

TA422
T67



UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y AMBIENTALES
CENTRO DE ESTUDIOS FORESTALES Y AMBIENTALES DE POSTGRADO
PROGRAMA DE TECNOLOGÍA DE PRODUCTOS FORESTALES

**ANÁLISIS ESPECTRÓSPICO, TERMOGRAVIMÉTRICO Y
CALORIMÉTRICO DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL SISTEMA
DIISOCIANATO DE DIFENIL METANO-MADERA DE PINUS
CARIBAEA MOR VAR HONDURENSIS PRESERVADA CON CCA.**

SERBIULA
Tulio Febres Cordero

DONACION

Ing.: María Elena Toro.
Tutora: Dra. América Rincón G.

**TRABAJO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL
GRADO DE MAGISTER SCIENTIAE EN TECNOLOGÍA DE PRODUCTOS
FORESTALES.**

MÉRIDA - VENEZUELA

Licencia Creative Commons:

JUNIO 2000

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

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

*A Jesús Enrique y Duke, dos seres
muy diferentes, que me han brindado un
amor incondicional.*

Licencia Creative Commons:

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

Agradecimientos

Al prof. Pausolino Martínez, por permitirme formar parte de su proyecto.

A los profesores América Rincón y Wasim Syed, por la interesante experiencia de trabajar con Uds., las incontables horas dedicadas al trabajo, la colaboración, comprensión y paciencia que me brindaron.

Al prof. Osvaldo Encinas, por la amistad, orientación, consejos y apoyo académico recibido durante estos tres años.

A los profesores Adolfo Rivera, Sari Mohali, Wilver Contreras y Marielena Owen, por su afecto, comprensión y solidaridad.

Al Lic. Carlos Torres y a mi amigo Agustín Morillo del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Polímeros de la Facultad de Ciencias de la ULA por su colaboración en mis interminables ensayos.

A los Ingenieros Elizabeth Martínez, Luis Gómez, Antonio Aguilera, Ilvania Gutierrez, Eric Barrios, Style Valero, y Nestor Mora del LNPF, gracias por su amistad y el constante apoyo.

A Laura Sulbarán, Adela Santiago y José Arias, en la Dirección de Postgrado, por el apoyo prestado durante mis estudios.

A Ana Deiva, Amparo, Wilfredo, Wilfredo Javier, Viviana y Magda, por estar incondicionalmente a mi lado.

A Jesús Velásquez, gracias por la comprensión y paciencia concedidos en esta etapa de mi vida.

A la Ing. Arlenys Marquez, por todo este tiempo verde compartido.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) por el apoyo financiero otorgado.

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico Tecnológico (CDCHT), por el financiamiento del proyecto F0-447-99-02-EM.

Licencia Creative Commons:

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

CONTENIDO

Agradecimientos	Páginas
Resumen.	
Abstrac.	i
Índice de Figuras	ii
Índice de Tablas	iii
Prefacio.	vi
Introducción.	vii
	1
 CAPÍTULO 1. OBJETIVOS	
Objetivo General	4
Objetivos Específicos	4
	4
 CAPÍTULO 2. BASES TEÓRICAS.	
2.1. Adhesivos a base de diisocianato de difenil metano (MDI)	5
2.1.1. Desarrollo y utilización de los adhesivos a base de isocianatos.	5
2.2.2. El encolado con el MDI.	7
2.2.3. Reacciones de enlace MDI-madera.	9
2.2.4. Tasa de aplicación.	10
2.2. Naturaleza química de la madera.	13
2.2.1. Celulosa.	14
2.2.2. Hemicelulosa.	15
2.2.3. Lignina.	15
2.2.4. Extractivos.	17
2.2.5. Cenizas.	17
2.3. Características generales de las sales Cupro-Cromo-Arsenicales (CCA)	18
2.4. Influencia de las sales CCA sobre el encolado de la madera preservada.	18
2.5. Métodos y Técnicas analíticas .	20
2.5.1. Método de preservación.	23
	23

Licencia Creative Commons:

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

2.5.2.	Método de espectroscopía infrarroja (IRTF).	25
2.5.3.	Método de Análisis térmico.	26
2.5.3.1	Termogravimetría (ATG).	27
2.5.3.2.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).	28
2.6.	Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja (IR), termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) en el análisis de muestras de madera.	29
2.6.1.	Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (IRTF)	29
2.6.2.	Análisis Termogravimétrico (ATG)	33
2.6.3.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB)	37
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.		42
3.1.	Materiales.	42
3.2.	Métodos.	43
3.2.1.	Preservación de la madera de Pino caribe	43
3.2.2.	Espectroscopía infrarroja (IRTF).	44
3.2.3.	Análisis térmico.	46
3.2.3.1.	Termogravimetría (ATG).	47
3.2.3.2.	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).	47
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.		48
4.1.	Espectroscopía infrarroja (IR).	48
4.1.1.	Madera natural de <i>Pinus caribaea</i> Mor var <i>hondurensis</i>	48
4.1.2.	Madera Preservada con sales CCA.	50
4.1.3.	Adhesivo Rubinate 5005® (MDI).	53
4.1.4.	Mezcla de Madera natural y MDI	55
4.1.5.	Mezcla de madera preservada y MDI	57
4.1.6.	Mezcla de MDI y sales CCA	59
4.2.	Análisis termogravimétrico (ATG).	62
4.2.1.	Sales cupro-cromo-arsenicales (CCA) y sales modelos.	62

Licencia Creative Commons:

4.2.2.	Adhesivo MDI	66
4.2.3.	Mezclas de MDI-agua.	69
4.2.4.	Mezclas de MDI con sales CCA.	73
4.2.5.	Mezclas de MDI- sales modelos.	76
4.2.5.1.	MDI-sulfato cúprico pentahidratado	76
4.2.5.2.	MDI-arseniato de sodio	78
4.2.5.3.	MDI-dicromato de potasio	80
4.2.6.	Madera de pino caribe	83
4.2.7.	Mezclas de MDI con madera.	86
4.3.	Análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB)	90
4.3.1.	Sales CCA.	90
4.3.2.	Sales modelos.	91
4.3.2.1.	Sulfato de cobre pentahidratado	91
4.3.2.2.	Arseniato de sodio heptahidratado	92
4.3.2.3.	Dicromato de potasio	92
4.3.3.	MDI	93
4.3.4.	Mezclas de MDI con agua.	94
4.3.5.	Mezclas de MDI con sales CCA y sales modelos.	96
4.3.6.	Análisis calorimétrico (CDB) de madera de pino caribe	99
4.3.7.	Mezclas de MDI-madera.	101
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		104
BIBLIOGRAFÍA		106

