

X
TA422
M65e

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y AMBIENTALES
CENTRO DE ESTUDIOS FORESTALES Y AMBIENTALES DE POSTGRADO
PROGRAMA DE MAESTRIA EN TECNOLOGIA DE PRODUCTOS FORESTALES

**EFFECTO DE LA ACETILACION EN LA DURABILIDAD
NATURAL DE LA MADERA DE PINO CARIBE (*Pinus*
caribaea var. *hondurensis*)**

Ing. For. Yoly Molina de Garí

Tutor: Dr. Osvaldo Encinas

TRABAJO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO
DE MAGÍSTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE PRODUCTOS FORESTALES

Mérida – Venezuela

2006

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual (CC BY-NC-SA 3.0 VE)



CONTENIDO

	Páginas
Agradecimiento	i
Resumen	ii
Abstract	iii
Lista de Figuras	iv
Lista de Tablas	vi
I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- OBJETIVOS	3
2.1.- Objetivo General	3
2.2.- Objetivos Específicos	3
III.- REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	3
3.1.- Modificación química	3
3.2.- Acetilación	5
3.3.- Mejora de la durabilidad de la madera	9
IV.- HIPÓTESIS	10
V.- MATERIALES Y METODOS	10
5.1.- Materiales	10
5.2.- Reactivos químicos	11
5.3.- Suelos	11
5.4.- Metodología	11
5.4.1.- Durabilidad inducida	11

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

5.4.2.- Procedimiento para llevar a cabo la acetilación	11
5.4.3.- Preservación de las muestras de Pino Caribe con otros Productos	14
5.4.4.- Estabilidad Dimensional y dureza resultantes	15
VI.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
6.1.- Preservación de las muestras de Pino caribe	15
6.1.1.- Absorción y Retención	15
6.2.- Evaluación de la durabilidad	17
6.2.1.- Durabilidad de la madera de Pino caribe acetilada y tratada con ACQ y sales CCB	17
6.2.2.- Durabilidad de la madera de Pino caribe acetilada ante hongo de pudrición blanda	26
6.3.3.- Madera tratada con los productos ACQ y sales CCB y pudrición blanda	29
6.3.- Estudio Microscópico de la eficiencia de los productos aplicados Para mejorar la durabilidad natural de la madera de Pino caribe	32
6.4.- Estabilidad Dimensional y Dureza en la madera acetilada	36
VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	39
VIII.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	41
ANEXOS	

AGRADECIMIENTO

Se agradece al CDCHT de la Universidad de Los Andes (Proyecto FO-489-01-01-EM) por el apoyo económico parcial para la realización del presente trabajo de investigación. Al Laboratorio Nacional de Productos Forestales y muy especialmente al Grupo de Investigación en Conservación de Maderas (GICOM).

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial -iCompartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

RESUMEN

Se evaluó el efecto de la modificación química mediante acetilación en la durabilidad natural del Pino Caribe (*Pinus caribaea* var *hondurensis*), empleándose para ello el anhídrido acético en tres concentraciones 0,25 M, 0,50M y 1M y dos tiempos de acetilado (3 y 6 horas). Las muestras acetiladas fueron sometidas a pruebas de laboratorio con hongos de pudrición blanca (*Trametes versicolor*) y de pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*) siguiendo el método soil/block, así como con hongos de pudrición blanda usando cajas con suelos no estériles procedentes de Mérida, El Vigía y Barinas por un período de 12 semanas.

Se mejoraron las propiedades de resistencia al biodeterioro de la madera de pino caribe. En comparación con la madera de pino caribe sin tratamiento, cuyas pérdidas de peso por acción de los hongos de pudrición blanda, blanca y marrón son mayores al 20 %, cuando la madera de pino caribe se acetiló con anhídrido acético, estas pérdidas de peso disminuyen para los tres hongos ensayados, resultando efectivas con los dos tiempos de tratamiento y las tres concentraciones ensayadas. A mayor concentración del químico empleado, mejores son los resultados, particularmente para controlar el hongo *T. versicolor*, hongo de pudrición blanca.

La acetilación del pino caribe con anhídrido acético, también mejora las propiedades de estabilidad dimensional y aumenta la dureza en extremos y lados de la madera de pino caribe.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial -iiCompartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

ABSTRACT

The effect in the natural durability of the caribbean pine wood (*Pinus caribaea* var *hondurensis*), produced by the chemical modification with acetic anhydride has been studied. Three concentrations (0,25 M, 0,50M and 1M) and two times of treatment (30 and 60 minutes) during acetylating process was tested. For the evaluation of the modified wood, the improvement of the natural durability against standard fungi (*Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum* white and brown rot and soft rot) and of some physical and mechanical properties of the modified wood was used.

Improvement of the durability of the modified wood was demonstrated. Comparing with natural Caribbean wood, the acetylated wood show that it is possible to improve the resistance to tested fungi; all concentrations and times were favorable tested, and better results was using higher concentrations of the used chemical. Apparently, the modified wood show better resistance against white rot. Also the dimensional stability and the hardness of the acetylated wood were improved.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figuras 1 y 2: Crecimiento de hongo de pudrición blanca (<i>T. versicolor</i>) y hongo de pudrición marrón (<i>G. trabeum</i>)	12
Figura 3: Envases plásticos conteniendo suelo no estéril, empleados para evaluar durabilidad natural e inducida de la madera de pino caribe	13
Figura 4: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilado a 3 horas y expuesta al hongo <i>T. versicolor</i>	18
Figura 5: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilado a 6 horas y expuesta al hongo <i>T. versicolor</i>	18
Figura 6: Pérdida de peso porcentual experimentada por el Pino caribe acetilado a 3 horas y expuesto al hongo <i>G. trabeum</i>	20
Figura 7: Pérdida de peso porcentual experimentada por el Pino caribe acetilado a 6 horas y sometido al hongo <i>G. trabeum</i>	20
Figura 8: Pérdida de peso porcentual producidas por <i>T. versicolor</i> a 3 y 6 horas	22
Figura 9: Porcentaje de Perdida de peso por <i>G. trabeum</i> y <i>T. versicolor</i> en madera de Pino caribe acetilado a 3 y 6 horas después de 12 semanas de incubación.	22
Figura 10: Pérdida de peso (%) en madera de Pino caribe preservada con ACQ y sometida a hongo de pudrición blanca (<i>T. versicolor</i>) después de 12 semanas de incubación	24
Figura 11: Pérdida de peso (%) en madera de Pino caribe preservada con sales CCB y sometida a hongo de pudrición blanca (<i>T. versicolor</i>) después de 12 semanas de incubación	24
Figura 12: Pérdida de peso en madera de Pino caribe acetilada a 3 horas, después de 12 semanas de exposición en tres tipos de suelos (no estériles)	27
Figura 13: Pérdida de peso en madera de Pino caribe acetilada a 6 horas,	

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - iv - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

después de 12 semanas de exposición en tres tipos de suelos (no estériles)	27
Figura 14: Madera de Pino caribe preservada con ACQ y expuesta a suelos no estériles después de 12 semanas de evaluación	30
Figura 15: Madera de Pino caribe preservada con sales CCB y expuesta a suelos no estériles después de 12 semanas de evaluación	30
Figura 16: Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación con <i>T. versicolor</i> .	33
Figura 17: Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación con <i>G. trabeum</i> .	33
Figura 18: Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles.	34
Figura 19: Corte longitudinal de la madera de Pino caribe sin tratamiento después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles.	34
Figura 20: Corte longitudinal de la madera de Pino caribe sin tratamiento después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles.	34
Figura 21: Corte transversal de la madera de Pino caribe tratada con el producto ACQ y sales CCB en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación con <i>T. versicolor</i> .	35
Figura 22: Corte transversal de la madera de Pino caribe tratada con el producto ACQ y sales CCB en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación con <i>G. trabeum</i> .	35
Figura 23: Corte transversal de la madera de Pino caribe tratada con el producto ACQ y sales CCB en su tercera concentración después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles.	35
Figura 24: Dureza de lados y extremos de madera de Pino caribe acetilado por un tiempo de 3 horas	37

Figura 25: Dureza de lados y extremos de madera de Pino caribe acetilado por un tiempo de 6 horas	37
Figura 26: Relación tangencial-radial (T/R) en condición verde de madera de Pino caribe acetilado por período de 3 y 6 horas	38
Figura 27: Relación tangencial-radial (T/R) en condición seca al horno de madera de Pino caribe acetilado por período de 3 y 6 horas	39

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Porcentaje de Ganancia en Peso (WPG) del proceso de acetilación y valores de absorción y retención de los productos ACQ y sales CCB en madera de Pino caribe tratado	15
Tabla 2: Porcentaje de Pérdida de Peso (%) de la madera de Pino caribe modificado químicamente con anhídrido acético y expuesto a <i>T.versicolor</i> y <i>G. trabeum</i> después de 12 semanas de incubación	17
Tabla 3: Valores de Dureza de Lados y Extremos en muestras de Pino caribe acetilado a 3 y 6 horas	36
Tabla 4: Valores de Relación tangencial-radial (T/R) en muestras de Pino caribe acetilado a 3 y 6 horas.	38

I.- INTRODUCCIÓN

La madera es un material apto para la construcción porque es económico, renovable, fuerte y estéticamente agradable. Sin embargo, tiene varias desventajas que pueden desestimar su utilización como son la biodegradación, la inflamabilidad, los cambios dimensionales por efecto de la humedad y la degradación por luz ultravioleta, ácidos y bases. Estas alteraciones en la madera son el resultado de reacciones químicas que involucran la participación de agentes ambientales degradantes.

A pesar de que algunas especies forestales presentan alta durabilidad natural contra ciertos agentes de deterioro, en la práctica no existe madera alguna que tenga una resistencia tal que permita su uso ilimitado sin riesgos de deterioro; por este motivo es necesario aplicar técnicas de protección con el fin de optimizar el uso de la madera y sus derivados de manera de prolongar su vida de servicio. La preservación de maderas involucra el uso de sustancias químicas generalmente de uso agrícola, las cuales son introducidas mediante varios procedimientos dentro de la madera, con la finalidad de protegerla contra la acción de diferentes microorganismos y de esa manera aumentar su vida útil, permitiendo además que aquellas maderas con baja o muy baja durabilidad natural puedan ser transformadas en materiales más resistentes.

En Venezuela existen alrededor de 600000 hectáreas plantadas de pino caribe que han permitido el establecimiento de industrias forestales que buscan aprovechar esta materia prima. La madera de pino caribe tiene baja durabilidad natural (Mora y Encinas, 1998) pero al mismo tiempo tiene una alta permeabilidad que facilita la impregnación de químicos (JUNAC, 1988), por estas razones se hace necesario el estudio de medidas o técnicas que ayuden en lo posible a la prolongación de la vida útil de la madera de pino caribe mediante la aplicación de procesos químicos, de tal manera de garantizar una mayor durabilidad una vez puesta en servicio.

El conocimiento científico de la protección de maderas permite proyectar el mercado potencial de este material proveniente de las plantaciones forestales en el ámbito nacional e internacional, ya que la madera preservada y el uso de preservantes compatibles con el ambiente, es una de las premisas que se exigirán en muy poco tiempo como resultado de los

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

procesos de certificación de los productos provenientes del bosque. Para la introducción de nuevas especies al mercado maderero, principalmente las provenientes de las plantaciones, se requieren conocer qué procedimientos de preservación son los más adecuados para la madera de esta conífera, así como los químicos más idóneos, de manera de garantizar éxito en la introducción de esta especie al mercado nacional e internacional.

El uso de preservantes para madera, la protege contra el ataque de diversos microorganismos, pero estas sustancias o compuestos químicos contienen elementos que pueden causar variados grados de daño a personas o al mismo ambiente. Una alternativa a la protección de la madera es el uso de químicos no tóxicos, los cuales también inhiben la actividad de los organismos destructores. Más recientemente se están realizando investigaciones acerca de químicos que modifican la madera, como un medio de prevenir el deterioro; modificando químicamente la pared celular podría resultar en productos maderables con ventajosas propiedades incluyendo su resistencia al deterioro (Rowell et al., 1978; Rowell et al., 1990; Beckers et al., 1994; Foster et al., 1997-1998). La madera modificada químicamente también tiene el efecto favorable de incrementar su estabilidad dimensional al contacto con la humedad.

En lo que al aspecto ambiental de los preservantes de la madera se refiere, la modificación química de la madera es un área de investigación particularmente interesante, ya que en la madera no quedan residuos tóxicos después de tratada; los resultados muestran que hay una reducción del ataque biológico en la madera modificada químicamente por microorganismos, así como a termitas y taladradores marino.

El presente trabajo busca explorar las posibilidades de modificar químicamente la madera de pino caribe, utilizando simples tratamientos, y evaluar el comportamiento de la madera modificada químicamente.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

II.- OBJETIVOS

2.1 General

Evaluar las consecuencias de la acetilación en la durabilidad inducida y en algunas propiedades mecánicas de la madera de pino caribe.

2.2 Específicos

- Modificar la madera de pino caribe usando tres concentraciones de anhídrido acético y dos tiempos de tratamiento.
- Evaluar el grado de acetilación resultante en las muestras de madera de pino caribe (WPG %).
- Comparar el efecto de la acetilación y de tratamientos con otros productos, en algunas propiedades de la madera de pino caribe.

III.- REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

Las técnicas empleadas para preservar la madera durante los últimos 125 años involucran el tratamiento con químicos tóxicos como la creosota, pentaclorofenol y numerosas composiciones de sales que contienen cobre, zinc, arsénico, boro y otra sustancias, que de una u otra forma tienen efecto en la contaminación del ambiente y es por ello que se están promoviendo restricciones a su uso, con la resultante de motivar nuevos esfuerzos para desarrollar métodos no tóxicos para tratar la madera.

3.1.- MODIFICACIÓN QUÍMICA

La modificación química de la madera es la manera no convencional de proteger la madera contra la biodegradación, así como para mejorar su estabilidad dimensional. (Dharnodaran, T.K. <http://>.)

La modificación química de la madera para mejorar la resistencia y estabilidad dimensional en la madera depende de una adecuada distribución de los productos resultantes de la reacción de la madera con los químicos, particularmente en las regiones accesibles al agua

Licencia Creative Commons:

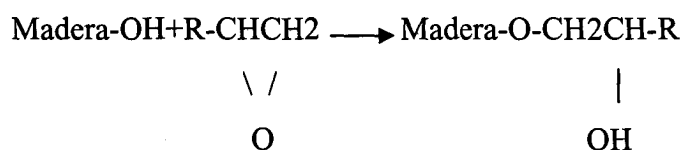
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

de la pared celular. Es importante, por lo tanto, determinar la distribución de las uniones químicas para un mejor entendimiento de cómo la modificación química de la madera cambia las propiedades químicas de los polímeros de la pared celular.

Con la modificación de la madera se busca alterar la estructura química de los componentes de la madera, de manera tal que las enzimas sean incapaces de modificar particularmente la holocelulosa y la lignina, dejando las propiedades físicas y mecánicas mas o menos inalteradas (Eaton and Hale, 1993). Así, junto con la mejora de la estabilidad dimensional y la resistencia, la modificación química además puede ayudar a reducir la biodegradación de la madera.

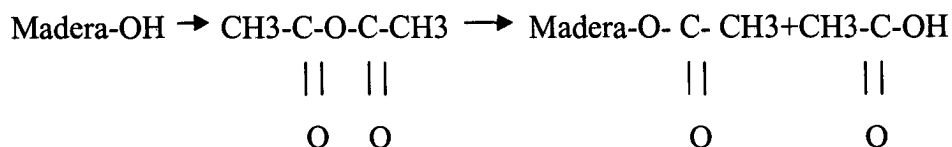
Los químicos que han sido usados para modificar la madera incluyen anhídridos, ácido clorhídrico, ácidos carboxílicos, isocianatos, aldehídos, cloruros alcalinos, lactonas, nitrilos y epóxidos. La reacción de estos químicos con la madera produce una madera modificada con buena resistencia biológica y estabilidad dimensional mejorada. La reacción toma lugar en la pared celular como se evidenció por incrementos en el volumen de la madera en proporción al volumen del químico añadido (Rowell, 1975).

