesibilidad a la celulosa no bloqueada por baja eficiencia de la barrera física (recubrimiento discontinuo) y**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

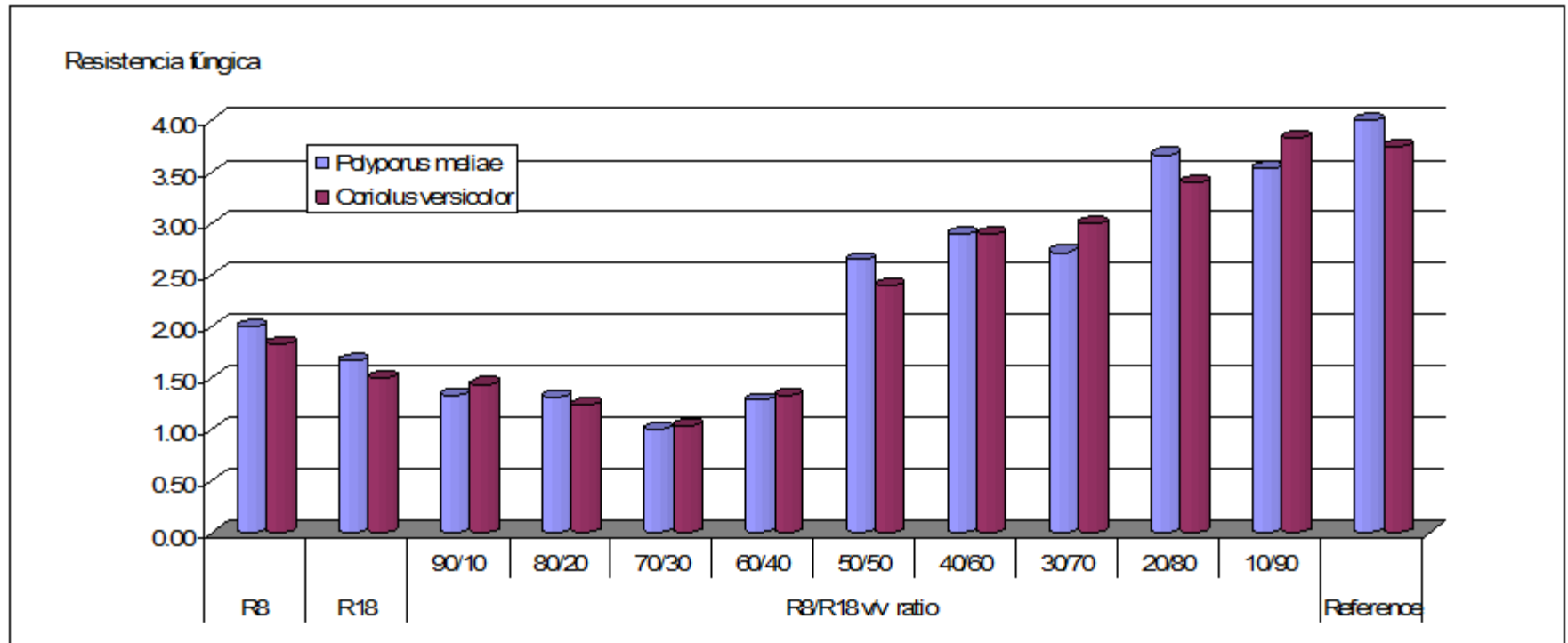
### Resistencia fúngica

**(ii) nula generación de estructuras de resistencia: alta hidrofobicidad del barniz por la presencia de la larga cadena hidrocarbonada del silano R18.**

# Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Resistencia fúngica



**Figura 4. Resistencia fúngica en escala de 1-4 según pesos relativos entre madera expuesta y no expuesta a ataque fúngico: siendo 1 muy resistente y 4 no resistente**

Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resistencia fúngica

La mejor eficiencia antifúngica se alcanzó con el barniz formulado en las cercanías de la relación 70R8/30R18 lo cual se fundamentaría en grado de compatibilización entre el bloqueo de la celulosa por reacción química y la barrera física generada por el grado de compactación de la propia película y la hidrofobicidad de la película.



Barnices hidrorrepelentes antifúngicos organosiliconados

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resistencia fúngica

En cuanto a la exposición con *Aspergillus niger* en ninguno de los sistemas se observó deterioro: no se observó crecimiento superficial en la película ni en la circunferencia rodeante, por lo cual no sólo inhibe su crecimiento en situación extrema (MDA) sino también inhibe su crecimiento en el medio circundante en condiciones óptimas de crecimiento (PDA).

## CONCLUSIONES

- (i) el nivel porcentual creciente de R18 en el ligante mejora la hidrorrepelencia y la estabilidad dimensional de los paneles pero genera películas ligeramente discontinuas por impedimento estérico;

## CONCLUSIONES

**(ii) el incremento del contenido de R8 conduce a la formación de películas que se comportan como una fuerte barrera física debido al elevado grado de compactación de la misma que limita la salida del agua confinada en el sistema sustrato/película;**

## CONCLUSIONES

**(iii) la relación R8/R18 debe seleccionarse en función de las características medioambientales del lugar de exposición de la madera barnizada compatibilizando la hidrorrepelencia y la estabilidad dimensional con la permeabilidad al vapor de agua (el agua confinada en el material de base debe poder vaporizarse y difundir adecuadamente hacia al medio ambiente);**

## CONCLUSIONES

(iv) la mejor eficiencia antifúngica (pérdida de peso de las maderas expuestas a los hongos de pudrición) se alcanzó con el barniz formulado en las cercanías de la relación 70 R8/30 R18 y (iv) no se observó deterioro de la película por parte del hongo específico (*Aspergillus niger*) con ninguna relación R8/R18.

***MUCHAS GRACIAS***