Licencia Creative Commons:

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

RESUMEN

Las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (IRTF), termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB) fueron empleadas para investigar el efecto de las sales Cupro-Cromo-Arsenical (CCA) sobre el adhesivo MDI, cuando este es aplicado a la madera de *pinus caribaea* Mor var *hondurensis* tratada con el preservante. El espectro IRTF de la madera de pino caribe preservada con sales CCA mostró una nueva banda de absorción. Esta fue atribuida a la formación de enlaces cromato de éster- lignina, debido posiblemente a la reacción de los anillos aromáticos de la lignina con el preservante. En los espectros IRTF de las mezclas de madera de pino con el adhesivo MDI se detectaron enlaces de uretano, que tal vez se originan de la reacción de adición de los grupos isocianatos del adhesivo a los grupos hidroxilos presentes en la madera y también enlaces poliureas y Biuret formados cuando los mismos grupos funcionales reaccionan con el agua adsorbida en la madera. Con el objeto de conocer el posible efecto de las sales CCA sobre el adhesivo MDI se estudió el comportamiento térmico de estos materiales por ATG y CDB. Se examinaron muestras de MDI, sales CCA y mezclas de MDI-CCA, MDI- sales modelos (sulfato cúprico pentahidratado, arseniato de sodio heptahidratado y dicromato de potasio) y MDI-agua. Los análisis fueron realizados bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo. Se determinó que las mezclas de MDI con las distintas sales y el agua mostraron una estabilidad térmica mayor en comparación con el MDI degradado aisladamente. La madera de pino tratada con sales CCA y sin tratar presentó una estabilidad térmica mayor cuando fue mezclada con el adhesivo MDI. Este comportamiento térmico se atribuye a la formación de enlaces uretano que fueron evidenciados por la técnica espectroscópica IRFT. Se observó que el proceso de curado del MDI es retardado cuando se mezcla con madera tratada con CCA. Se supone que éstas sales remanentes en la madera preservada interactúan con el MDI.

Licencia Creative Commons:

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

ABSTRACT

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques were used to study the effect of CCA salts on the diphenyl methane diisocyanate (MDI) adhesive, when it is applied on *pinus caribaea* Mor var *hondurensis* wood, treated with CCA salts as preservative. The FTIR spectra of preserved pine wood with CCA showed a new absorption band. This was attributed to ester chromate-wood links, possibly formed due to the reaction of aromatic rings of lignine with the preservative. In the IR spectra of pine wood -MDI blends, urethanes bonds were detected perhaps originating from the addition reactions of isocyanate groups of the adhesive with hydroxyl groups present in the wood and polyurea and Biuret bonds when the same functional groups reacted with the adsorbed water present in the wood. To understand the possible effect of CCA on MDI adhesive, the thermal behavior of these materials were studied by TGA and DSC. Samples of MDI, CCA and blends of MDI- CCA, MDI-model salts of copper, chromium and arsenic, and MDI-water were examined. The analysis were carried out under different conditions of temperature and time. It was determined that blends of MDI with different salts and water, undergo a thermal stabilization as compared to MDI degraded alone. It was also observed that when mixed with MDI, the thermal stability of pine wood treated and untreated increases. This is attributed very likely due to the presence of urethane bonds that were observed through IR spectroscopy. It was also found that, when MDI is applied on preserved pine wood, the cure process of MDI slows down. It is thought that the adhesive and the CCA components remaining in the wood, may interact with MDI.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura.	Pág.
2.1. Diisocianato de difenil metano (MDI).	5
2.2. Interfases (a) MDI- Madera, (b) fenol formaldehído- Madera.	13
2.3. Estructura química de la celulosa.	15
2.4. Hemicelulosa de conífera.	16
2.5. Estructura de la lignina.	22
2.6. Componentes de un equipo de preservación	25
2.7. Componentes del sistema de termogravimetría	27
2.8. Componentes de un calorímetro diferencial de barrido (CDB)	29
4.1. Espectro IR de la madera de pino caribe al natural en la forma de pastilla de KBr y referencia aire.	49
4.2. Espectro IR de: (A) madera de pino caribe y maderas preservadas con CCA con retenciones de: (B) 4,4 Kg/m ³ y (C) 12,6 Kg/m ³ . Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire.	51
4.3. Espectro IR del adhesivo MDI. Muestra en forma de película sobre una celda de NaCl y referencia aire.	54
4.4. Espectro IR de la mezcla de madera de pino caribe al natural (12% CH) con MDI. Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire.	56
4.5. Espectros IR de la mezcla de madera de pino caribe preservada con retenciones de: (a) 4,4 Kg/m ³ y (b) 12,6 Kg/m ³ con el adhesivo MDI. Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire.	58
4.6. Espectro IR de: (a) sal CCA desecada, (b) mezcla MDI líquido -CCA y (c) mezcla de MDI- CCA calentada a 40 °C. Muestra en forma de película y referencia aire.	61
4.7. (a) Termograma TG y (b) curva diferencial (DTG) de las sales CCA con velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	63

4.8.	(a) Curvas TG y (b) DTG del sulfato cúprico pentahidratado. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	64
4.9.	(a) Curvas TG y (b) DTG del arseniato de sodio heptahidratado. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	64
4.10.	(a) Curvas TG y (b) DTG del dicromato de potasio. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	65
4.11	Termogramas TG del MDI, muestra (i) a diferentes tiempos (0, 24, 48h y 2 meses) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	67
4.12	Curvas diferenciales TG del MDI, muestra (i) a diferentes tiempos (0, 24, 48 h y 2 meses) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	67
4.13	Curva TG y diferencial DTG para MDI calentado 24 horas a 100°C, muestra (ii). Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	68
4.14.	(A) Curvas de TG y (B) DTG para la mezcla MDI- H ₂ O (12%) a diferentes tiempos de exposición (0, 24 y 48h) a las condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	71
4.15	(A) Curvas de TG y (B) DTG para las mezclas de MDI- H ₂ O (28%) a diferentes tiempos de exposición (0, 24 y 48h) a las condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	72
4.16.	(A) Curva TG y (B) DTG de la mezcla MDI- CCA al 4%, después de 24 horas bajo condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	75
4.17.	(A) Termogramas TG y (B) curvas DTG para la mezcla de MDI- CuSO ₄ .5H ₂ O (4%p/p), a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	77
4.18.	(A)Termogramas TG y (B) DTG para la mezcla de MDI- arseniato de sodio heptahidratado al 4%p/p a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a	79

	velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	
4.19.	(A) Termogramas TG y (B) DTG para la mezcla de la mezcla de MDI-dicromato de potasio al 4%p/p a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	81
4.20.	Termogramas TG y DTG para las muestras de madera de pino caribe al 12% CH: (a) natural y preservadas con CCA con retenciones de: (b) 4,4 Kg/m ³ y (c) 12,6 Kg/m ³ . Velocidad de calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	84
4.21.	Termogramas TG y curvas DTG para las mezclas de MDI con: madera natural al 12% de CH, preservada al 1% y 4% de concentración. Velocidad de calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	88
4.22.	Termograma CDB de las sales cupro-cromo-arsenicales (CCA). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	90
4.23.	Termograma CDB de sulfato cúprico pentahidratado (CuSO ₄ .5H ₂ O). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	91
4.24.	Curva CDB del arseniato de sodio heptahidratado (Na ₂ HAsO ₄ 7H ₂ O). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (50ml/min).	92
4.25.	Termograma CDB del dicromato de potasio (K ₂ Cr ₂ O ₇). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	93
4.26.	Curva CDB del MDI líquido. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (50ml/min).	94
4.27.	Curvas de CDB de la mezcla de MDI- agua (12%). (a) 0h, (b) 24h y (c) 48h después de su preparación. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (50ml/min).	95
4.28.	Curvas CDB de mezclas de MDI con las sales al 4% p/p: (a) sales CCA (b) sulfato cúprico pentahidratado, (c) arseniato de sodio heptahidratado y (d) dicromato de potasio. Análisis llevado a cabo a las inmediatamente después de su preparación.	97

Licencia Creative Commons:

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

4.29.	Curvas CDB de mezclas de MDI con las sales al 4% p/p: (a) sales CCA (b) sulfato cúprico pentahidratado, (c) arseniato de sodio heptahidratado y (d) dicromato de potasio. Análisis llevado a cabo a las 24 horas después de su preparación. Calentamiento a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min).	98
4.30.	Curvas CDB de madera de pino caribe: (a) natural, (b) preservada con sales CCA 1% y (c) 4%. Calentamiento a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min).	100
4.31.	Curvas de CDB de mezclas MDI con: (a) madera natural, (b) madera preservada al 1% y (c) madera preservada al 4%. Proporción en peso de los componentes 1:1, velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.	102

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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

ÍNDICE DE TABLAS

Tablas		Pág.
4.1.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de las sales CCA y sales modelos: dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), arseniato de sodio heptahidratado ($NaHAS_2O_4 \cdot 7H_2O$) y sulfato cúprico pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).	62
4.2.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) del MDI líquido y fraguado. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	66
4.3.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de MDI -Agua. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	69
4.4.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de MDI líquido - CCA. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	73
4.5.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de MDI- $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	76
4.6.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de MDI con $NaHAS_2O_4 \cdot 7H_2O$. Velocidad calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	78
4.7.	Parámetros del análisis termogravimétrico (ATG) de MDI- $K_2Cr_2O_7$. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	80
4.8.	Análisis termogravimétrico (ATG) de la madera de pino caribe. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.	83
4.9	Análisis termogravimétrico (ATG) del de MDI con la madera de pino caribe natural 12 y 28% CH. Calentamiento $10^\circ C/min$.	86
4.10	Análisis termogravimétrico (ATG) de las mezclas de MDI con madera de pino caribe preservado al 1 y 4% p/p y CH	87

Licencia Creative Commons:

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

PREFACIO

Esta monografía presenta los resultados del trabajo de investigación desarrollado como requisito parcial para optar al título de Magister Scientiae, opción Tecnología de Productos Forestales de la Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales de la Universidad de los Andes. En este estudio se realizaron análisis en los sistemas MDI-sales modelos y MDI-madera de Pino caribe por las técnicas de espectroscopía infrarroja (IRTF) termogravimetría (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB). Las técnicas mencionadas están disponibles en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Polímeros de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes, donde se realizó el trabajo. La presentación del trabajo ha sido organizada en cinco capítulos. En el primer capítulo se presentan los objetivos de este estudio. El capítulo 2 trata de las características generales de los adhesivos a base de MDI, la química de la madera, los efectos de las sales CCA sobre el encolado, los métodos y técnicas analíticas empleadas en esta investigación. El tercer capítulo describe los materiales y procesos empleados. Los resultados obtenidos y su discusión se presentan en el capítulo 4. Las conclusiones de este estudio se señalan en el capítulo 5. También se presenta la revisión bibliográfica sobre estudios anteriores realizados sobre esta materia. Los equipos que se emplearon fueron adquiridos a través del proyecto NM-08, financiado por el programa de Nuevas Tecnologías del Conicit-BID. Además se utilizaron los equipos de la Sección de Preservación del Laboratorio Nacional de Productos Forestales (LNPF)

Licencia Creative Commons:

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

INTRODUCCIÓN

El hombre ha utilizado la madera como material de construcción desde hace mucho tiempo, existen construcciones elaboradas con este material que han durado centenares de años, mostrando su elevada durabilidad al ser empleadas de forma correcta y con la adopción de medidas de protección adecuadas. Las múltiples ventajas ofrecidas por la madera la hacen única entre todos los materiales empleados en la construcción, su facilidad de trabajo, su elevada resistencia a los esfuerzos mecánicos, sus propiedades como aislante térmico y acústico, son algunas de las características que hacen de la madera un material de trabajo ideal. Sin embargo debido a que la madera es fuente de alimentación para hongos e insectos, incluso desde que el árbol está en pie, su resistencia se ve disminuida en el momento en que se corta y se convierte en materia muerta, por lo tanto se debe aceptar el hecho de que la madera es un material perecedero; pero, con la aplicación de técnicas especiales en su manejo, cambios en las condiciones que favorecen su destrucción, o a través de la incorporación de sustancias tóxicas en su estructura interna, se logra retardar e impedir el desarrollo y presencia de organismos xilófagos en la misma .

La preservación de la madera es la respuesta moderna que permite la obtención de un producto con igual o mayor duración que el obtenido por especies de elevada durabilidad natural. Uno de los avances más importantes en el campo de la preservación de la madera es el desarrollo de las multisales a base de cobre, cromo y arsénico (CCA). Estas sales predominan en el mercado mundial de las sales hidrosolubles, ya que poseen el factor óxido más elevado. Son eficientes en la protección de la madera en contacto con el suelo y bajo las condiciones más desfavorables.