En el proceso algunos químicos y solventes, usados para modificar la madera, la dilatan lo suficientemente para permitir la penetración y subsecuente reacción con los grupos hidroxilos de los polímeros de la madera formando enlaces estables y no sub-productos, las reacciones de esta naturaleza son originadas por nitrilos (Eaton and Hale, 1993). Otros químicos, como los epóxidos, que también han sido estudiados más intensamente, incluyen óxidos de etileno, propileno y butileno; en este caso la reacción generalizada con los grupos hidroxilos es:



La presencia de un nuevo grupo hidroxilo sobre el epóxido produce un punto de inicio para el desarrollo de un polímero de cadena corta, con un 20 % de ganancia de peso debido a que el epóxido retomará el volumen de la madera de regreso a su estado verde (Eaton and Hale, 1993).

Otro químico utilizado es el anhídrido acético catalizado con piridina o con cloruro de zinc, donde un grupo acetilo reacciona con un grupo hidroxilo y no resultan polimerizaciones, la reacción es la siguiente (Eaton and Halle, 1993):



En general, se acepta que la acetilación de la madera mejora algunas de sus propiedades tales como la estabilidad dimensional y la resistencia a la degradación biológica (Goldstein et al 1961, Rowell et al 1982).

3.2.- ACETILACION

La acetilación es la esterificación de los grupos hidroxilos de la celulosa con ácido acético por lo que tiende a reducir la capacidad de la fibra de la madera para absorber agua. Consiste en introducir un radical acetilo (CH_3CO^-) en una molécula orgánica que tenga grupos OH^- o NH_2^- ; los reactivos más usados para este propósito son el anhídrido acético y el cloruro de acetilo, de esta forma el alcohol etílico se puede transformar en acetato de etilo $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$. También la celulosa puede convertirse en acetato tratándola con una solución de anhídrido acético. En la industria de comestibles la acetilación se emplea a menudo para determinar grupos de oxidrilos en grasas o aceites (Lombardo, 1995).

La reacción es catalizada sea en forma ácida o básica, empleando varios catalizadores, tal como potasio, acetato de sodio, dimetilformaldehído, sulfato de urea-amonio, perclorato de magnesio, trifluoruro de boro y rayos X, encontrándose que la mejor condición de acetilación es con anhídrido acético no catalizado en xileno a 100-130 °C (Rowell, 1981).

La acetilación es una reacción donde se produce un acetilo por grupo hidroxilo reaccionado, sin polimerización; esto significa que toda la ganancia de peso en el acetilo puede ser directamente convertido en unidades de grupos hidroxilo bloqueados. Esto no es cierto para una reacción en la cual se forman las cadenas de polímeros, en tal caso la ganancia de peso no puede ser convertida en unidades de grupos hidroxilo bloqueados.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Dreher y colaboradores (1964) encontraron que la madera acetilada es más densa que la no tratada y con menos fibras de lignocelulosa por unidad de volumen. Lo cual se debe al aumento de volumen del acetato cuya densidad es más grande que la del agua.

Cuando la madera es acetilada con anhídrido acético no catalizado, existe un ligero cambio de color (usualmente oscurecimiento) y disminución de la brillantez natural de la madera, al contrario de cuando la madera es acetilada en presencia de un catalizador resultando que el color varía dependiendo de las condiciones de la reacción y del catalizador, generalmente se da un ligero oscurecimiento a casi negro, en el caso de que se use piridina. (Rowell, 1977).

La madera acetilada reduce la permeabilidad a los gases en comparación con la madera no tratada, se considera que esto se debe al químico que restringe el espacio de los poros. Esta reducción en la permeabilidad también reduce la absorción de humedad por un factor de 2 a 3, así como también la resistencia total al agua (Rowell, 1981). Muchas de las propiedades de la madera acetilada dependen del método de acetilación; la temperatura del tratamiento, tiempo de reacción, tipo y cantidad de catalizadores, que juegan un papel significativo en la extensión de la acetilación.

La cantidad de humedad presente en la madera también es importante, aunque alguna humedad (2 - 5 %) parece necesitarse para una mejor reacción, pero por encima de este nivel el agua hidroliza el anhídrido acético a ácido acético, originando una pérdida por hidrólisis de alrededor del 5,7 % del anhídrido por cada 1 % de agua en la madera. La tasa de acetilación decrece cuando el contenido de humedad se incrementa (Rowell, 1981).

El proceso anhidro de acetilación da un subproducto ácido que resulta en condición ácida en la madera con pérdida del 50 % del químico durante la reacción, subproductos que deben removerse para prevenir la degradación. Aunque el ácido acético, subproducto de la acetilación con anhídrido acético, es virtualmente imposible de remover completamente de la madera, resultando:

- un producto que siempre huele a ácido acético,
- condiciones ácidas presentes en la madera, que catalizan la remoción de más grupos

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

acetil, hidrólisis ácida de fibras de celulosa, resultando pérdidas durante un largo tiempo y corrosión ácida de materiales metálicos en la madera resultante.

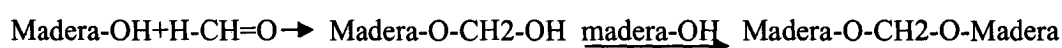
La acetilación puede hacerse también mediante tratamientos de fase de vapor, pero la tasa de difusión varía inversamente al cuadrado del espesor; debido a esto sólo se ha aplicado este tratamiento a madera en forma de chapillas delgadas.

Otras formas de acetilación incluyen tratamientos con gas ketene y otros compuestos que forman ésteres en madera; son también producidas con anhídrido propiónico y butílico, ácido clorhídrico e isocianato (Rowell, 1981).

Singh y colaboradores (1997) encontraron que la acetilación de fase de vapor con ácido tioacético da una madera modificada con ganancias ligeramente bajas en peso que la acetilación con anhídrido acético. El ácido tioacético es menos corrosivo que el anhídrido acético, pero la madera tratada continúa emitiendo sulfuro de hidrógeno debido al entrapamiento de pequeñas cantidades de ácido tioacético en la madera.

A pesar de la vasta cantidad de investigaciones en la acetilación de la madera, no se ha realizado ninguna aplicación comercial. Dos intentos, uno en los Estados Unidos y otro en Rusia, fueron discontinuados presumiblemente porque no eran efectivos en cuanto al costo.

El tratamiento de madera con formaldehído produce un doble paso (reacción cruzada):



Los hidroxilos, los cuales están enlazados juntos, pueden estar sobre el mismo residuo de azúcar de una molécula de celulosa o en diferentes residuos de celulosa, diferentes cadenas de celulosa, diferentes residuos de lignina o también pueden ser formados en los residuos de hidroxilos de celulosa, hemicelulosa y lignina, con todas las combinaciones posibles (Eaton and Hale, 1993).

La modificación química de la madera ha sido estudiada en muy pocas especies forestales, particularmente algunas coníferas, ninguna en pino caribe, y muy pocas latifoliadas, principalmente en maderas que tienen pocos extractivos en la madera, porque aparentemente la reactividad con el sustrato madera puede ser muy mala (Peterson, 1978).

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Es importante destacar que la distribución de los enlaces químicos, es decir, su penetración dentro de los espacios de la madera, es afectada por la dimensión de las piezas individuales de madera; piezas muy grandes muestran mayores diferencias en los enlaces químicos desde afuera hacia adentro que en piezas de dimensiones más pequeñas. Esto tiene implicaciones prácticas debido a la inadecuada penetración y reacción entre los químicos y las partes de la madera donde el agua tiene acceso, resultando una baja estabilidad dimensional y resistencia. Como resultado recientes investigaciones se concentran en hojuelas y tableros de partículas donde la penetración de los enlaces químicos resultan en mejor distribución (Eaton and Hale, 1993).

También se han encontrado diferencias en los resultados, cuando se consideran madera temprana en contraste con la madera tardía, y también en el sentido tangencial en contraste con el sentido radial, diferencias que han sido explicadas considerando el espesor de la pared celular y la composición química de las diferentes capas de la pared celular (Eaton and Hale, 1993). La lignina parece ser más reactiva, o más accesible al reactivo, que la celulosa cuando la madera es tratada con anhídrido acético y butil isocianato, ya que hay siempre mayor sustitución del polímero lignina; el grado de sustitución de la lignina puede ser más efectiva con más altos niveles del reactivo, pero en tal situación se proporciona mayor protección a la holocelulosa, considerada importante en la estabilidad dimensional y resistencia al ataque biológico Rowell (1983-1990).

WPG, Grado de Acetilación:

Es un término que se utiliza para describir el contenido de acetilo presente en las maderas acetiladas, el cual se calcula a través de la determinación de la ganancia en peso porcentual (WPG %) obtenida después del proceso (Larsson, 1998).

El WPG se calcula en base a la siguiente fórmula:

$$WPG = \frac{Mra - Mo}{Mo} * 100(\%)$$

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Donde:

Mra = peso seco al horno de la madera acetilada

Mo = peso seco al horno de la madera antes de la acetilación

Pérdida de Peso (%):

$$PP\% = \frac{(P_{si} - P_{sf})}{P_{si}} * 100$$

Donde:

PP= Pérdida de peso expresada en porcentaje

Psi= Peso seco al horno inicial (antes de la incubación)

Psf= Peso seco al horno final (después de la incubación)

3.3.- MEJORA DE LA DURABILIDAD DE LA MADERA

La durabilidad natural comprende aquellas características de resistencia que posee la madera sin tratamiento frente al ataque de hongos, insectos, perforadores marinos y otros agentes destructores (Eaton and Hale, 1993). La mayoría de las maderas tienen una durabilidad diferente frente a los diversos organismos que la puedan degradar, existiendo gran cantidad de maderas de especies forestales muy durables en su forma natural frente a la acción de hongos, así como existen otras especies que son resistentes al ataque de termitas. Cuando se habla de durabilidad natural de la madera se hace referencia a la capacidad natural que tiene la misma para resistir al ataque de hongos, insectos, fuego o acción de agentes atmosféricos, así como al desgaste mecánico, afectando el tiempo de vida útil de servicio.

La vida útil de una madera es reflejada por factores naturales así como por factores generales de servicio. La durabilidad también depende de las condiciones de utilización, cuando una madera es utilizada en condiciones cálidas y húmedas es mas susceptible a ser atacada que aquellas maderas que se utilicen en climas fríos y secos, y mas aún si se

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

encuentra en contacto directo con el suelo (JUNAC, 1988).

La durabilidad natural se puede mejorar por medios artificiales como la acetilación, objeto del presente trabajo.

IV.- HIPÓTESIS

La madera de pino caribe modificada química con anhídrido acético, mejora algunas de sus propiedades.

V.- MATERIALES Y METODOS

Luego de modificar químicamente la madera de pino caribe utilizando acetilación, se evaluó el producto resultante desde dos puntos de vista: en primer lugar cómo mejora o afecta su estabilidad dimensional (Contracción y relación T/R), para lo que se hicieron ensayos comparativos con madera sin tratamiento y segundo, cómo mejora su resistencia a la degradación por agentes biológicos para lo que se usaron hongos de prueba estándar, es decir cuan efectiva es la durabilidad inducida mediante la modificación química. En ambos casos se utilizaron procedimientos y metodologías rutinarias y de uso frecuente en laboratorio.

Adicionalmente, se comparó la mejora obtenida con la modificación química, con productos preservantes tradicionalmente utilizados como las sales CCB y ACQ.

5.1.- MATERIALES:

La preparación del material se realizó en la sección de aserrado y los ensayos de laboratorio se llevaron a cabo en la sección conservación de maderas del Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Mérida estado Mérida.

La materia prima está constituida por una conífera *Pinus caribaea* (Mor) var. *hondurensis* Barr y Golf (Pino caribe), proveniente de las plantaciones de la Estación Experimental del Instituto Rural El Libertador (IREL), en Barrancas Estado Barinas. La estabilidad dimensional se evaluó por prácticas rutinarias en el laboratorio de propiedades físicas y mecánicas. La durabilidad de la madera se determinó empleando hongos de capacidad

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

lignocelulítica reconocida como son *Trametes versicolor* (hongo de pudrición blanca) y *Gloeophyllum trabeum* (hongo de pudrición marrón), cepas certificadas provenientes del Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin.

5.2.- Reactivos químicos: para la acetilación se empleó anhídrido acético en tres diferentes concentraciones (0,25 M, 0,50 M, 1,0 M). Con la finalidad de comparar el efecto de la acetilación en la madera frente al deterioro biológico, se utilizaron dos sales fungicidas hidrosolubles en tres concentraciones: Cobre, cromo, boro CCB (1 %: 2 %: 3 %) y cobre amoniacal cuaternario ACQ (1 %: 2 %: 3 %).

5.3.- Suelo: se utilizaron tres tipos de suelos provenientes de tres localidades con características climáticas diferentes. Los sitios de donde se obtuvieron estas muestras de suelo fueron: Mérida y Estanques en el estado Mérida y Barinas estado Barinas.

5.4.- METODOLOGÍA

5.4.1 DURABILIDAD INDUCIDA

La durabilidad inducida de la madera de pino mediante la acetilación y los otros preservantes, se evaluó en condiciones de laboratorio mediante pruebas de Soil/Block (Norma Americana ASTM D (1413) E10-91 (AWPA, 1992) y Suelo no Estéril (Normas EN 807-Test 2, descrita por Eaton and Hale (1993), Gray and Barnes (1995) y Alvarez et al (1998).

Soil/block: se emplearon probetas de 1,9 x 1,9 x 1,9 cm.

A cada frasco se le colocaron aproximadamente 160 gr. de suelo (cubriendo aproximadamente la mitad del frasco) cernido con anterioridad y con humedad alrededor de 130 % de su capacidad de retención. Una vez llenos los frascos se colocaron los bloques de alimentación (0,3 x 2,9 x 4,1 mm) siendo luego tapados y esterilizados por 20 minutos en autoclave a 120 °C y 1 atmósfera de presión. Luego de la esterilización de los frascos conteniendo suelo y los bloques de alimentación, se cortó un inóculo de aproximadamente 0,5 cm de diámetro el cual fue colocado encima del bloque de alimentación, luego se taparon los frascos y se llevaron al cuarto de acondicionamiento hasta que el hongo cubrió

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

totalmente el bloque de alimentación. Una vez cubierto totalmente el bloque de alimentación por el hongo, se colocaron dos probetas de madera de pino caribe tratada o modificada químicamente, por frasco previamente esterilizadas en autoclave, se taparon los frascos y se llevaron nuevamente al cuarto de acondicionamiento por un período de 8 semanas (Figuras 1 y 2). Al finalizar cada período de incubación (cada mes), las muestras de madera fueron extraídas de los frascos, se les removió cuidadosamente el micelio con un cepillo y se secaron en estufa a 80 °C hasta peso constante.



Figuras 1 y 2: Crecimiento de hongo de pudrición blanca (*Trametes versicolor*) y hongo de pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*) en soil/block.

Finalizado el período de incubación, para evaluar la micromorfología del deterioro, se realizaron cortes finos en las probetas de madera de pino tanto en sección transversal como longitudinal con la finalidad de determinar las características de ataques presentes en la pared celular producto del ataque de los hongos, utilizando un microscopio óptico Kyowa Mediluz-12, bajo luz normal.

Número de probetas

- Acetilación: 3 concentraciones x 2 tiempos x 3 meses x 2 hongos x 4 repeticiones
- ACQ y CCB: 3 concentraciones x 3 meses x 2 hongos x 2 productos x 4 repeticiones
- Testigos: 3 meses x 2 hongos x 4 repeticiones

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Adicionalmente, para el establecimiento del estudio de durabilidad en suelo no estéril, se emplearon suelos de las cercanías del LNPF y Estanques en el estado Mérida y Caparo estado Barinas, estos suelos fueron colocados en recipientes de plásticos, humedeciéndolos periódicamente con agua corriente, las probetas fueron de 0,5 x 1 x 15 cm, las mismas se colocaron en estos recipientes verticalmente dejando la mitad de las probetas expuestas sobre la superficie del suelo (Figura 3), luego fueron llevadas a el cuarto de acondicionamiento a 27 ± 2 °C y 70 ± 5 % de humedad relativa. Al finalizar cada periodo de observación (mensualmente), las probetas fueron limpiadas cuidadosamente, con la finalidad de dejarlas libres de los diferentes suelos no estériles y micelio que se formó en la superficie de las probetas. Estas probetas se llevaron a estufa a 80 °C hasta peso constante, este peso se utilizó para la determinación de pérdida de peso, con relación al peso seco inicial.