En forma paralela al desarrollo de la utilización de los preservantes, ha evolucionado la industria de los denominados “Materiales Compuestos” derivados de la madera, entre los cuales se encuentran tableros de partículas aglomeradas (TPA), contrachapados, tableros de estratos orientados (TEO), elementos laminados, tableros duros (TD), tableros de fibra de mediana densidad (TFMD), laminados de madera aserrada, etc. Al igual que la madera en su

estado natural, algunos de los productos mencionados anteriormente, al ser utilizados bajo diferentes condiciones ambientales tanto en exteriores como en interiores, requieren de protección contra el ataque de hongos e insectos, empleándose para ello, en algunos casos las sales CCA. Sin embargo el desarrollo que han tenido los productos de madera preservada no basan su éxito en el empleo de elementos encolados, debido al hecho de que cuando en ellos se emplean preservantes hidrosolubles, antes o después de ser encolados, tienden a alabearse, agrietarse y sufrir algunas deformaciones, de tal forma que no pueden satisfacer las necesidades de resistencia exigidas para ciertos usos.

Los preservantes hidrosolubles reducen la polaridad de la superficie de la madera e interfieren con la humectabilidad y adhesión. En comparación con la madera no tratada, la resistencia de las juntas se reduce. La unión con adhesivos es de gran importancia para desarrollar la utilización potencial de la madera tratada con CCA, aunque generalmente se conoce que este tratamiento inhibe la adhesión, debido a que la precipitación de los materiales metálicos insolubles de las sales sobre la pared celular de la madera, interfiere con el contacto directo entre la madera y el adhesivo, reduciendo por lo tanto el enlace interfacial.

Efectos como los mencionados anteriormente son los obtenidos empleando como agentes encolantes resinas a base de urea formaldehído, melamina formaldehído y fenol formaldehído. Sin embargo el mercado de los productos adhesivos cuenta cada día con nuevos productos, nuevas resinas adhesivas sobre las cuales aún no se determinan todas sus propiedades de uso. Entre los nuevos adhesivos está el difenil metano diisocyanato (MDI), su existencia data desde finales de la Segunda Guerra Mundial y su comercialización la inició la empresa alemana FEF Poliuretanes en la década de los 70 .

En la actualidad la industria de los productos derivados de la madera ha mostrado interés en utilizar las resinas de isocyanatos como adhesivos, para sustituir las comúnmente utilizadas resinas de urea formaldehído. Este interés proviene del deseo de reducir la cantidad de emisiones de formaldehído que se producen en la elaboración de tableros y productos laminados, reducir los costos y desarrollar nuevos productos que requieren de uniones más

Licencia Creative Commons:

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

fuertes y durables Las uniones que se obtienen al juntar elementos de madera con MDI generalmente presentan excelentes resistencias, calidad de enlaces y elevada durabilidad en las maderas no tratadas.

Son pocos los ensayos que se han encontrado sobre las interacciones entre madera preservada con CCA y encolada con Difenil Metano Diisocyanato (MDI). Ensayos en tableros de estratos orientados (OSB), preservados con azaconazol, un preservante del tipo triazol, y unidos mediante un adhesivo a base de isocyanato, determinó que las propiedades mecánicas de estos productos se ven disminuidas, demostrando que la efectividad del adhesivo se ve afectada negativamente al utilizarse partículas de madera preservadas con azoconazol

Es escaso el conocimiento que se tiene acerca de las posibles interacciones que ocurren entre la madera de pino preservada con sales CCA y encoladas con adhesivos MDI, por lo que se considera necesario lograr un mejor entendimiento de las reacciones de interacción Madera-MDI para determinar el efecto sobre este adhesivo, cuando se emplean sales CCA como preservante.

Licencia Creative Commons:

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

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS

Licencia Creative Commons:

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

OBJETIVOS.

Objetivo General:

Estudiar los posibles efectos de las sales hidrosolubles del tipo cupro-cromo-arsenicales (CCA) sobre el adhesivo diisocianato de difenil metano (MDI) aplicado a la madera de *Pinus caribaea* Mor var *hondurensis* (pino caribe) tratada con el preservante CCA.

Objetivos Específicos:

- Identificar las posibles interacciones químicas en la mezcla de MDI -madera de *pinus caribaea* Mor var *hondurensis* (pino caribe) preservada y sin preservar aplicando la técnica de espectroscopia infrarroja (IRTF).
- Analizar el comportamiento térmico del MDI cuando es mezclado con el preservante CCA, sales modelos de: sulfato cúprico, arseniato de sodio y dicromato de potasio, en diferentes concentraciones en peso y agua en distintos porcentajes, utilizando las técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB).
- Determinar la estabilidad térmica de la combinación del adhesivo MDI -madera de pino caribe preservada con sales CCA y sin preservar, mediante el análisis termogravimétrico (ATG) y calorimétrico (CDB).

Licencia Creative Commons:

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

CAPÍTULO 2

BASES TEÓRICAS

Licencia Creative Commons:

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

2. BASES TEÓRICAS.

2.1. Adhesivos a base de diisocianato de difenil metano (MDI)

El diisocianato de difenil metano (MDI) es un adhesivo no convencional derivado del petróleo⁽¹⁾, que posee cualidades superiores cuando es comparado a las resinas de urea formaldehído (UF), fenol formaldehído (FF) o melamina formaldehído (MF), que se emplean comúnmente en la industria de la madera. El MDI es comercializado bajo la forma de una mezcla líquida compuesta de isómeros de di y triisocianatos y especies poliméricas aromáticas derivadas de reacciones colaterales. El empleo de MDI como elemento encolante tiene diversas ventajas: está libre de emanaciones de formaldehído, cuando es aplicado a la madera interactúa químicamente con los componentes de ésta formando enlaces químicos madera-MDI que favorecen la adherencia; además el fraguado es más rápido.

El MDI es insoluble en agua u otros solventes similares a ella, y es soluble en kerosén, acetona, nitrobenceno y benceno. Este adhesivo es más estable, pudiendo almacenarse bajo condiciones anhidras por varios meses, lo cual es una ventaja si se compara con las formas precondensadas de la urea formaldehído (UF) y fenol formaldehído (FF), cuyos tiempos de almacenamiento son de sólo pocos días. A continuación en la Fig. 2.1. se representa la unidad estructural del diisocianato de difenil metano (MDI).

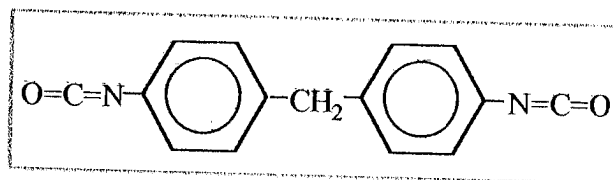


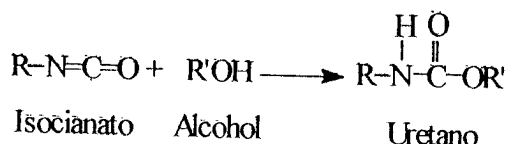
Fig. 2.1. diisocianato de difenil metano (MDI).

En los últimos años, el MDI ha sido utilizado industrialmente en el área de ingeniería de la madera^(2,3) para la elaboración de elementos estructurales y fabricación de tableros. Debido a sus superiores propiedades, su empleo se ha venido incrementado y probablemente se expandirá en un futuro cercano.

Licencia Creative Commons.

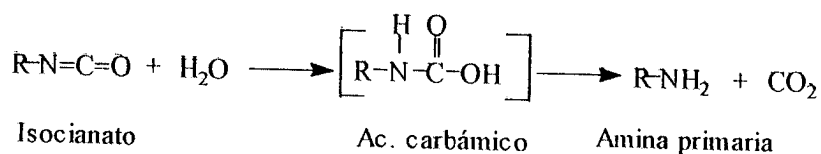
En la química de los isocianatos uno de los aspectos más importantes que se debe considerar es su elevada reactividad hacia los compuestos que contienen hidrógenos activos⁽⁴⁾. Así por ejemplo, los isocianatos se adicionan a los grupos hidroxilos de los alcoholes para producir compuestos uretanos, de acuerdo a la ecuación general siguiente:

(Ecuación. 2.1)

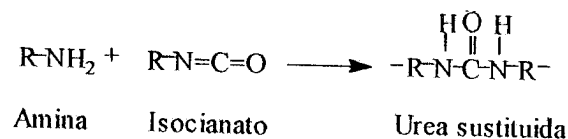


La reacción de los isocianatos con agua también es importante, en este caso, primero se produce un ácido carbámico inestable que se descompone dando una amina primaria y dióxido de carbono^(4,5) (ecuación 2.2). Después, la amina puede reaccionar con otro grupo isocianato y formar una urea sustituida (ecuación 2.3).

(Ecuación 2.2)



(Ecuación 2.3)

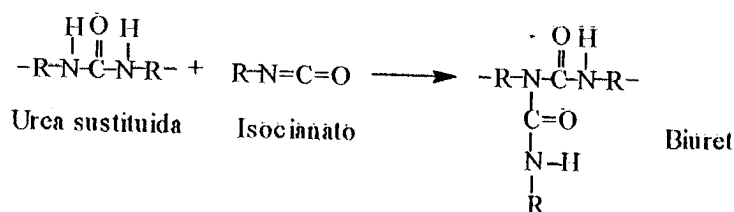


En la presencia de un exceso de isocianato, las estructuras de urea pueden dar reacciones colaterales formando compuestos tipo Biuret como se indica en la ecuación (2.4).

Licencia Creative Commons:

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

(Ecuación 2.4)



Las propiedades de los adhesivos a base de isocianatos⁽⁵⁾ son el resultado la combinación de varios efectos: por ejemplo, mediante la reacción con los grupos -OH en diversos sustratos como el vidrio, celulosa de la madera y metales, por eliminación de la película de agua en la superficie de los sustratos por la formación de poliurea sustituidas o desarrollando enlaces de puente de hidrógeno sobre la superficie del vidrio.

2.1.1. Desarrollo y utilización de los adhesivos a base de isocianatos.

Los adhesivos han sido utilizados desde tiempos muy remotos, como lo atestiguan los relieves provenientes de Tebas⁽³⁾, con una antigüedad de más de tres mil años, que muestran el encolado de delgadas piezas de metal. También hay referencias de que los antiguos egipcios emplearon los adhesivos en la fabricación del papiro y los romanos los usaron para calafatear sus barcos. Hasta mediados del siglo pasado, los adhesivos se obtenían de las resinas de las plantas y de los tejidos de animales. Es a partir de la cuarta década del siglo XX que se comienzan a mejorar los adhesivos de origen natural y se producen nuevos adhesivos sintéticos, que en el presente han pasado a formar parte esencial en la manufactura de un sin fin de artículos. A manera de ejemplo, algunos de los usos son: artículos de uso diario (estampillas postales, sobres), en la industria automotriz, papelera, maderera, de muebles, etc.

Una de las más valiosas contribuciones a la tecnología de los adhesivos es la introducción de nuevos polímeros sintéticos⁽²⁾, que al ser adecuadamente formulados, producen uniones fuertes y durables; de tal forma que pueden ser utilizados como elementos de unión en estructuras donde los requerimientos de servicio son severos y por largos períodos de

tiempo. La utilización de los isocianatos data de finales de la Segunda Guerra Mundial⁽¹⁾, época en la cual se llevaron a cabo importantes investigaciones acerca de la preparación y usos de estos compuestos. En 1940, en los laboratorios de la industria Farbe en Alemania, se investigaron las propiedades de los isocianatos como elementos adhesivos. A partir de estas investigaciones se encontró que estos adhesivos se unían fuertemente a los metales. También realizaron ensayos, empleando diisocianato de tolueno y diisocianato de hexametileno para unir mediante el proceso de prensado en caliente al acero mezclado con sulfuro, porcelana y metales ligeros. Sin embargo, se presentaron algunas dificultades con los compuestos diisocianatos, debido a su alta reactividad química al entrar en contacto con el agua y con la piel. A partir de la década de los 70 se han realizado esfuerzos para emplear adhesivos a base de isocianatos, los cuales son polímeros complejos, como elemento encolante en la fabricación de productos a base de madera. El desarrollo inicial y el empleo de estos adhesivos para madera tuvieron lugar en Europa⁽²⁾, donde se realizaron pruebas para determinar la factibilidad de utilizarlos en la fabricación de tableros. Los primeros logros se tuvieron en Alemania⁽¹⁾ donde se establecieron las especificaciones para unir paneles a base de madera. En Norteamérica⁽¹⁾ se han ensayado -con muy buenos resultados- los adhesivos a base de diisocianatos para encolar tableros de partículas con las caras de chapas y tableros de estratos orientados.

Actualmente, todos los adhesivos comercialmente importantes que se emplean en la industria manufacturera de elementos estructurales de madera son sintéticos y termoestables. Estos son preparados a partir del empleo del gas natural y del petróleo y son curados mediante calentamiento⁽¹⁾.