Figura 3.- Envases plásticos conteniendo suelo no estéril, empleados para evaluar la durabilidad natural e inducida de la madera de pino caribe

Para el ensayo de suelo no estéril se utilizaran 396 probetas, las mismas fueron distribuidas de la siguiente manera:

- Acetilación: 3 concentración x 2 tiempos x 3 meses x 3 suelos x 4 repeticiones
- ACQ y CCB: 3 concentración x 3 meses x 3 suelos x 2 productos x 4 repeticiones
- Testigos: 3 meses x 3 suelos x 4 repeticiones

Con la finalidad de utilizar madera libre de ataque por hongos e insectos, la misma fue tumbada y trasladada desde el Irel estado Barinas hasta el Laboratorio Nacional de Productos Forestales estado Mérida donde fue aserrada, obteniéndose tablas de 3 cm aproximadamente. Posteriormente se secó la madera en estufa hasta obtener alrededor del 14 % de Contenido de humedad, siguiendo con la preparación de las probetas.

5.4.2.- Procedimiento llevado a cabo en la Acetilación:

Para llevar a cabo la acetilación de la madera de pino caribe se siguió la metodología descrita por Larsson et al (2000), la cual consistió en cortar la madera en piezas pequeñas de 1,9 x 1,9 x 1,9, luego se secaron en estufa por 12 horas a 80 °C con la finalidad de obtener contenido de humedad del 4 %, una vez secas las muestras se pesaron (peso inicial) y se colocaron en recipientes plásticos y se añadió el anhídrido acético en sus diferentes concentraciones. Se aplicó presión de 6,5 kg/cm² por un tiempo de 30 minutos (método Lowry modificado) con la finalidad de impregnar las muestras de pino caribe. Luego del tratamiento las probetas fueron extraídas y colocadas en papel absorbente con la finalidad de eliminar el exceso de químico presente y pesadas nuevamente (peso final), con el peso inicial y el peso final se obtuvieron las retenciones.

Para la fijación del químico en la madera, las muestras fueron llevadas a un autoclave a 120 °C y 1 atmósfera de presión por espacio de 3 y 6 horas respectivamente, transcurrido este tiempo las muestras se dejaron en el autoclave por 2 horas mas con la finalidad de remover el exceso de anhídrido acético presente en la madera. Por último las muestras acetiladas fueron llevadas a estufa a 80 °C hasta que se obtuvo peso constante, para los cálculos posteriores de pérdida de peso.

5.4.3.- Preservación de las muestras de pino caribe con otros productos:

Se preservaron otras muestras de la madera de pino caribe con productos reconocidos mundialmente como preservantes de madera como las sales hidrosolubles CCB y un compuesto de cobre cuaternario ACQ en tres concentraciones para obtener tres niveles de retención, una por debajo, una por encima y la recomendada por el fabricante para uso directo con el suelo, para ello se empleó el mismo método usado en la preservación con

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

anhídrido acético.

Terminada la preservación y acetilación de las muestras de pino caribe se procedió con el establecimiento de los ensayos de soil/block y suelos no estériles.

5.4.4.- ESTABILIDAD DIMENSIONAL Y DUREZA RESULTANTES

Se siguió la metodología para la determinación de la estabilidad dimensional de la madera según la norma DIN-52184, variando el tamaño de la probeta., ya que se hizo con el tamaño de probetas establecidas para el ensayo de soil/block y suelo no estéril. Las pruebas de dureza se realizaron en las caras transversales y longitudinales.

Los resultados obtenidos para las distintas variables en cada una de las pruebas de laboratorio, fueron analizadas utilizando análisis de varianza (ANAVA), mediante el uso de un modelo estadístico diseño factorial completamente aleatorizado. Para todo el análisis estadístico se dispuso del paquete estadístico Minitab bajo Windows versión 14.

VI.- RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1.- Preservación de las muestras de Pino caribe

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos mediante la modificación química (acetilación) y el tratamiento de la madera de Pino caribe con los productos ACQ y sales CCB.

Tabla 1: Porcentaje de ganancia en peso (WPG) del proceso de acetilación y valores de absorción y retención de los productos ACQ y sales CCB en madera de Pino caribe tratado.

	Concentración	Absorción (Kg/m ³)	WPG (%)	C.V.
Madera acetilada con anhídrido Acético	0,25 M	337,22	14,69	1,82
	0,50 M	349,99	15,33	0,72
	1,0 M	362,13	16,43	0,76
			Retención (Kg/m ³)	
Madera preservada con ACQ	1 %	366,71	3,67	3,69
	2 %	407,49	8,15	6,24
	3 %	400,55	12,02	4,53
Madera preservada con CCB	1 %	431,93	4,32	27,51
	2 %	368,71	7,37	25,97
	3 %	355,50	10,67	8,05

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

La diferencia de peso (WPG) indica el contenido de acetilo alcanzado en la madera de Pino caribe, es decir, la ganancia conseguida como resultado de la reacción de los grupos hidroxilos de la celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la madera con el anhídrido acético. Esta ganancia en peso representa el porcentaje de producto que queda internamente en la madera para protegerla contra los agentes de biodeterioro y mejorar su estabilidad dimensional. Concentraciones de 0,25 y 0,5 M de anhídrido acético permitieron obtener valores promedios de 14,69 y 15,33 % de WPG, que pueden ser considerados bajos, mientras que con la concentración de 1 M se obtuvo un porcentaje mucho mayor (16,43 %). Valores de WPG, en otras maderas distintas al pino caribe, por encima de 12 % aparentemente son suficientes para controlar los procesos de biodeterioro de maderas por microorganismos (Rowell, 1988); sin embargo, para propósitos prácticos se suele recomendar valores cercanos al 20 % (Bergman, 2001). Para efectos de este trabajo se consideran suficientes los valores conseguidos, ante todo por aspectos económicos en el costo de los químicos utilizados.

Los resultados de absorción obtenidos demuestran que la madera de Pino caribe es muy fácil de tratar utilizando métodos a presión, logrando absorciones por encima de 300 kg/m³. Esta característica permite clasificarla como una madera muy permeable y muy fácil de tratar, madera con Tratabilidad I según la clasificación propuesta por la JUNAC (1980).

Los niveles mas altos de retención de los productos sales CCB y ACQ se obtuvieron con el uso de las mayores concentraciones, lo que es normal, puesto que la retención se define como la cantidad de ingredientes activos que quedan en la madera después del tratamiento y en el caso de las sales, la cantidad de óxidos totales que quedan en la madera después de la impregnación (JUNAC, 1980). Este es un valor importante en el campo de la preservación de maderas, puesto que representa el grado de protección relativo que tiene la madera después del tratamiento y su valor mínimo está en función a la condición de uso a la cual estará expuesta.

6.2.- Evaluación de la durabilidad de la madera de Pino caribe ante hongos de pudrición blanca, marrón y blanda.

6.2.1.- Durabilidad de la madera de Pino caribe acetilada, y tratadas con los productos ACQ y Sales CCB

Los resultados obtenidos en los porcentajes de pérdida de peso promedio en base al porcentaje de ganancia en peso (WPG) en la madera de Pino caribe modificado con 3 y 6 horas de acetilación y no acetiladas (testigos) expuestas al ataque de hongos de pudrición blanca (*Trametes versicolor*) y pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*) se presentan en la Tabla 2 y las Figuras 4 y 5.

Tabla 2: Pérdida de peso (%) de la madera de Pino caribe modificado químicamente con anhídrido acético y expuesta a *T. versicolor* y *G. trabeum* después de 12 semanas de incubación.

	Acetilado (h)	Concentración (M)	WPG (%)	Pérdida de Peso (%)
<i>T. versicolor</i>	3 horas	0,25	14,21	9,96
		0,50	15,40	9,50
		1,0	16,28	8,45
	6 horas	0,25	15,18	9,34
		0,50	15,22	8,86
		1,0	16,57	8,49
	Testigos	-----		20,15
<i>G. trabeum</i>	3 horas	0,25	14,21	12,32
		0,50	15,40	10,41
		1,0	16,28	10,02
	6 horas	0,25	15,18	12,54
		0,50	15,22	11,93
		1,0	16,57	10,83
	Testigos	----	-----	35,46

M= molar

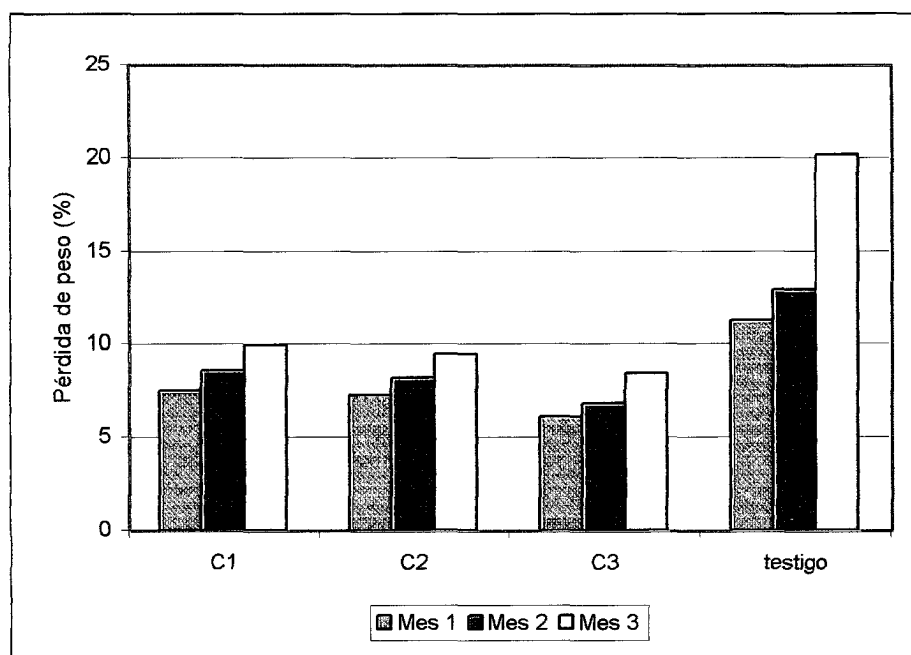


Figura 4: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilada a 3 horas y expuestas al hongo *T. versicolor*.

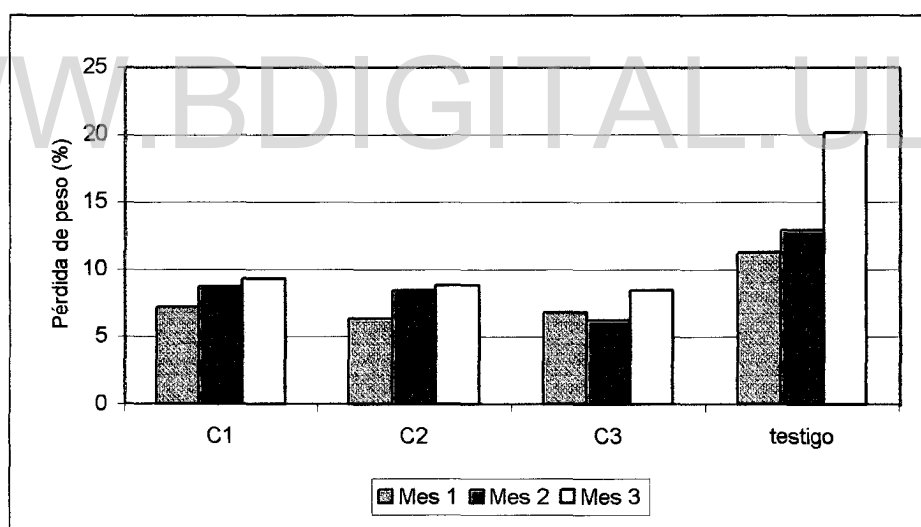


Figura 5: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilada a 6 horas y expuestas al hongo *T. versicolor*.

Existe una mejora en la resistencia a la degradación biológica en las maderas de pino caribe acetiladas. Las muestras de Pino caribe acetiladas a 3 y 6 horas en las tres concentraciones ensayadas e inoculadas con *T. versicolor* perdieron 8 % de peso después del primer mes de evaluación y aunque a medida que transcurrió el tiempo de incubación hubo un ligero incremento, en el último mes las pérdidas de peso no superaron el 10 % en ambos tiempos

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

(3 y 6 horas). Las pérdidas de peso obtenidas en las muestras no acetiladas (testigos) mostraron valores mayores al 22 % al final de periodo de evaluación (tres meses). Claramente se observa el efecto de la acetilación sobre los porcentajes de pérdida de peso, lo que se traduce en un aumento en la resistencia de la madera de Pino caribe ante la degradación causada por el hongo *T. versicolor*. Mejoras semejantes se obtuvieron en ensayos con tableros de fibra fabricados a partir de maderas latifoliadas acetiladas para el mismo tiempo de incubación (Rowell, 1988).

Las muestras de la madera de Pino caribe acetiladas a 3 y 6 horas y sometidas al ataque del hongo de pudrición marrón *G. trabeum* mostraron al final del primer mes de evaluación pérdidas de peso inferiores al 10 % en las tres concentraciones ensayadas, mientras que las muestras no acetiladas (testigos) mostraron valores superiores a 25 % en el mismo tiempo de incubación. Para el segundo mes de evaluación, los valores de pérdida de peso se presentaron ligeramente superiores a los del primer mes en los dos tiempos de acetilado. En el último mes de evaluación (tres meses), las muestras inoculadas con *G. trabeum* exhibieron valores de pérdida de peso que no superaron 11 % a excepción de la primera concentración, la cual fue mayor a 12 % en ambos tiempos. Las muestras no acetiladas alcanzaron valores de pérdida de peso por encima del 30 % (Figuras 6 y 7).

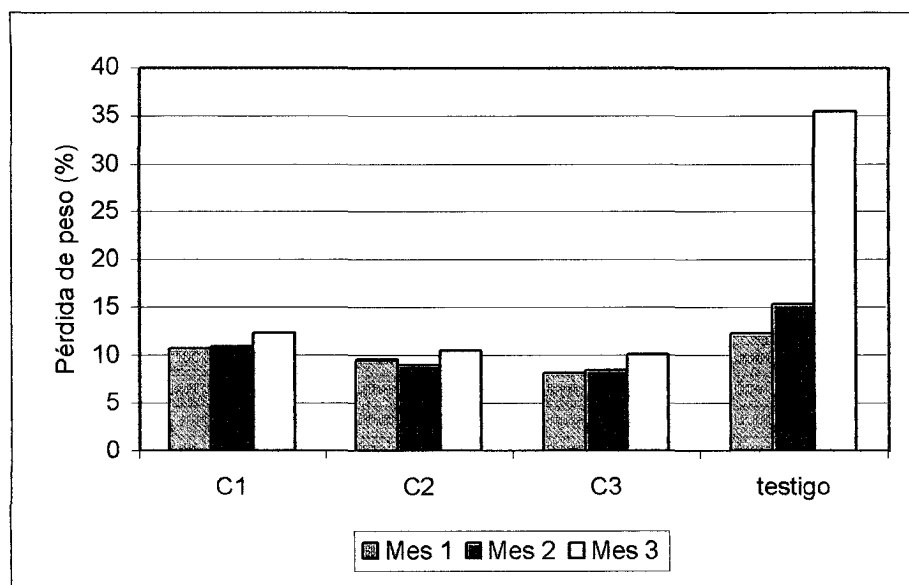


Figura 6: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilada a 3 horas y expuestas al hongo *G. trabeum*.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

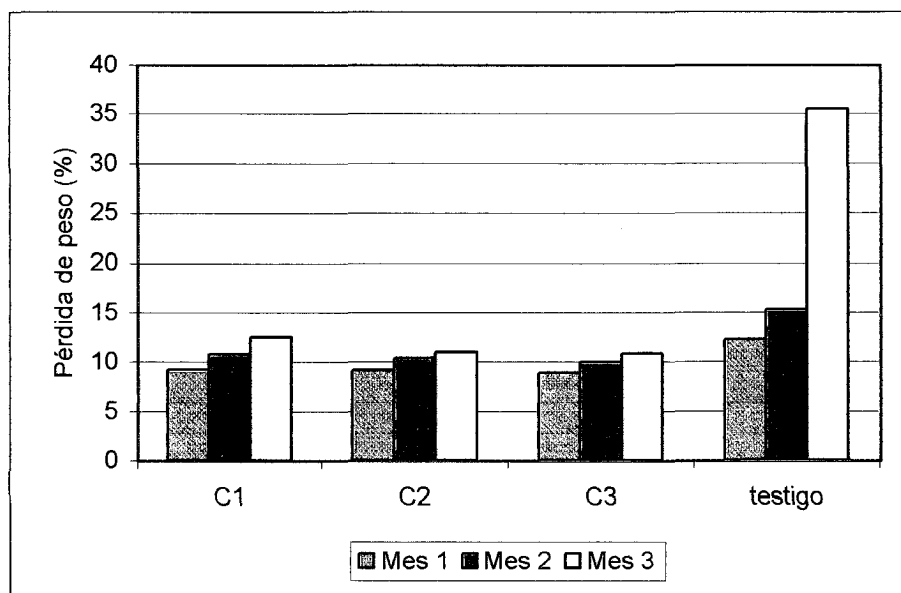


Figura 7: Pérdida de peso porcentual experimentada por la madera de Pino caribe acetilada a 6 horas y expuestas al hongo *G. trabeum*.