Los adhesivos sintéticos se clasifican en dos grupos: (a) las resinas que polimerizan por condensación en presencia del formaldehído y (b) los isocianatos poliméricos que se unen directamente a la superficie de la madera.

Hasta el presente, las resinas de condensación han sido utilizadas en una vasta mayoría de las industrias manufactureras, no obstante, el empleo de los isocianatos ha ido ganando terreno

debido a las propiedades únicas que poseen, como son: la formación de una unión muy fuerte, el proceso de curado ocurre rápidamente y no emiten formaldehído. Es de hacer notar que ésta última cualidad los hace un adhesivo de elección debido a que el formaldehído es una sustancia tóxica e irritante de la piel y mucosas, aún a concentraciones bajas de 0,1 ppm.

El uso del difenil metano diisocianato (MDI) como adhesivo para tableros y paneles de madera^(2,4-7) se inicia en Europa a principios de 1970. Debido a sus propiedades y ventajas para el encolado, comparado con las resinas de urea-formaldehído (UF) y fenol - formaldehído (FF), entre ellas: la tolerancia a altos contenidos de humedad (del 10 al 14 por ciento), fragua a bajas temperaturas, elevada resistencia a los ácidos y álcalis, excelentes propiedades físicas y durabilidad, y no contiene formaldehído; ocasionaron que a mediados de la década de los 80' se iniciara el desarrollo y empleo del MDI como adhesivo o elemento encolante en la industria de tableros de estratos orientados (OSB). Los fabricantes de OSB encontraron que el MDI era capaz de curar de un 25 a 40 por ciento más rápido que las resinas FF, lo cual podría traducirse en un incremento significativo en la productividad; conduciendo a la reducción de los costos de fabricación; pese a que las resinas MDI tienen un precio más elevado que las de FF. Además de las propiedades mencionadas ha demostrado que los compuestos de isocianatos empleados en la elaboración de tableros de partículas proporcionan resistencia contra el ataque de hongos e insectos, al mismo tiempo que contribuyen a mejorar las propiedades físicas y la durabilidad contra la humedad en el tablero^(5, 8,13,16-19).

2.1.2. El encolado con MDI.

El difenil metano diisocianato (MDI) posee la propiedad de reaccionar con diversas sustancias⁽³⁾. En particular, tiene una elevada reactividad con sustancias que contienen átomos de hidrógeno activos, originando en muchos casos, enlaces de una manera rápida y completa. También puede reaccionar con átomos de metales alcalinos y con yoduro de metil-magnesio. Los di y poliisocianatos pueden auto-polimerizarse para formar resinas con

estructuras de redes tridimensionales. Al ser aplicado sobre superficies metálicas que tienen capas de óxidos hidratados, éstos reaccionan produciendo superficies limpias. Ello se debe probablemente a que los grupos isocianatos del adhesivo pueden formar enlaces químicos o al menos enlaces secundarios con valencias residuales de la red cristalina metálica, proporcionando enlaces metal-elástomero, que favorecen la adherencia y producen una resistencia superior a la fatiga. Para explicar la adhesión en los adhesivos a base de isocianatos con sustancias impermeables y/o superficies aparentemente no reactivas, como vidrios y metales, se ha sugerido una explicación basada en: (a) la reacción de los grupos isocianatos con la película molecular de agua que siempre está sobre tales superficies y (b) la polimerización del isocianato sobre las superficies alcalinas. Todos estos procesos proporcionan un contacto íntimo, más no un efectivo enlace químico entre el adhesivo y el adherendo⁽¹⁾.

2.1.3. Reacciones de enlace del MDI- madera.

A diferencia de las resinas convencionales, el MDI se une a la madera mediante un proceso químico de dos vías^(6,21). El MDI, puede reaccionar con ciertos componentes ultra estructurales de la madera, tales como la celulosa y la lignina, dando lugar a la formación de un enlace poliuretano estable. Además, el MDI reacciona con la humedad presente en la madera (nuevamente a nivel molecular), formando un enlace poliurea. De esta manera, cuando el adhesivo MDI reacciona con la madera ocasiona que sus abundantes componentes químicos se comporten como un adhesivo⁽²⁾.

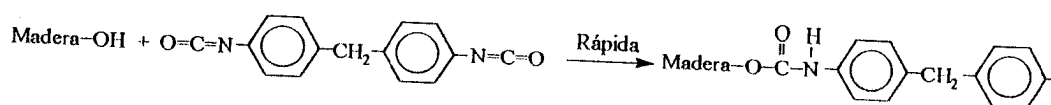
La clave del fraguado o curado con MDI, aún en condiciones ambientales, se debe a la elevada reactividad de los grupos isocianatos del MDI con los materiales lignocelulósicos y restos de cultivos que presentan una superficie cubierta con grupos hidroxilos (-OH). De igual manera, los grupos -OH del agua adsorbida sobre la superficie de estos materiales también reaccionan con el adhesivo.

Licencia Creative Commons:

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

Se ha propuesto que durante el curado o fraguado del MDI ocurren simultáneamente dos reacciones con velocidades diferentes⁽¹⁾. Una reacción rápida que involucra a los grupos isocianatos del MDI y los -OH de los materiales lignocelulósicos formando enlaces uretanos - unión química verdadera- según la ecuación química siguiente:

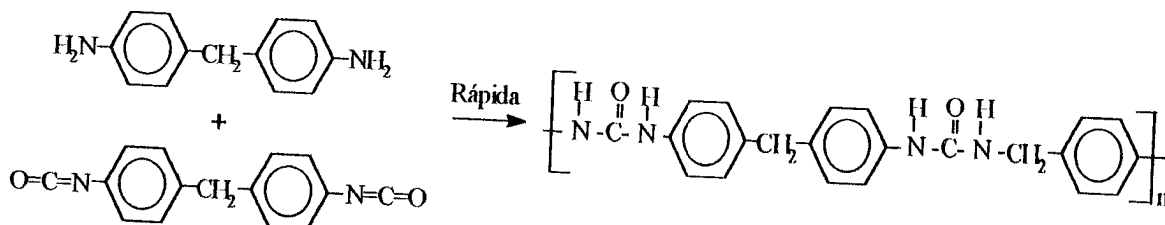
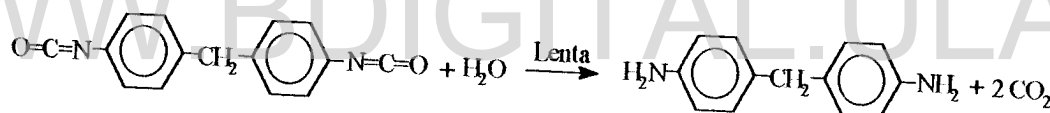
(Ecuación 2.5)