De los dos hongos ensayados, *G. trabeum* ocasiona mayores valores de pérdida de peso al final de las 12 semanas de evaluación tanto en las muestras acetiladas como en las muestras testigos. Es conocido que los hongos de pudrición marrón tienen mayor afinidad por las maderas de coníferas debido al tipo y cantidad de lignina que contienen; como tienen mayormente lignina del tipo guayacil son más difíciles de degradar por hongos de pudrición blanca.

Las tres concentraciones ensayadas en la madera de Pino caribe acetilada e inoculadas con *G. trabeum* arrojaron valores de pérdida de peso por debajo de 10 % a excepción de la concentración mas baja (0,25 M) que superó el 12 % a las 12 semanas de evaluación, esto demuestra que la acetilación proporciona protección a la madera de Pino caribe con ganancia en peso (WPG) de 16,67 % para la concentración mas alta y 14,21 % para la concentración mas baja.

WPG mayores a 23,7 % protegen totalmente la madera ante el ataque de hongos de pudrición blanca y marrón (Baird. 1969) cuando se utiliza butil isocianato mediante fase de vapor en spruce; en ponderosa pine y usando óxido de butileno se inhibe la degradación de la madera contra *T. versicolor* con WPG de 16 % y con 18 % WPG contra *G. trabeum*. Siempre con valores cercanos al 20 % WPG, en madera de pino sureño modificado con

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

metilisocianato se consigue buena resistencia al hongo *G. trabeum* (Rowell, 1980) y también contra *T. versicolor* (Kalnins, 1982).

Varios estudios sobre durabilidad de maderas modificadas químicamente han reportado pérdidas de peso mayores cuando son expuestas al ataque de hongos de pudrición marrón en comparación con los hongos de pudrición blanca (Truksne, 1980; Rowell et al., 1987; Timar et al., 1998; Larsson, 1998). La menor resistencia de la madera acetilada ante los hongos de pudrición marrón esta asociada directamente con el grado de acetilación de los componentes de la pared celular. Okino et al. (1998), señalan que la lignina reacciona mas fácilmente con el anhídrido acético que la holocelulosa, haciendo a la madera acetilada mas resistente al ataque de hongos de pudrición blanca. Sin embargo, Stamm y Baechler (1960) reportaron control de *G. trabeum* en madera de *Pinus taeda* acetilada con ganancia en peso de 30 %. Similarmente, Peterson and Thomas (1978) reportaron una completa protección en la misma madera contra el mismo hongo con valores de WPG de 27 %.

En términos generales, se puede apreciar en el caso particular de la madera de Pino caribe acetilada que ésta se torna más resistente al deterioro de *T. versicolor* coincidiendo con resultados reportados en la literatura.

En cuanto a las variaciones conseguidas por el efecto de las diferentes concentraciones de anhídrido acético sobre las pérdidas de peso en la madera de pino caribe, como se esperaba mayores concentraciones inhiben más tal pérdida de peso, principalmente frente a la acción del hongo de pudrición blanca, Figuras 8 y 9.

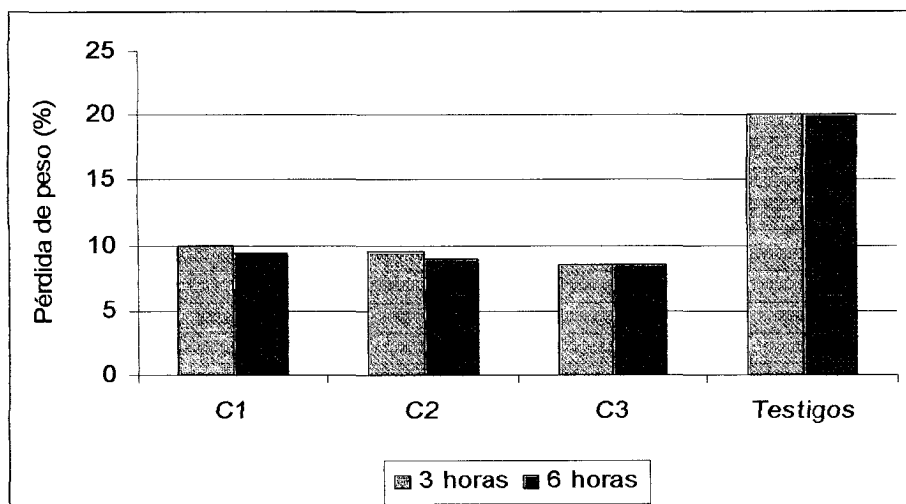


Figura 8: Porcentaje de pérdida de peso producidos por *T. versicolor* en madera de Pino caribe acetilada a 3 y 6 horas después de 12 semanas de incubación.

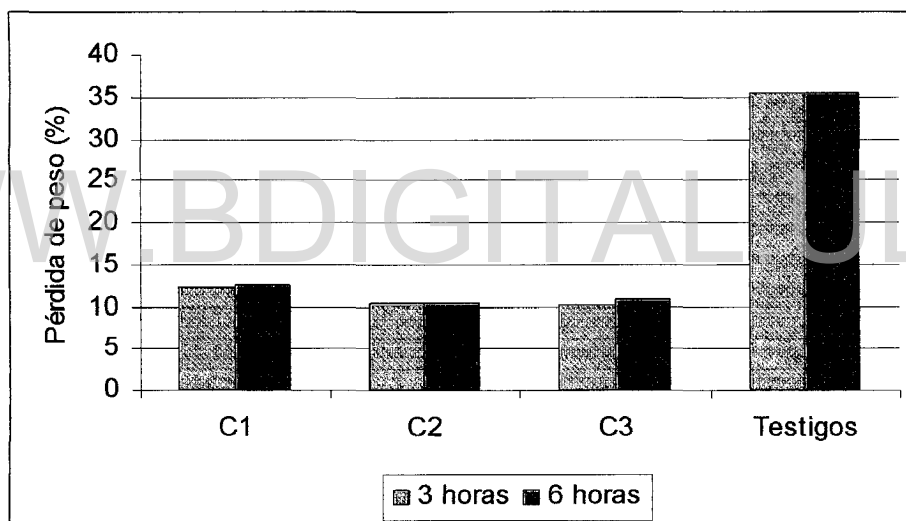


Figura 9: Porcentaje de pérdida de peso producidos por *G. trabeum* en madera de Pino caribe acetilada a 3 y 6 horas después de 12 semanas de incubación.

El grado de eficiencia de la acetilación sobre la protección de la madera contra el ataque de hongos de pudrición blanca y marrón fue analizado estadísticamente mediante análisis de varianza (Anexo 1). Estos resultados indican que el proceso de acetilación tuvo un marcado efecto sobre la pérdida de peso originado por los hongos de prueba en comparación con las muestras testigos, mostrando diferencias altamente significativas.

Analizando el efecto de las medias de los tratamientos (3 concentraciones de acetilación), las concentraciones 2 y 3 resultaron ser estadísticamente iguales formando un grupo

Licencia Creative Commons:

homogéneo en el control de la pérdida de peso, pero se puede formar otro grupo homogéneo con las concentraciones 1 y 2; es decir un 0,5 M de anhídrido acético (segunda concentración) es suficiente para controlar los procesos de biodegradación de la madera de Pino caribe a causa de hongos de pudrición blanca y marrón. Es importante señalar que aún cuando estas concentraciones permitieron obtener bajos porcentajes de pérdida de peso (10,41 %, 10,02 %), los mismos se podrían disminuir aún más aumentando la concentración de anhídrido acético por encima de 1 M, de tal modo de obtener pérdidas de peso inferiores a 10 % para calificar la madera de Pino caribe acetilada como una madera altamente resistente, ya que con los resultados obtenidos sólo se clasifica como una madera resistente (JUNAC, 1980).

El tiempo de Acetilación resultó no tener efecto sobre la pérdida de peso para los hongos de prueba, presentando resultados estadísticos sin diferencias significativas (Anexo 1). Analizando los valores de WPG conseguidos en ambos tiempos de acetilación para las tres concentraciones ensayadas, se observa que éstos no difieren entre ellos, presentándose mínimas diferencias. Consecuentemente, tres horas de acetilación parecen ser suficientes para inhibir los procesos de biodeterioro en la madera de Pino caribe modificada con anhídrido acético.

Los resultados de la durabilidad de la madera de Pino caribe tratada con los productos ACQ y Sales CCB se expresan en las figuras 10 y 11.

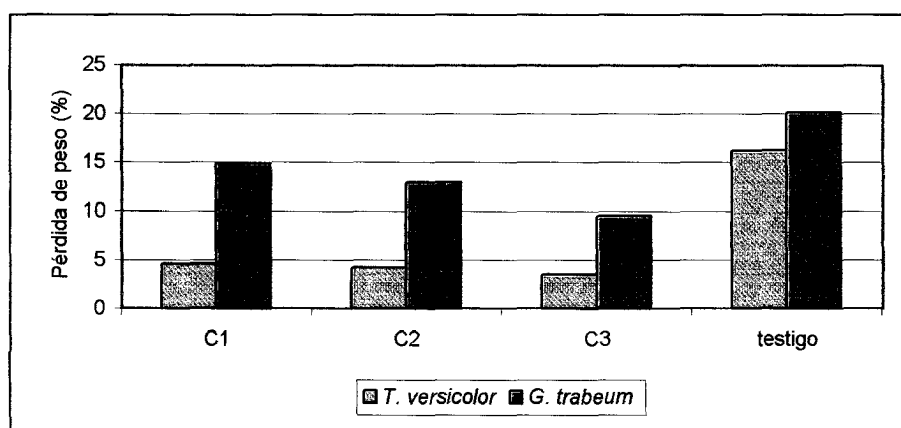


Figura 10: Pérdida de peso (%) de la madera de Pino caribe preservada con ACQ y sometida a hongo de pudrición blanca (*T. versicolor*) y hongo de pudrición marrón (*G. trabeum*) después de 12 semanas de incubación

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

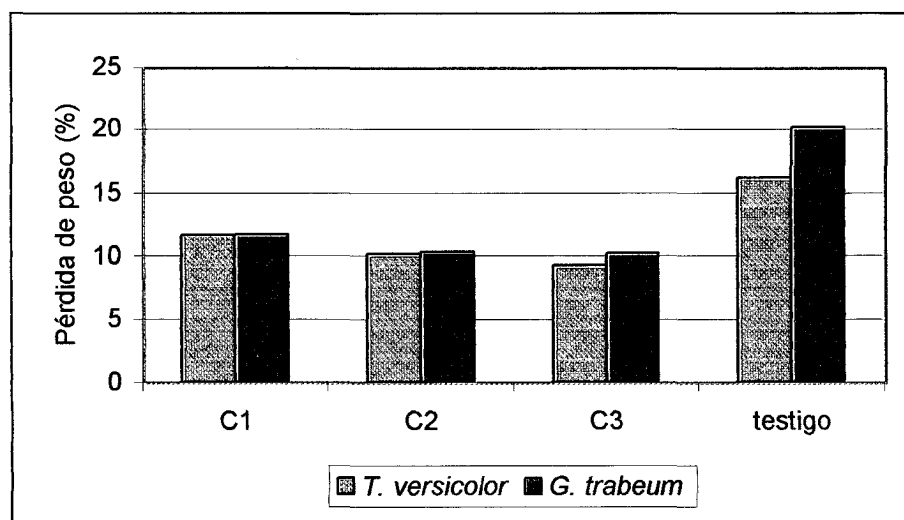


Figura 11: Pérdida de peso (%) de la madera la madera de Pino caribe preservada con sales CCB y sometida a hongos de pudrición blanca (*T. versicolor*) y hongo de pudrición marrón (*G. trabeum*) después de 12 semanas de incubación

Los resultados del análisis estadístico (ANAVA) reflejan diferencias significativas en el comportamiento de los hongos sobre la madera tratada con el producto ACQ (Anexo 2). Cuando son inoculadas con *T. versicolor* permiten pérdidas de peso inferiores a 5 % en las diferentes concentraciones ensayadas después de 12 semanas de incubación; es decir, las 3 concentraciones ensayadas del producto ACQ proporcionan el mismo nivel de protección contra este hongo. Análisis de medias realizado a través del procedimiento Tukey indican que no existen diferencias significativas entre las tres concentraciones ensayadas, obteniéndose valores al 10 %, por consiguiente, presentan un comportamiento estadísticamente igual, consecuentemente podría utilizarse la concentración mas baja (1 %) para un promedio de 4,59 % de pérdida de peso para proteger la madera contra la acción de *T. versicolor* (Anexo 2).

En las muestras inoculadas con *G. trabeum* se observaron pérdidas de peso más altos: 13,59 % para la menor concentración y 9,50 % para la mayor concentración. Es importante resaltar, que sólo la mayor concentración (3 %) del producto ACQ fue necesaria para proporcionar buena protección de la madera de Pino caribe ante el ataque de este hongo; por ser el porcentaje de pérdida de peso promedio inferior al 10 %, se considera madera altamente resistente (JUNAC, 1998). Este efecto fue comprobado estadísticamente mediante ANAVA (Anexo2), reflejando diferencias significativas entre las tres

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

concentraciones. El efecto del producto ACQ sobre la durabilidad de la madera de Pino caribe es evidente, en comparación con las muestras no tratadas (testigos), donde se presentaron valores de pérdida de peso promedio muy superiores.

El producto CCB presentó buen comportamiento para controlar la degradación de la madera de Pino caribe a causa de los hongos de pudrición blanca y marrón. Después de 12 semanas de incubación con *T. versicolor*, el valor de pérdida de peso promedio observado para la tercera concentración (3 %) fue de 9,29 %, con la primera y segunda concentración ensayada (1 y 2 %) los resultados fueron ligeramente mayores (11,69 % y 10,22 %). En las muestras inoculadas con *G. trabeum*, se observó para la concentración mas alta (3 %) un valor promedio de pérdida de peso de 10,18 %, mientras que en la primera y segunda concentración (1 y 2 %) los valores fueron de 11,17 y 10,36 % respectivamente. Aun cuando el producto CCB tuvo un marcado efecto para inhibir la pérdida de peso de la madera de Pino caribe por efecto del ataque de *G. trabeum* en comparación con las muestras no tratadas (testigos), los valores nunca fueron inferiores al 10 %, por lo tanto, según la tabla de clasificación de la JUNAC (1998), el tratamiento con 3 % de CCB permitiría clasificarla como una madera resistente, en lugar de altamente resistente. El efecto de las sales CCB sobre la resistencia de la madera de Pino caribe fue analizado estadísticamente mediante un análisis de varianza (ANOVA), el cual evidenció diferencias significativas en los tratamientos aplicados (Anexo 3). La prueba de diferencias de medias (Tukey) reflejó que la primera y segunda concentraciones (1 y 2 %) son estadísticamente iguales, pero la primera concentración difiere de la tercera concentración (3 %), la cual a su vez es estadísticamente igual a la segunda concentración (2 %).