Reacción con los grupos hidroxilos de la madera

y una reacción más lenta entre los grupos -OH del agua absorbida y los grupos isocianato que rinde poliureas. Estos procesos pueden expresarse mediante las ecuaciones químicas siguientes:

(Ecuación 2.6)



Formación de poliurea

Es posible estudiar estas reacciones⁽¹⁾ cuando se realizan pruebas con componentes químicos aislados de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina). Cuando se calienta el MDI con uno de los componentes de la madera, a 0% de contenido de humedad, tiene lugar el proceso químico cuando se produce un desprendimiento o absorción de calor. Es importante resaltar el hecho de que cuando las pruebas se realizan con estructuras de celulosa y hemicelulosa la reacción ocurre en la celulosa amorfa, aunque en la celulosa cristalina también existen sitios reactivos disponibles, pero éstos son difíciles de penetrar por el MDI.

Licencia Creative Commons:

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

Como resultado de la capacidad de unirse químicamente, el MDI no es propenso a presentar problemas de precurado. Aún cuando el adhesivo comienza a reaccionar con la madera durante el contacto inicial en el prensado, el enlace químico que se forma permite la compactación de las partículas de madera. A diferencia de la adherencia mecánica, la uniones químicas permanecen intactas mientras los elementos de la lignina en la madera se funden, fluyen y endurecen. Esta elasticidad puede disminuir enormemente la necesidad de lijar las superficies de algunos tableros de MDF y de partículas⁽²⁾.

La reacción estequiométrica entre el agua y el MDI es de 1:16, es decir una parte de agua puede curar 16 partes de adhesivo. Además, se puede emplear un curado en frío y el tiempo de prensado (en frío) es de aproximadamente 20 minutos, mientras que el prensado en caliente para TMD, TEO y TP tarda 2 minutos⁽¹⁾.

Existe una diferencia significativa en el proceso de adhesión a la madera de los adhesivos a base de isocianatos cuando se comparan con las resinas convencionales FF o UF. Las resinas FF o UF penetran a través de la superficie de la madera, allí se endurecen y se unen mecánicamente (aunque se ha postulado que ocurren reacciones químicas cuando se emplea la resina FF). En el caso del MDI se considera que ocurren tanto la adhesión mecánica como la química. Ello se ha explicado, como una consecuencia del pequeño tamaño molecular del MDI, por lo que posee un rápido poder de difusión, siendo esta la propiedad que promueve la adhesión, ya que permite que el adhesivo penetre en mayor proporción al sustrato resultando un encolado más efectivo con un mejor acabado del producto final⁽²⁾.

En la Figura 2.2 se representa la diferencia de la interfase que se forma entre el adhesivo MDI y la madera respecto a la interfase fenol formaldehído- madera.

Licencia Creative Commons:

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

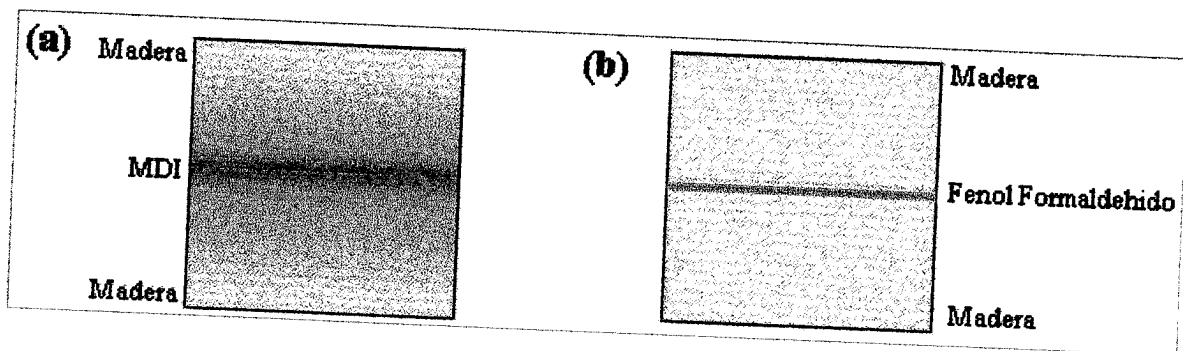


Fig. 2.2. Interfases (a) MDI- Madera, (b) fenol formaldehído- Madera.

Otras características de la adhesión con MDI es que éste no es sensible a las variaciones en la composición química de las diferentes especies maderables, lo cual no ocurre con las resinas convencionales, también el MDI forma un buen enlace químico con los componentes de la madera, aun ante la presencia de sustancias extractivas y aceites contenidos en ésta. Sin embargo, la adhesión mecánica puede ser obstruido por los aceites o los extractivos que cubren o llenan las superficies rugosas o ásperas de la madera. Además, el enlace MDI-madera no se ve afectado por las variaciones estacionales, la geometría de las partículas ni por las características físicas de las superficies, como en el caso de los adhesivos convencionales. La baja calidad de las astillas, hojuelas o fibras puede ser tolerada de mejor forma. También debe resaltarse la capacidad del MDI para unir otros materiales lignocelulósicos con altos contenidos de sílice, como son los restos de cultivos de maíz y sorgo, bagazo de caña y otros materiales agrícolas que poseen una superficie química diferente a la madera. Esta cualidad permitiría el uso potencial de estos materiales para convertirlos en paneles para la construcción. En el caso de las resinas UF, FF y MF se han presentado problemas de adherencia cuando se ha intentado encolar a estos materiales. ⁽²²⁻²⁷⁾

2.1.4. Tasa de aplicación.

Cuando se emplean las resinas tradicionales de UF, FF y MF para la fabricación de tableros de fibra de mediana densidad (MDF), tableros de partículas (PB) y tableros de estratos orientados (OSB) se obtiene una unión comercialmente aceptable con tasas de aplicación comprendidas entre un 6 a 12 por ciento⁽¹⁾. Mientras que con el MDI, que es un adhesivo de

Licencia Creative Commons:

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

alto peso en relación con el peso de la madera seca, para el mismo propósito se emplean proporciones de 3 a 5 por ciento. Para su aplicación, el adhesivo se rocía sobre las partículas en forma de pequeñas gotas o se distribuye como polvo en los elementos de la madera. Durante el prensado en caliente las gotas o las partículas de polvo se funden, distribuyéndose sobre las superficies adyacentes, formándose una especie de emparedado.