Se aprecia claramente el efecto de la aplicación de tratamientos químicos para mejorar la durabilidad natural del Pino caribe. El tratamiento de la madera con anhídrido acético resultó eficiente para inhibir los procesos de biodeterioro a causa de los hongos de prueba, no obstante, éstos resultados podrían mejorarse utilizando una concentración más alta, de tal modo de obtener porcentajes de pérdida de peso inferiores al 10 %. El producto ACQ mostró mejores resultados que la acetilación y las sales CCB. No obstante, es importante señalar que el principio de la modificación química de la madera consiste en mejorar la resistencia de la madera sin la necesidad de utilizar compuestos que contengan elementos

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

altamente tóxicos al ambiente y seres vivos, tal es el caso de elementos como el cobre, arsénico, cromo, amonio entre otros, ingredientes activos utilizados en la fabricación de los tradicionales y muy usados en la actualidad preservantes de la madera.

6.2.2.- Durabilidad de la madera de Pino caribe acetilada ante hongos de pudrición blanda. Método de microcosmos terrestres o suelos no estériles (EN 807-Test 2)

Los resultados de la eficiencia de la acetilación ante hongos de pudrición blanda, fue evaluada exponiendo muestras de madera acetilada y no acetilada (testigos) a la acción de diferentes microorganismos presentes en tres tipos de suelos (no estériles) provenientes de tres localidades: Mérida y Estanques, estado Mérida y Barinas, estado Barinas. Los valores de porcentajes de pérdida de peso obtenidos en madera de Pino caribe acetilada a 3 y 6 horas y expuesta en cada uno de los suelos se presentan en las Figuras 12 y 13.

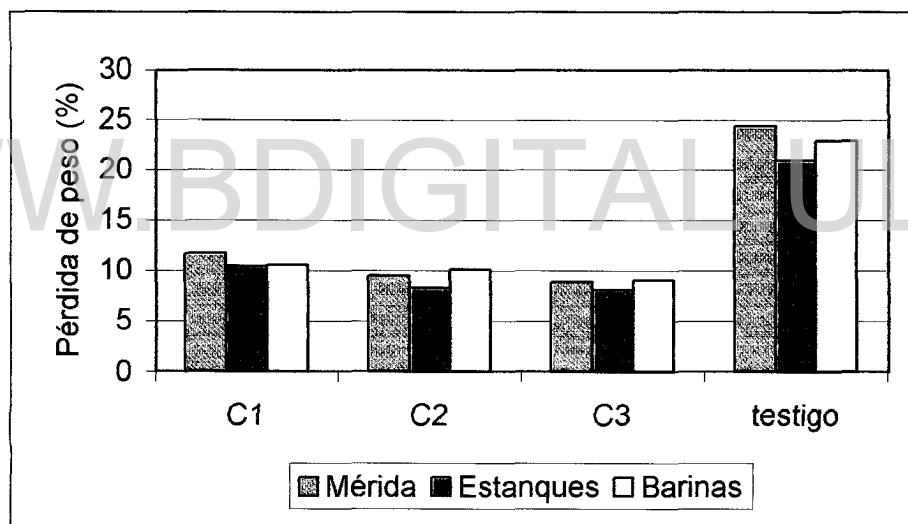


Figura 12: Pérdida de peso en madera de Pino caribe acetilada a 3 horas, después de 12 semanas de exposición en tres tipos de suelos (no estériles).

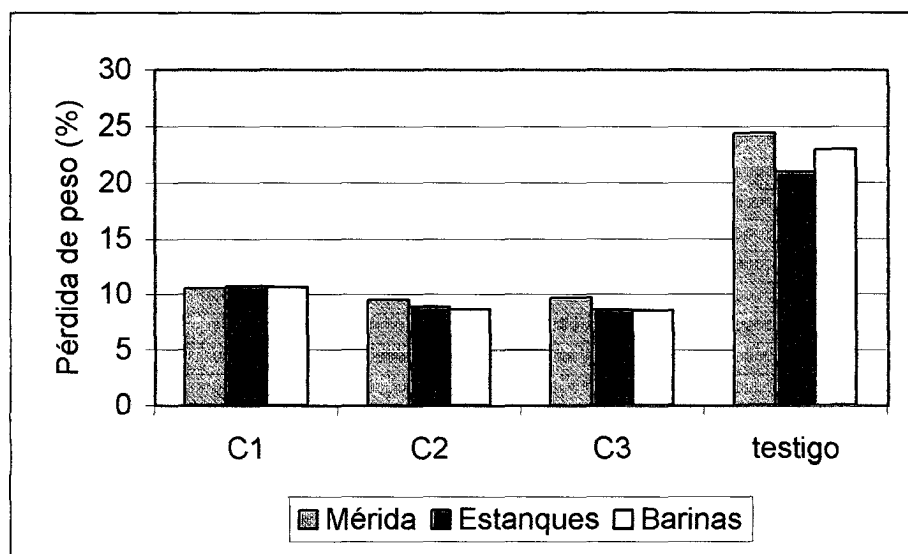


Figura 13: Pérdida de peso en madera de Pino caribe acetilada a 6 horas, después de 12 semanas de exposición en tres tipos de suelos (no estériles).

Las tres concentraciones ensayadas de acetilo en la madera de Pino caribe controlan los procesos de biodegradación de la madera por hongos de pudrición blanda, obteniéndose porcentajes de pérdida de peso menores al 10 % con la utilización de la segunda y tercera concentración (0,5 y 1 M) en los tres suelos evaluados. El uso de estas concentraciones induce mayor durabilidad a la madera de Pino caribe, permitiendo calificarla como altamente resistente ante el ataque de hongos de pudrición blanda (JUNAC, 1980). Las maderas no acetiladas (testigos) mostraron pérdidas de peso superiores al 20 % y los mayores valores fueron obtenidos en el suelo de Mérida con 24,43 %, seguido del suelo de Barinas con 22,88 % y el suelo de Estanques con 20,95 %.

Los hongos de pudrición blanda forman parte común del suelo y pasan a ser una de las mayores causas de deterioro de las maderas expuestas en ambientes parcial o totalmente húmedos. Se ha determinado que los tipos de suelo causan diferencias en la tasa de degradación de la madera, pues variados factores del suelo influyen en la actividad microbiana de organismos que pueden ocasionar deterioro en la madera; así, el contenido de humedad del suelo controla el contenido de humedad de la madera adyacente, lo cual es particularmente importante. La cantidad de suelo orgánico ejerce una marcada influencia sobre la presencia de hongos de pudrición blanda, por los altos contenidos de nitrógeno y aireación. Terziev and Nilsson (1999) comprobaron que a medida que se incrementa el

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

contenido de nitrógeno en los suelos aumenta ampliamente la tasa de ataque en las maderas por la acción de hongos de pudrición blanda y bacterias. En los suelos de Mérida, con mayor porcentaje de materia orgánica en comparación con los suelos de Barinas y Estanques, se observaron mayores porcentajes de pérdida de peso, tanto en las muestras acetiladas como en las no acetiladas.

Evaluable estadísticamente el efecto de cada una de las concentraciones ensayadas de anhídrido acético en la durabilidad de la madera de Pino caribe expuesta a la acción de diferentes microorganismos presentes en los tres suelos evaluados, se observa que la menor concentración (0,25 M) es estadísticamente diferente de la segunda y tercera concentración (0,5 y 1 M), las cuales a su vez no presentaron diferencias significativas entre ellas (Anexo 4) y presentando a su vez mejores resultados.

El tiempo de acetilación (3 y 6 horas) al igual que en el ensayo para determinar la durabilidad de la madera de Pino caribe frente a hongos de pudrición marrón y blanca, no tiene ningún efecto significativo, tal como lo refleja el análisis estadístico (Anexo 4).

En relación a las maderas tratadas con sales preservantes, los hongos de pudrición blanda suelen causar deterioro en las mismas, como fue intensamente estudiado cuando se emplea sales CCA o mayores concentraciones de cobre (Butcher, 1980).

En las maderas modificadas químicamente se han presentado variados grados de resistencia al ataque de hongos de pudrición blanda dependiendo del tipo de suelo utilizado y el porcentaje de ganancia en peso evaluado.

Beckers and Stevens (1994) reportaron buena resistencia (pérdidas de peso menores al 10 %) al deterioro de hongo de pudrición blanda del Pino escocés acetilado con ganancia en peso (WPG) de 11 %, después de 12 semanas de exposición. Suttie and Orsler (1997) consiguieron mejores resultados en la resistencia de la misma madera modificada con varios anhídros y butilisocianatos al ataque de hongos de pudrición blanda; las pérdidas de peso conseguidas no excedieron el 2,5 % y con ganancia en peso (WPG) de 9 %, después de 24 semanas de exposición en suelos no estériles. Larsson (1998) encontró pérdidas de peso de 14 % con un WPG de 20 % en madera de Pino silvestre acetilada y evaluada en

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

ensayos de campo, sometida por varios años en diferentes tipos de suelos. Kumar and Agarwal (1983) señalan que por lo general la madera acetilada resulta ser menos resistente al ataque de hongos de pudrición blanda que al ataque de hongos de pudrición blanca y marrón. Larsson et al., (2000) determinaron que la madera de *Pinus sylvestris* acetilada con WPG cercanos a 20 % resulta altamente resistente a los procesos de degradación biológica en pruebas de laboratorio con suelos no estériles, mostrando la misma eficiencia que madera tratada con Sales CCA con retenciones altas (10,3 Kg/m³) utilizada como producto referencia en la misma investigación.

La eficiencia de la modificación química ha sido de igual forma comprobada ante diferentes microorganismos, insectos y perforadores marinos de la madera. Kumar and Agarwal (1983) lograron controlar ataque de termitas subterráneas en condiciones de laboratorio en madera de *Pinus roxburghii* acetilada con ácido tioacético con WPG mayores al 13 %. Larsson y colaboradores (2.000) reportaron en madera acetilada con porcentajes de ganancia en peso de 14,5 % ataque moderado por perforadores marinos (*Teredo* y *Limnoria*), disminuyendo el grado de ataque (ligero) al aumentar el WPG a 21,3 %.

6.3.3.- Madera tratada con los productos ACQ y sales CCB y pudrición blanda

Los resultados de la durabilidad de la madera de Pino caribe tratada con los productos ACQ y sales CCB ante hongos de pudrición blanda en tres diferentes tipos de suelos se presentan en las Figuras 14 y 15.

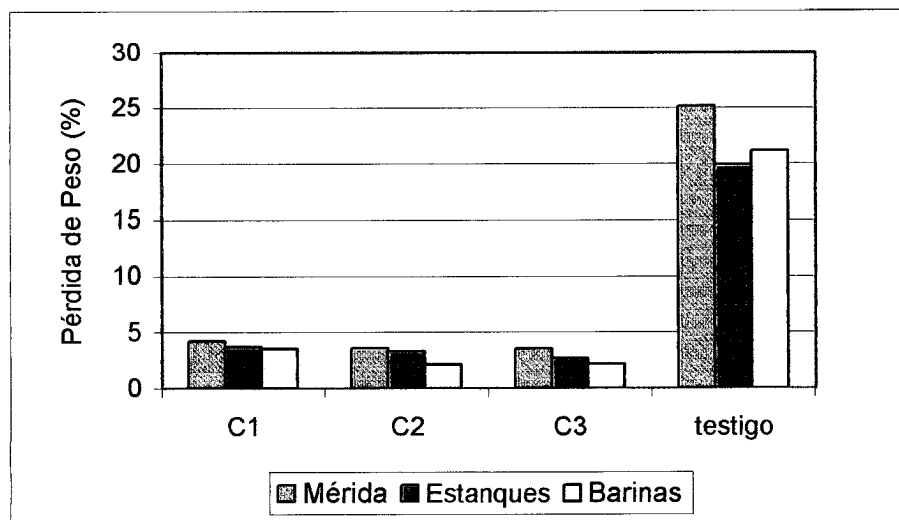


Figura 14. Madera de Pino caribe preservada con ACQ y expuesta a suelos no estériles después de 12 semanas de evaluación

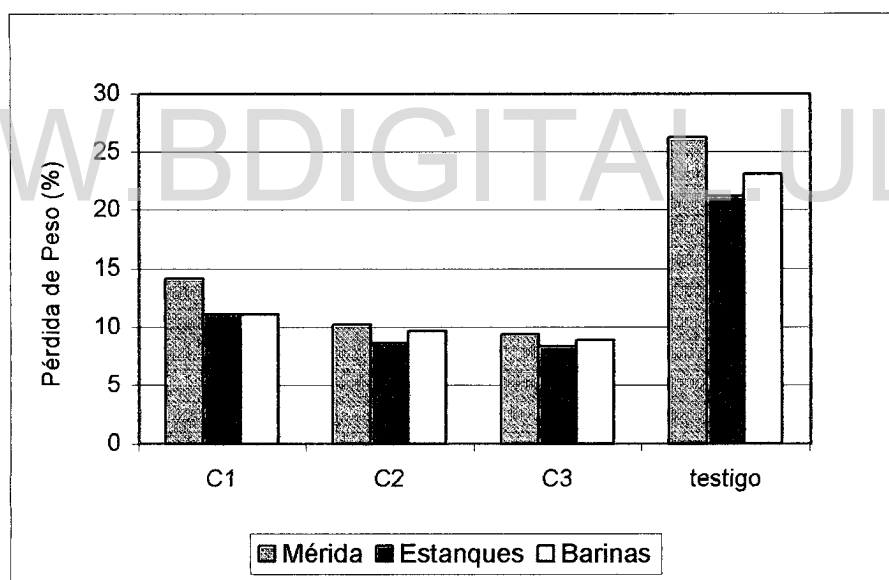


Figura 15. Madera de Pino caribe preservada con sales CCB y expuesta a suelos no estériles después de 12 semanas de evaluación

Como se aprecia en la Figura 14, el producto ACQ mostró una excelente eficiencia para controlar la degradación de la madera de Pino caribe a causa de hongos de pudrición blanda en los tres tipos de suelos evaluados. Las tres concentraciones ensayadas del producto inhibieron la acción de los microorganismos presentes en los suelos, generando valores promedios de pérdidas de peso inferiores al 5 %, mientras que las muestras sin tratamiento

Licencia Creative Commons:

(testigos) presentaron valores mucho mas altos, por encima del 20 %. Estadísticamente se comprobó mediante el análisis de varianza (ANAVA) (Anexo 5), que las tres concentraciones evaluadas del producto ACQ (1, 2 y 3 %) resultaron tener el mismo comportamiento sobre la protección de la madera de Pino caribe frente a hongos de pudrición blanda.

Al parecer, la menor concentración ensayada (1 %) es suficiente para inhibir los procesos de biodeterioro de esta madera ante el ataque de los microorganismos presentes en el suelo. La efectividad del producto se presentó de manera similar en los tres suelos ensayados, la cual fue comprobada estadísticamente mediante el ANAVA, reflejando que no existen diferencias significativas entre las pérdidas de peso promedio presentadas en los tres suelos evaluados (Anexo 5).

Estos resultados coinciden con los encontrados por otros ensayos de campo y de laboratorio (Gary, 1991; Solí and Mannion, 1991; Jin and Preston, 1991). En estos compuestos químicos, tanto los quats como el cobre están influenciados estrechamente para lograr una buena distribución y fijación dentro de la madera (Preston and Jin, 1991), como se presenta la fijación de cobre-amonio que ocurre por diversos mecanismos los cuales incluyen las reacciones de iones de cuproamonio con los grupos acídicos funcionales dentro de la madera por intercambio ionico, especialmente con los grupos carboxílicos de la lignina y hemicelulosa (Butcher and Nilsson, 1982).

La madera de Pino caribe tratada con las sales CCB presentó diferentes grados de protección ante el ataque de hongos de pudrición blanda, dependiendo de las concentraciones ensayadas. La primera concentración (1 %) no fue suficiente para controlar totalmente la degradación de la madera, originando valores promedios de pérdida de peso mayores al 10 %. La utilización de concentraciones mayores (2 y 3 %) proporcionaron mejores resultados, obteniéndose en ambos casos porcentaje de pérdida de peso promedio inferiores al 10 %, lo que permite clasificar a la madera de Pino caribe tratada con estas dosis como una madera altamente resistente ante hongos de pudrición blanda. Estadísticamente (Anexo 6) las tres concentraciones de sales CCB mostraron diferencias significativas entre ellas, la primera concentración (1 %) resultó ser diferente a la segunda (2 %) y tercera concentración (3 %) las cuales resultaron tener efectos estadísticamente

iguales, pero difiriendo ambas de la menor concentración. Con estas pruebas se comprueba que 2 % de concentración de sales CCB es suficiente para garantizar la protección de la madera de Pino caribe ante hongos de pudrición blanda.

El comportamiento del producto CCB no fue el mismo en los tres tipos de suelos evaluados, observándose valores más altos de porcentajes de pérdida de peso en el suelo de Mérida en relación a otros dos suelos. Sin embargo, estadísticamente (Anexo6) no se presentaron diferencias significativas entre ellos. En situaciones geográficas similares, la eficiencia del producto CCB ha sido evaluada por otros investigadores; Vielma (2005) reporta excelente protección de la madera de Pino caribe tratada con sales CCB en tres localidades del estado Mérida con diferentes características climatológicas y edáficas. El tratamiento fue eficiente para controlar el ataque de hongos de pudrición y termitas subterráneas, después de tres años de exposición de la madera en contacto directo con el suelo (ensayos de campo).

De los tres tratamientos ensayados, el producto ACQ fue el que mostró la mayor eficiencia para controlar el ataque de hongos de pudrición blanda en comparación con la modificación química (acetilación) y las sales CCB, por el análisis de varianza (Anexo 7) que refleja diferencias altamente significativas entre el producto ACQ y las sales CCB y anhídrido acético, los dos últimos resultan tener un efecto estadísticamente igual.

6.3.- Estudio Microscópico de la eficiencia de los productos aplicados para mejorar la durabilidad natural de la madera de Pino caribe.

Muestras de madera de Pino caribe acetiladas y tratadas con los productos ACQ y sales CCB, expuestas a 12 meses de incubación con hongos de pudrición blanca, marrón y blanda fueron estudiadas microscópicamente para corroborar la eficiencia del tratamiento aplicado a nivel de la pared celular. El estudio consistió en observar los patrones o mecanismos de ataque de los hongos en la estructura de la madera tratada, comparándolos con las madera sin tratamiento (testigos). Los resultados observados a través de microscopio de luz normal y toma de microfotografías digitales, indican protección de los componentes de la pared celular cuando se emplean los productos ensayados.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

En efecto, conforme las observaciones en pérdida de peso, se observó una buena protección de la pared celular cuando la madera se presenta con sales ACQ, seguida por el acetilado y finalmente las sales CCB, tal como se presenta en las Figuras 16 a 23 junto con sus comentarios respectivos en cada situación.

Mecanismos de degradación de la madera de Pino caribe por *T. versicolor*

Las observaciones microscópicas realizadas en la madera de Pino caribe en condición natural (testigo) inoculada con *T. versicolor*, se pudo observar la total destrucción del parénquima radial después 4 semanas de incubación. Después de 12 semanas, la madera inoculada con *T. versicolor* mostró una fuerte erosión de las paredes celulares desde el lumen hacia la lámina media, generando un adelgazamiento de la pared y ruptura de la lámina media, la cual en algunos casos resultó totalmente degradada (figura 16B). La zona de lisis fue siempre mayor en las adyacencias a las hifas, sin embargo, también se pudo observar ciertas células donde la erosión abarcaba toda la circunferencia de la pared celular, disminuyendo el espesor de las mismas. La colonización de células vecinas se realizó mediante penetración pasiva a través de las punteaduras de la madera y mediante penetración activa, generando la producción de agujeros de penetración longitudinal y transversal, como resultado de la degradación enzimática de la pared celular. Estos hongos atacan prácticamente todos los componentes de la pared celular incluyendo la lignina, a través de la producción de enzimas oxidativas y según avanza el ataque la madera adquiere aspecto mas claro en color y textura fibrosa. La madera atacada por pudrición blanca raramente se contrae y colapsa puesto que la celulosa o restos de esta permanecen en la madera. Como resultado de su actividad lignocelulolítica *T. versicolor* produjo pudrición blanca del tipo simultánea. En este tipo de patrón de degradación todos los componentes estructurales de la madera se ven afectados al mismo tiempo y en la misma proporción a diferencia de la pudrición blanca de tipo selectiva, donde la degradación está confinada inicialmente a la lignina, generando en primer término la degradación de la lámina media (Eaton and Hale, 1993). En la madera de Pino caribe tratada químicamente, sólo se observó una ligera degradación (erosión) en la pared celular (Figura 16A).

Mecanismos de degradación de la madera de Pino caribe por *G. trabeum*

G. trabeum después de 12 semanas generó una fuerte erosión en la mayoría de las paredes celulares de las traqueadas de la madera de Pino caribe, con presencia de numerosas hifas adheridas a las paredes o cruzando transversalmente los lúmenes de las células. La colonización de células vecinas al igual que la madera inoculada con *T. versicolor*, se realizó mediante penetración pasiva a través de las punteaduras de la madera y mediante penetración activa, generando la producción de agujeros de penetración longitudinal y transversal, como resultado de la degradación enzimática de la pared celular. Otro mecanismo exhibido por *G. trabeum* en la degradación de la madera de pino caribe fue el ensanchamiento y degradación de algunos bordes en punteaduras areoladas, donde prácticamente todas las células de la madera temprana y tardía fueron fuertemente erosionadas, generando el colapso de la pared celular. Después de 12 semanas de incubación, la madera presentó una apariencia porosa, con pérdida de la forma original de las células, mientras que la lámina media no presentó signos de degradación (figura 17B).

Los hongos de pudrición marrón o parda como también se les conoce causan los daños más importantes de la madera en servicio. Conforme a las hifas estos hongos penetran en la madera, originan la disolución o degradación de algunos o todos los componentes de la pared celular por acción de las enzimas celulolíticas que poseen. Estos hongos tienen particular preferencia por la celulosa dejando como remanente la lignina. La estructura de la celulosa en las fibras de las maderas es destruida de tal forma que la madera se contrae y se agrieta, mostrando una apariencia cúbica muy semejante a ladrillos. Generalmente la madera de especies confieras como en el caso del pino caribe son mas afectadas por estos hongos que las maderas latifoliadas (Eaton and Hale, 1993).

Mecanismos de degradación de la madera de Pino caribe por hongos de pudrición blanda

La acción enzimática originada por los hongos de pudrición blanda después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles generó en la madera de Pino caribe sin tratamiento la destrucción de la capa S₂ de la pared celular mediante la producción de cavidades en forma de cadena a lo largo de la misma, característica que permite microscópicamente identificar

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

este tipo de pudrición. En la madera de pino caribe se observó un crecimiento de las hifas siguiendo la orientación de las microfibrillas de celulosa (figura 20B), así como la presencia de probosis (adelgazamiento en el extremo de las hifas), estructuras típicas desarrolladas por estos hongos para invadir células vecinas (figura 19B). En la sección transversal las cavidades se presentaron en forma de agujeros dentro de toda la capa S₂ de la pared celular (figura 18B). Se conoce que los hongos de pudrición blanda tienen una considerable tolerancia a ciertos componentes de algunos preservantes (Eaton and Hale, 1993). En la madera tratada químicamente con anhídrido acético y los productos ACQ y sales CCB, se observó un ataque de incipiente a ligero, afectando escasamente la estructura de la madera.

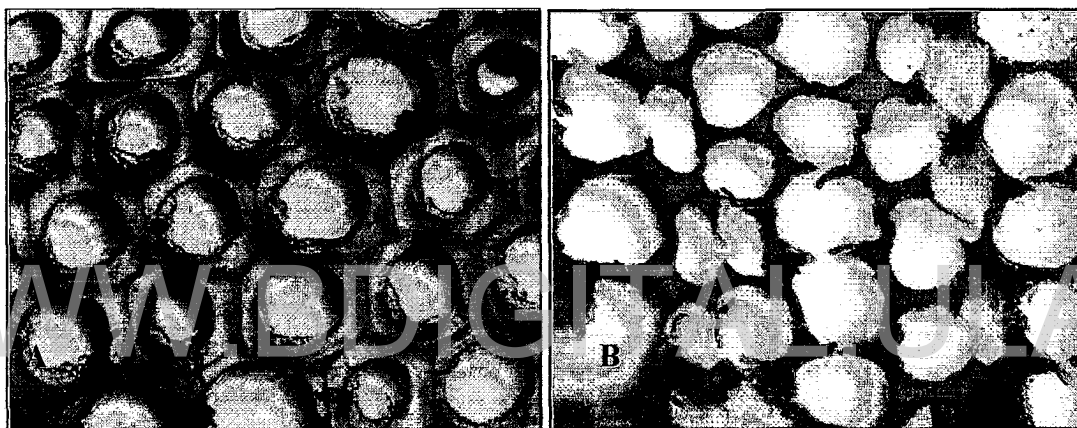


Figura. 16. A) Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración, después de 12 semanas de incubación con *T. versicolor*. Se aprecia una ligera degradación en la pared celular. B) Madera de Pino caribe sin tratamiento (testigo). Se observa degradación total de la madera, producto de la disminución del espesor de la pared celular y degradación de la lámina media.

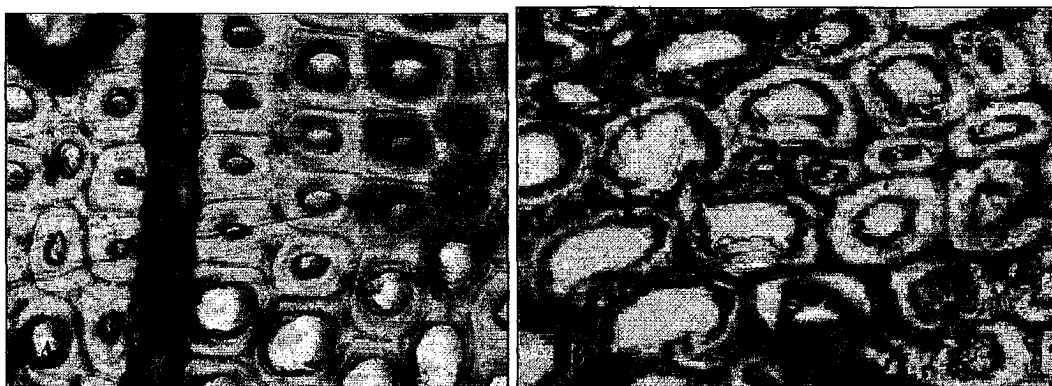


Figura 17. A) Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración, después de 12 semanas de incubación con *G. trabeum*. Se observa una ligera erosión en la capa S₂ de la pared celular. B) Degradación total de las células, donde se aprecia la pérdida de la forma original.

Licencia Creative Commons:

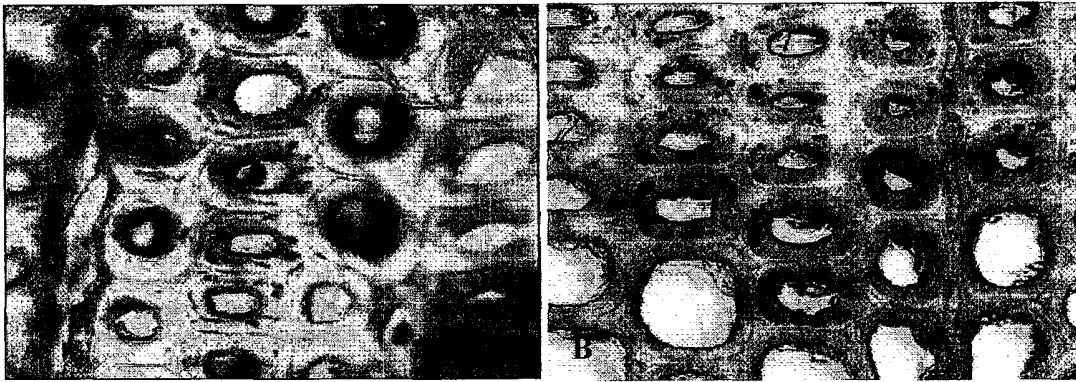


Figura 18. A) Corte transversal de la madera de Pino caribe acetilada en su tercera concentración, después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles. Se observa una ligera degradación de la pared celular, con presencia de escasas cavidades en la capa S₂. B) Madera sin tratamiento (testigos), se aprecia la intensidad del ataque, con mayor presencia de cavidades.

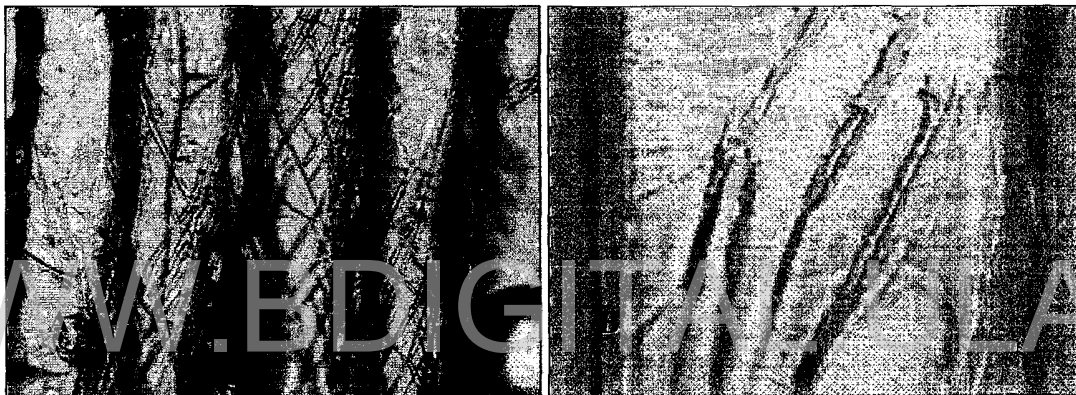


Figura 1.9. Corte longitudinal de la madera de Pino sin tratamiento, después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles. A) Se observa la formación abundante de probosis, con desarrollo de las hifas en sentido de la orientación de las microfibrillas de la madera. B) Detalle de probosis.



Figura 20. Corte longitudinal de la madera de Pino sin tratamiento, después de 12 semanas de incubación en suelos no estériles. A) Se observa la presencia de hifas abundantes colonizando el interior de la madera. B) Degradación total del parénquima radial.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

6.4.- Estabilidad Dimensional y dureza en la madera acetilada

Se consigue una mejor relación T/R en la madera acetilada, así como también se logran una mejor dureza en el producto resultante y se observa correspondencia con la intensidad de la concentración ensayada, conforme se aprecia en los resultados presentados en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Valores de dureza de lados y extremos en muestras de Pino caribe acetilado a 3 y 6 horas

DUREZA		
MADERA ACETILADA 3 HORAS		
Concentración	Extremos	Lados
A (0,25M)	287,6824	154,98
B (0,5M)	325,000	256,31
C (1 M)	384,5455	280,64
Testigos	286,9800	154,23
MADERA ACETILADA 6 HORAS		
Concentración	Extremos	Lados
A (0,25M)	300,25	159,1.905
B (0,5M)	423,6445	176,497
C (1 M)	429,123	200,012
Testigos	286,98	154,23

Como se observa en la Tabla 3, a medida que se aumenta la concentración también aumenta la dureza, tanto de lados como de extremos en ambos tiempos de acetilado, los valores obtenidos con la concentración A son cercanos a los de las muestras testigos (sin tratamiento), esto confirma que la acetilación incrementa las propiedades de resistencia de la madera; estos resultados reflejan que al comparar la madera de Pino caribe acetilada con la mayor concentración y la madera de Pino caribe sin acetilar (testigos) existe un aumento en dureza de extremos de 33,99 %, mientras que la dureza de lados aumenta en 81,96 % para 3 horas de acetilación, mientras que para 6 horas la dureza de extremos aumenta en 49,53 % y la dureza de lados en 29,68 %. Figuras 24 y 25.

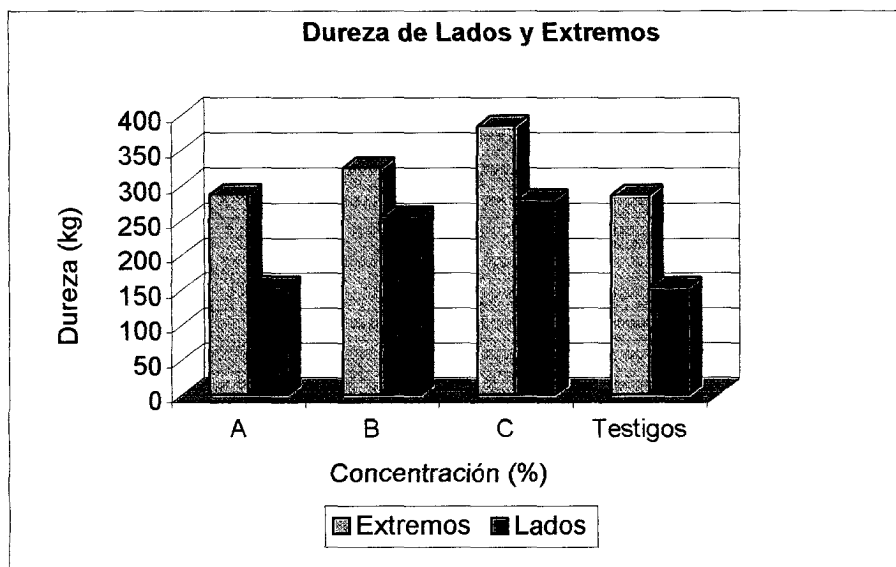


Figura 24.- Dureza de lados y extremos de madera de Pino caribe acetilada por un tiempo de 3 horas.

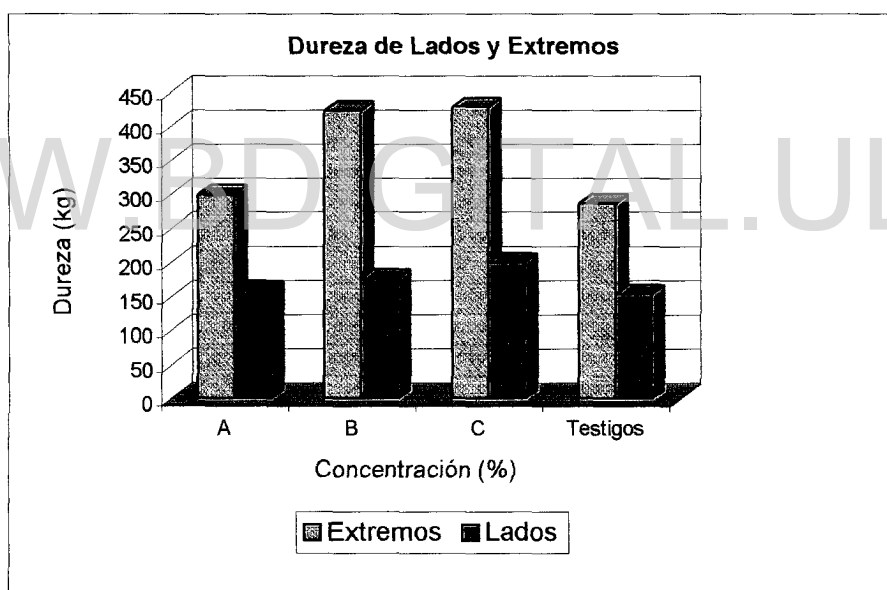


Figura 25.- Dureza de lados y extremos de madera de Pino caribe acetilada por un tiempo de 6 horas.

Los valores resultantes en la madera de Pino caribe acetilada a 3 y 6 horas en la relación T/R se puede observar en la tabla 4. Nuevamente, a medida que aumenta el tiempo de acetilado, las muestras presentan disminución en los valores, indicando esto, que a medida que los valores de T/R se acercan a uno, la madera se hacen más estable (Figuras 26 y 27).

Tabla 4: Valores de Relación T/R en muestras de Pino caribe acetilado a 3 y 6 horas

Tiempo (horas)	RELACION TANGENCIAL/RADIAL (T/R)	
	Condición seca al aire	Condición seca horno
3	1,3013	1,21.94
6	1,2384	1,067
Testigos	1,4868	1,3013

Las muestras sin tratamiento (testigos) presentaron valores de T/R superiores a las muestras tratadas tanto para la condición seca al aire como para la condición seca al horno, como se observa en las Figuras 26 y 27. A medida que se incrementa el tiempo de acetilado las muestras presentan valores más bajos, mejorando su estabilidad dimensional.

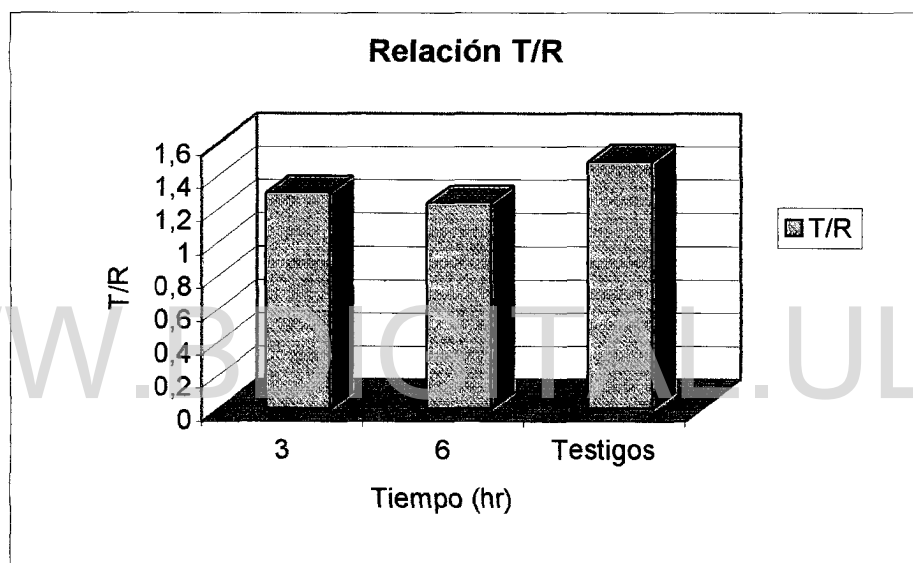


Figura 26.- Relación tangencial – radial (T/R) en condición verde de madera de Pino caribe acetilada por período de 3 y 6 horas

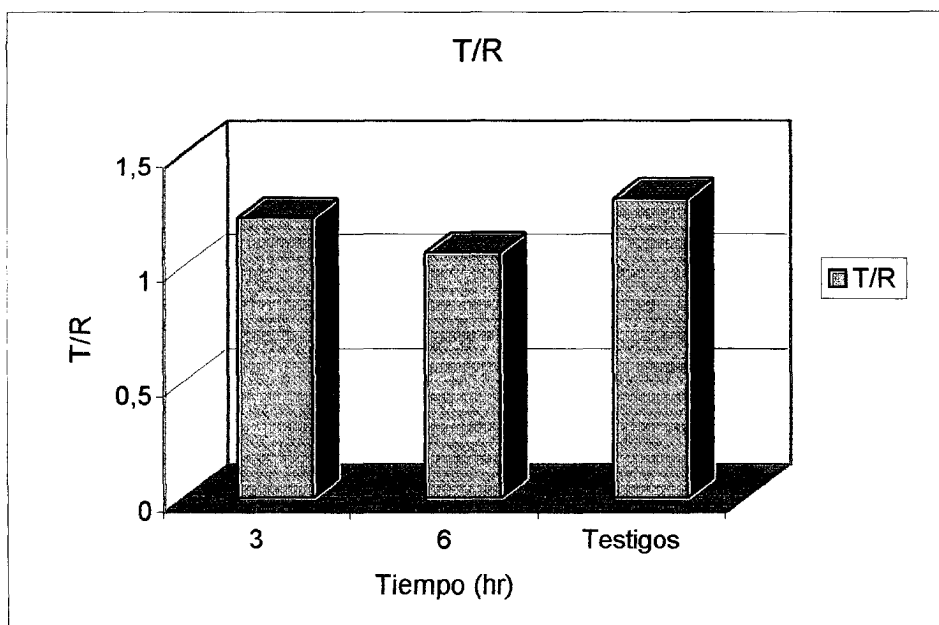


Figura 27.- Relación tangencial – radial (T/R) en condición seca al horno de la madera de Pino caribe acetilada en tiempo de 3 y 6 horas

Los resultados señalan que la acetilación, además de proteger la madera contra el ataque de microorganismos, mejora notablemente su estabilidad dimensional.

VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es la primera vez que se ensaya la acetilación en la madera de pino caribe y los resultados indican que esta modificación química proporciona excelente protección contra hongos de pudrición blanca, marrón y blanda en condiciones de laboratorio, así como resulta en una madera con mejores condiciones de estabilidad dimensional y dureza.

Si bien la modificación química mejora las propiedades de la madera de pino caribe, la efectividad de la acetilación podría mejorarse utilizando concentraciones por encima de 1 M, con lo cual se conseguirían valores de pérdida de peso promedio inferiores al 10 % para los hongos de prueba. Con ganancia en peso (WPG) de 16,57 % se obtuvieron en las muestras de pino acetiladas valores de pérdida de peso de 10 %; por debajo de este valor no se podría garantizar buena protección en la madera acetilada de pino caribe.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

La modificación química por acetilación con anhídrido acético controla mejor al hongo de pudrición blanca (*T. versicolor*) que al hongo de pudrición marrón (*G. trabeum*), en ambos casos a partir de la segunda concentración ensayada.

Los tiempos de 3 y 6 horas usados en la acetilación no tienen efecto estadísticamente significativo en la mejora de la resistencia al deterioro de la madera de Pino caribe acetilada.

Los productos alternativos ensayados, ACQ y CCB, también controlan el biodeterioro en la madera de Pino caribe; de ambos, ACQ permite obtener mejores resultados en cuanto a pérdida de peso se refiere. Es probable que la mayor retención del producto por la madera de pino caribe haya influido en tal resultado.

Las observaciones microscópicas ayudan notablemente a apreciar la eficiencia de los tratamientos aplicados a la madera, principalmente porque se puede observar bien cual es el nivel de deterioro o de degradación que presenta la pared celular en cada uno de sus componentes. Esta herramienta es fundamental en los estudios de durabilidad de maderas.

El efecto mas notable en el deterioro de la pared celular, se aprecia con los patrones de crecimiento de los hongos de pudrición blanda presentes en los tres suelos no estériles con la formación típica de cavidades en la pared secundaria, característica de deterioro producido por los hongos de pudrición blanda Tipo I.

La eficiencia de la acetilación en la madera de pino caribe solo es superada por el empleo de sales ACQ. La sal CCB no resulta ser buen protector de la madera contra los hongos ensayados.

Adicionalmente a la resistencia al biodeterioro, la acetilación de la madera de Pino caribe permite obtener un producto con notable mejoría de las propiedades de dureza y estabilidad dimensional.

Como se ha podido comprobar, por la baja durabilidad que tiene en su forma natural, la madera de Pino caribe no debiera emplearse sin antes haber sido sometida a alguno de los

tratamientos ensayados: ACQ en primer lugar y alternativamente modificar la madera mediante acetilación.

Es conveniente continuar este tipo de investigaciones puesto que, demostrada su habilidad para mejorar la durabilidad de la madera de Pino caribe y también mejorar sus propiedades de estabilidad dimensional y dureza, deben ensayarse otras concentraciones y/u otros productos para modificar la madera, así como continuar ensayos en relación a las otras propiedades físicas y mecánicas del Pino caribe modificado químicamente.

VIII.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Alvarez, S.; Bayon, I.; Carey, J. and Grinda, M. 1998. Laboratory Testing of Wood Natural Durability in Soil-Bed Assay. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP /20141

ASTM D1413, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 8, American Society of Testing and Materials, West Conshohockon, PA, 1990.

AWPA. 1992. American Wood-Preservers' Association. Book of standards. 290 p.

Baird, H. et al. 1969. An Evaluation of Several Vapour Phase Chemical Treatments for Dimensional Stabilization of Wood. F.P.J. 19 (3): 35-39.

Beckers, E. P. J., Militz, H., Stevens, M. 1994. Resistance of Acetylated Wood to Basidiomycetes, Soft Rot and Blue Stain. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 94-40021.

Bergman, O. 2001. Comunicación Personal.

Butcher, J. and Nilsson, T. 1982. Influence of Variable Lignin Content Amongst Hardwoods on Soft Rot Susceptibility and Performance of CCA Preservatives. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 1151.

Dharnodaran, T. K. Chemical Modification of Rubberwood by Acetylation and Its Effect on Dimensional Stability and Physical and Mechanical Properties.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

<http://info.metla.fi/iufro95abs/d5pap85.htm>.

- Eaton, R. and Hale, M. 1993. Wood: Decay, Pests and Protection. Chapman & Hall, London. 546 p.
- Forster. S.; Hale, M. and Williams, G. 1997. Efficacy of Anhydrides as Wood Protection Chemicals. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 97-30162.
- Forster. S.; Hale, M. and Williams, G. 1998. Efficacy of Anhydrides as Wood Protection Chemicals II. Performance Against Soft Rot Fungi. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-30174.
- Goldstein, I.; Jeroski, E.; Kund et al. 1961. Acetylation of Wood in Lumber Thickness. Forest Products Journal 11 (8): 363-370.
- Gray, S. and Barnes, H. 1995. Decay and Soil Depletion Studies with Polyner/Boron Preservatives Systems. Forest Products Journal 45 (6): 77-81
- JUNAC. 1988. Manual del Grupo Andino para la Preservación de Maderas. Junta del Acuerdo de Cartagena. Lima. 408 p.
- Kalnins, M. 1982. Chemical Modification of Wood for Improved Decay Resistance. Wood Science 15(2): 81-89.
- Kumar, S. y Agarwal, S. 1983. Biological Degradation Resistance of Word Acetylated whit Thioacetic Acid. The International Research Group on Wood Preservation. Stockholm, Sweden. Document N°: IRG/WP 3223.
- Larsson, P.; Simonson, R.; Bergman, Ö. y Nilsson, T. 2000. Resistance of Acetylated Wood to Biological Degradation. Holz. Als Roh- und Werkstoff 58: 331-337.
- Larsson, P. and Rune, S. 1997. Resistance of Acetylated Wood of Biological Degradation. Evaluation of Field Test. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 97-30139

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

- Lombardo G., A. 1995. Diccionario Terminológico en Química de la Madera. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Mérida.
- Mora, N. y Encinas, O. 1998. Durabilidad Natural e Inducida del Pino Caribe Venezolano. I Congreso Venezolano de Pino y Eucalipto. CVG Productos Forestales de Oriente, C.A. Maturín, Venezuela.
- Okino, E. et al. 1998. Decay of Chemically Modified Pine and Eucalyptus Flakeboards Exposed to white and brown-rot fungi. Science e Culture Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science. Vol 50 (1): 50-53.
- Peterson, M. and Thomas, R. 1978. Protection of Wood from Decay Fungi by Acetylation an Ultraestructural and Chemical Study. Wood and Fiber 10 (3) 149-163.
- Preston, M. and Jim, T. 1978. Protection of Wood from Decay Fungi by Acetylation an Ultraestructural and Chemical Study. Wood and Fiber 10 (3): 149-163.
- Preston, A. and Jin, L. 1991. Wood Chemical Interaction and Their Effect on Preservative Performance. In: the Chemistry of Wood Preservation. Thompson CBE, Teddington 315 p.
- Rowell, R.M. 1975. Chemical Modification of Wood: Advantages and Disadvantages.- Proceedin. American Wood- Preservers Association 71: 41-51.
- Rowell, R.M. 1977. Effects of Drying Method and Penetration of Chemicals on Chemically Modified Southern Pine. Wood Science 9 (3): 144-148.
- Rowell, R.; Ellis, W. 1978. Determination of Dimensional Stabilization of Wood Using the Water-Soak Method. Wood and Fiber 10 (2): 104-111.
- Rowell, R.; Feist, W. and Ellis, W. 1981. Weathering of Chemically Modified Southern Pine. Wood Science 13 (4): 202-208.
- Rowell, R.M. 1982. Distribution of Reacted Chemicals in Southern Pine Modified with Acetic Anhydride. Wood Science 15 (2): 172-182.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Rowell, R.M. 1983. Chemical Modification of Wood. Forest Products Abstracts 6 (12): 363-382.

Rowell, R.M. et al. 1987. Biological Resistance of Southern Pine and Aspen Flakeboards made from Acetylated Flakes. J. Wood Chem. Technol. 7(3): 427-440.

Rowell, R.M. et al. 1988. Dimensional Stability, Decay Resistance and Mechanical Properties of Veneer-faced Low-density Particleboards made from Acetylated Wood. Wood and Fiber Sci. 21(1):67-79.

Rowell, R.M., Simonson, R., Tillman, E. 1990. Acetyl balance for the Acetylation of Wood Particles by a Simplified Procedure, Holzforschung 44: 263-269.

Rowell, R. M., Cleary, B. A., Rowell, J. S., Clemons, C., Young, R. 1993. Results of Chemical Modification of Lignocellulosic Fibers for Use in Composites. In Wolcott, M.P. Ed. Wood and Fiber Polymer Composites: Fundamental Concepts, Processes, and Material Options, Forest Products Society 121-127.

Singh, A. Kim, Y. 1997. Biodegradation of Wood in Wet Environments. The International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 97-10217

Stamm A.J., and Baechler, R. 1960. Decay Resistance and Dimensional Stability of Five Modified Woods. Forest Prod. J. 10:22-26.

Suttie, E. and Orsler, R. 1997. Assessing the Bioresistance Conferred to Solid Wood by Chemical Modification. The International Research Group on Wood Preservation. Document IRG/WP 97-40099.

Terziev, N. y Nilsson, T. 1999. Effect of Soluble Nutrient Content in Wood on its Susceptibility to Soft Rot and Bacterial Attack in Ground Test. Holzforschung 53: 575-579.

Timar, M. et al. 1998. The Decay Resistance of Chemically Modified Aspen Composites to the White Rot Fungus *Coriolus versicolor* (L) Quelet. The International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 98-40122.

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Truksne, D. 1980. "Investigation of the Content of Bound Acetyl Groups in the Main Constituents of Acetylated Wood". Latvian SSE, Letvijas.

Vielma, J. 2005. Biodegradación de Maderas en contacto con el suelo. Cementerio de estacas, Finca Judibana El Vigía y Jardín Botánico San Juan de Lagunillas, estado Mérida. Tesis de pregrado. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Mérida, Venezuela.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

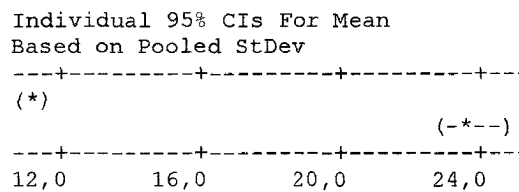
Anexo 1: Detalles de cuadro ANAVA y pruebas de comparaciones múltiples. Paquete estadístico MINITAB Versión 14.

MADERA DE PINO ACETILADO

One-way ANOVA: perdida peso versus producto

Analysis of Variance for perdida					
Source	DF	SS	MS	F	P
producto	1	780,13	780,13	493,23	0,000
Error	40	63,27	1,58		
Total	41	843,40			

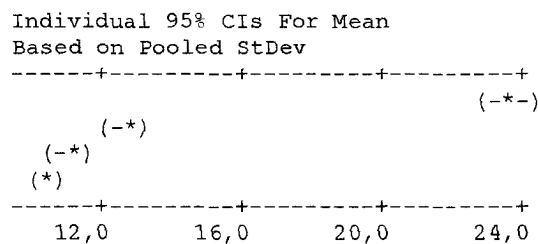
Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev
1	36	11,376	1,172
2	6	23,693	1,742
Pooled StDev = 1,258			



One-way ANOVA: perdida peso versus concentra

Analysis of Variance for perdida					
Source	DF	SS	MS	F	P
concentra	3	813,703	271,234	347,11	0,000
Error	38	29,694	0,781		
Total	41	843,397			

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev
0	6	23,693	1,742
1	12	12,689	0,663
2	12	11,046	0,593
3	12	10,393	0,726
Pooled StDev = 0,884			



Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0100
Individual error rate = 0,00194

Critical value = 4,71

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	0	1	2
1	9,532 12,476		
2	11,174 14,118	0,441 2,844	
3	11,827 14,771	1,094 3,497	-0,549 1,655

One-way ANOVA: perdida peso versus tiempo

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
tiempo	2	780,13	390,07	240,46	0,000
Error	39	63,26	1,62		
Total	41	843,40			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
0	6	23,693	1,742	(*--)
1	18	11,367	1,406	(*--)
2	18	11,386	0,923	(*--)

Pooled StDev = 1,274

12,0 16,0 20,0 24,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0100
Individual error rate = 0,00368

Critical value = 4,37

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	0	1
1	10,471 14,181	
2	10,452 14,162	-1,331 1,293

One-way ANOVA: perdida peso versus agente

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
agente	1	6,6	6,6	0,32	0,576
Error	40	836,8	20,9		
Total	41	843,4			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
1	21	12,738	4,062	{-----*-----}
2	21	13,533	5,034	(-----*-----)

Pooled StDev = 4,574

12,0 13,5 15,0

Anexo 2: Detalles de cuadro ANAVA y pruebas de comparaciones múltiples. Paquete estadístico MINITAB Versión 14.

MADERA DE PINO CARIBE PRESERVADA CON EL PRODUCTO ACQ

One-way ANOVA: pérdida peso versus concentración ACQ

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
concentr	2	20,4	10,2	0,58	0,573
Error	15	264,5	17,6		
Total	17	284,9			

				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev	-+-----+-----+-----+-----			
1	6	9,091	4,941	{-----*-----}			
2	6	8,030	4,195	{-----*-----}			
3	6	6,497	3,300	{-----*-----}			
Pooled StDev = 4,200				-+-----+-----+-----+-----			
				3,0 6,0 9,0 12,0			

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500

Individual error rate = 0,0203

Critical value = 3,67

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	-5,231 7,353	
3	-3,699 8,886	-4,760 7,824

One-way ANOVA: pérdida peso versus agente ACQ

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
agente	1	256,24	256,24	142,83	0,000
Error	16	28,70	1,79		
Total	17	284,94			

				Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev			
Level	N	Mean	StDev	-----+-----+-----+-----			
1	9	4,100	0,621	{---*---}			
2	9	11,646	1,789	{---*---}			
Pooled StDev = 1,339				-----+-----+-----+-----			
				6,0 9,0 12,0			

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500

Individual error rate = 0,0203

Critical value = 3,00

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	
2	-8,885	
	-6,207	

One-way ANOVA: pérdida peso versus concentración

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
concentr	2	20,4	10,2	0,58	0,573
Error	15	264,5	17,6		
Total	17	284,9			

Level	N	Mean	StDev	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
1	6	9,091	4,941	(-----*-----)
2	6	8,030	4,195	(-----*-----)
3	6	6,497	3,300	(-----*-----)

Pooled StDev = 4,200

3,0 6,0 9,0 12,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0203

Critical value = 3,67

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	-5,231	
	7,353	
3	-3,699	-4,760
	8,886	7,824

One-way ANOVA: pp versus conc ACQ

Analysis of Variance for pp

Source	DF	SS	MS	F	P
conc	2	25,2273	12,6136	195,14	0,000
Error	6	0,3878	0,0646		
Total	8	25,6151			

Level	N	Mean	StDev	Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev
1	3	13,590	0,396	(--*--)
2	3	11,843	0,119	(-*)
3	3	9,503	0,152	(-*)

Pooled StDev = 0,254

10,5 12,0 13,5

Tukey's pairwise comparisons

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0220

Critical value = 4,34

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	1,1096 2,3837	
3	3,4496 4,7237	1,7029 2,9771

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Anexo 3: Detalles de cuadro ANAVA y pruebas de comparaciones múltiples. Paquete estadístico MINITAB Versión 14.

MADERA DE PINO CARIBE PRESERVADA CON SALES CCB

One-way ANOVA: perdida peso versus concentración CCB

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
concentr	2	10,857	5,429	12,09	0,001
Error	14	6,284	0,449		
Total	16	17,141			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
1	6	11,704	0,553
2	6	10,293	0,460
3	5	9,822	0,962

Pooled StDev = 0,670

10,0 11,0 12,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0203

Critical value = 3,70

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	0,3991 2,4232	
3	0,8204 2,9432	-0,5908 1,5320

One-way ANOVA: perdida peso versus agente CCB

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
agente	1	0,56	0,56	0,49	0,494
Error	16	18,32	1,15		
Total	17	18,88			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev
1	9	10,401	1,209
2	9	10,753	0,911

Pooled StDev = 1,070

10,20 10,80 11,40

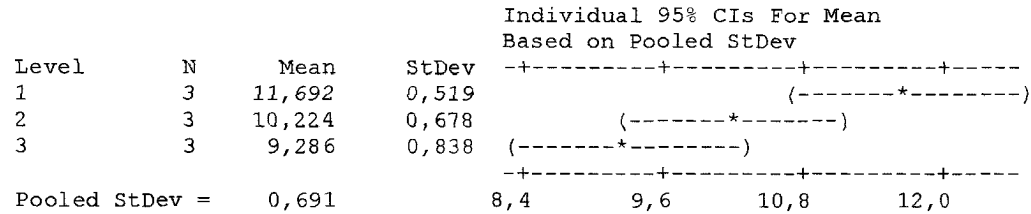
Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

One-way ANOVA: pp versus CCB trametes

Analysis of Variance for pp

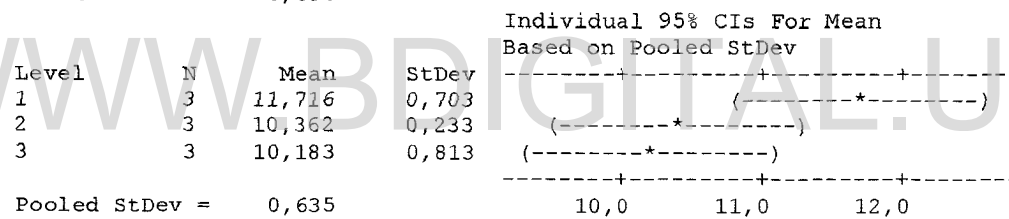
Source	DF	SS	MS	F	P
c	2	8,824	4,412	9,25	0,015
Error	6	2,862	0,477		
Total	8	11,686			



One-way ANOVA: perdida peso versus concentración CCB *G. trabeum*

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
concentr	2	4,217	2,109	5,23	0,048
Error	6	2,418	0,403		
Total	8	6,636			



Anexo 4: Detalles de cuadro ANAVA y pruebas de comparaciones múltiples. Paquete estadístico MINITAB Versión 14.

MADERA DE PINO CARIBE ACETILADO Y SOMETIDO A SUELOS NO ESTERILES

One-way ANOVA: perdida peso versus concentra acetilacion vs. suelos

```

Analysis of Variance for perdida
Source      DF      SS      MS      F      P
concentr    2     42,031    21,015    49,57    0,000
Error       51     21,621     0,424
Total       53     63,652

Level      N      Mean      StDev
1          18     10,774     0,632
2          18      9,206     0,729
3          18      8,702     0,585

Pooled StDev = 0,651
  
```

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

-----+-----+-----+-----+
 (---*---) (---*---)
 (---*---)
 -----+-----+-----+-----+
 8,80 9,60 10,40 11,20

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
 Individual error rate = 0,0195
 Critical value = 3,41

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	1,0442 2,0909	
3	1,5487 2,5954	-0,0188 1,0278

One-way ANOVA: perdida peso versus tiempo acetilacion

```

Analysis of Variance for perdida
Source      DF      SS      MS      F      P
tiempo      1       0,02     0,02     0,02    0,894
Error       52     63,63     1,22
Total       53     63,65

Level      N      Mean      StDev
1          27     9,581     1,236
2          27     9,540     0,959

Pooled StDev = 1,106
  
```

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

-----+-----+-----+-----+
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 -----+-----+-----+-----+
 9,25 9,50 9,75 10,00

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
 (CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Individual error rate = 0,0500

Critical value = 2,84

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	
2	-0,564	
	0,645	

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0198

Critical value = 3,53

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	-0,2514 1,2502	
3	0,4050 1,9066	-0,0945 1,4071

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:
Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Anexo 6: Detalles de cuadro ANAVA y pruebas de comparaciones múltiples. Paquete estadístico MINITAB Versión 14.

MADERA DE PINO CARIBE PRESERVADO CON SALES CCB Y SOMETIDO A SUELOS NO ESTERILES

One-way ANOVA: pérdida peso versus concentración CCB

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
concentr	2	53,11	26,56	21,05	0,000
Error	24	30,27	1,26		
Total	26	83,38			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
1	9	12,096	1,699	(-----*-----)
2	9	9,495	0,791	(-----*-----)
3	9	8,852	0,522	(-----*-----)

Pooled StDev = 1,123

9,0 10,5 12,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0198

Critical value = 3,53

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	1,279 3,922	
3	1,923 4,566	-0,678 1,965

One-way ANOVA: pérdida peso versus suelos

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
suelos	2	17,84	8,92	3,27	0,056
Error	24	65,54	2,73		
Total	26	83,38			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
1	9	11,254	2,268	(-----*-----)
2	9	9,323	1,410	(-----*-----)
3	9	9,867	1,029	(-----*-----)

Pooled StDev = 1,653

8,4 9,6 10,8 12,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0198

Critical value = 3,53

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	-0,014 3,875	
3	-0,558 3,332	-2,488 1,401

One-way ANOVA: pérdida peso versus suelos

Analysis of Variance for perdida

Source	DF	SS	MS	F	P
suelos	2	23,1	11,5	0,76	0,470
Error	108	1641,8	15,2		
Total	110	1664,9			

Individual 95% CIs For Mean
Based on Pooled StDev

Level	N	Mean	StDev	
1	37	9,148	4,105	(---*---)
2	37	8,085	3,534	(---*---)
3	37	8,320	4,034	(---*---)
Pooled StDev =		3,899		7,0 8,0 9,0 10,0

Tukey's pairwise comparisons

Family error rate = 0,0500
Individual error rate = 0,0193

Critical value = 3,36

Intervals for (column level mean) - (row level mean)

	1	2
2	-1,090 3,217	
3	-1,325 2,982	-2,389 1,919

General Linear Model: pérdida peso versus concentra; suelos

Factor	Type	Levels	Values
concentr	fixed	4	0 1 2 3
suelos	fixed	3	1 2 3

Analysis of Variance for perdida, using Adjusted SS for Tests

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
concentr	3	712,21	712,21	237,40	26,81	0,000
suelos	2	23,09	23,09	11,54	1,30	0,276
Error	105	929,61	929,61	8,85		
Total	110	1664,91				

Unusual Observations for perdida

Obs	perdida	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
55	24,4300	23,3822	1,7637	1,0478	0,44 X
83	20,9460	22,3189	1,7637	-1,3729	-0,57 X
84	4,0290	9,9972	0,6368	-5,9682	-2,05R
106	1,0390	7,5350	0,6368	-6,4960	-2,23R
111	22,8790	22,5539	1,7637	0,3251	0,14 X

R denotes an observation with a large standardized residual.

X denotes an observation whose X value gives it large influence.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

Atribución - No Comercial - Compartir Igual 3.0 Venezuela
(CC BY-NC-SA 3.0 VE)