La tasa de aplicación está fuertemente influenciada por la combinación del área de la superficie interna de los elementos constituyentes a ser unidos para formar el compuesto o elemento de madera. Mientras más delgadas o finas sean las partículas que forman los tableros o las hojuelas de los OSB o las fibras, mayor es el área de superficie interna y mayor será la cantidad de adhesivo que se necesitará aplicar para obtener un compuesto con la resistencia adecuada⁽¹⁾.

2.2. Naturaleza química de la Madera.

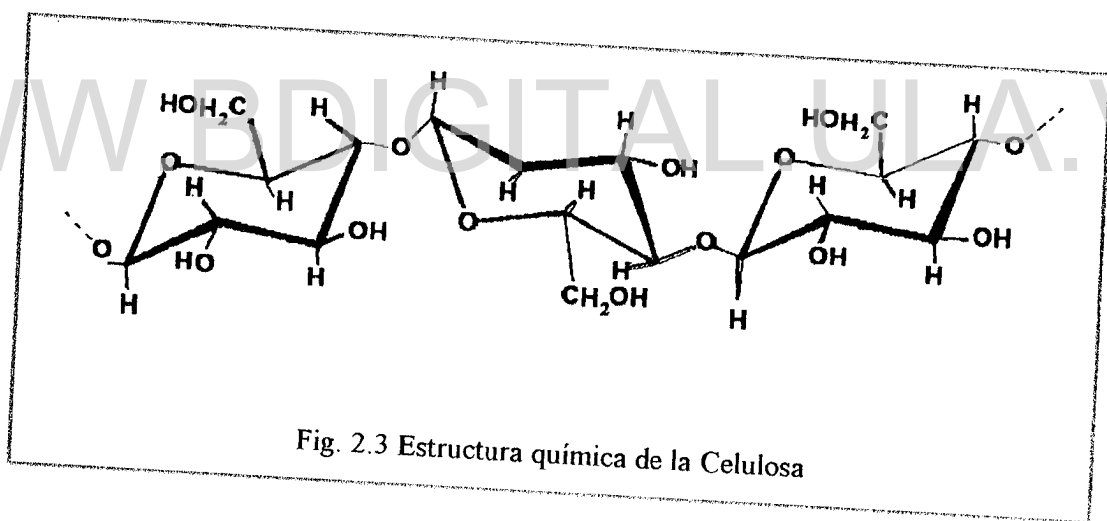
La madera es un material biológico, producto del proceso de la división celular del cambium vascular de las plantas superiores, el cual genera xilema (madera) hacia adentro y floema (corteza) hacia fuera⁽²⁸⁻³⁰⁾. La composición química elemental de la madera, como la de todo material orgánico está conformada por carbono, oxígeno, hidrógeno, y pequeñas cantidades de nitrógeno; la combinación de todos estos elementos conlleva a la formación de los principales componentes estructurales de las fibras de la madera. Los componentes principales son: Celulosa, es principal constituyente de la pared celular de la fibras, cumple funciones de soporte y está compuesta por moléculas de glucosa con elevado grado de polimerización. Hemicelulosa, que forma la matriz y la cual está constituida por glucomananos en coníferas y xilanos en latifoliadas. El tercer componente en importancia es la lignina, que es un polímero complejo de naturaleza fenólica, cuya estructura química y reactividad química no está completamente definida⁽³¹⁻³²⁾.

Adicionalmente, el duramen de casi todas las especies contiene compuestos orgánicos de bajo peso molecular, denominados extractivos tales como: taninos, sustancias colorantes,

aceites esenciales, grasas, resinas, ceras, gomas y almidón, comúnmente localizados tanto en el lumen como en las paredes celulares⁽³¹⁻³²⁾.

2.2.1. Celulosa.

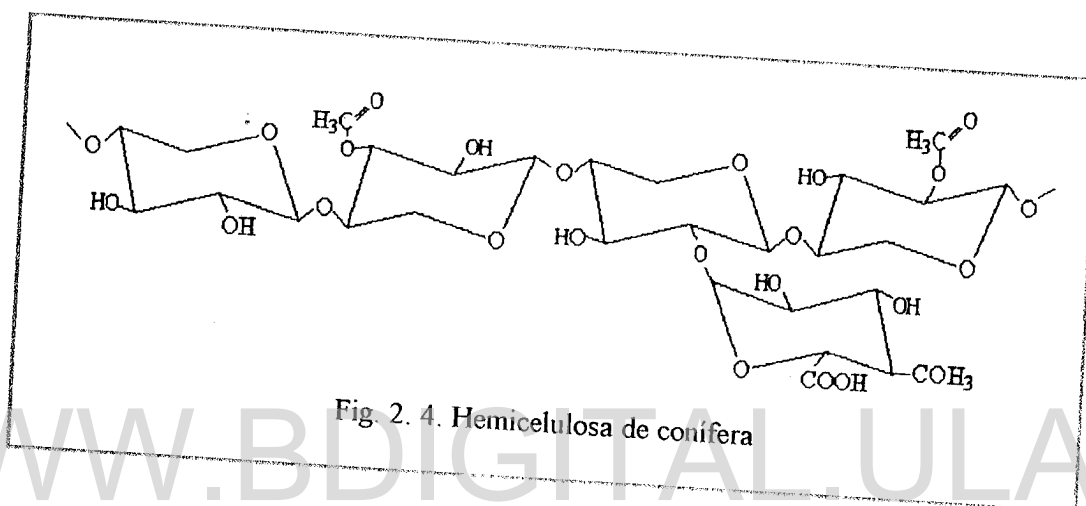
La celulosa es el componente estructural de mayor interés en las paredes celulares de las plantas, forma un esqueleto el cual está rodeado por otras sustancias (hemicelulosas) funcionando como una matriz junto con los componentes de la lignina. Este componente es quizás el más importante, constituyendo poco menos de la mitad del peso en maderas latifoliadas y en coníferas varía entre 40 y 44%. Está compuesta de unidades de anhidro -D-glucopiranososa ($C_6H_{10}O_5$)_n, unidas a través de enlaces β -1-4, como se indica en la figura 2.3. El grado de polimerización puede llegar hasta 30.000, siendo usualmente de 10.000^(30,12).



2.2.2. Hemicelulosas.

Originalmente se pensó que las hemicelulosas eran intermediarios en la biosíntesis de la celulosa. Sin embargo, hoy se conoce que las hemicelulosas pertenecen a un grupo de polisacáridos heterogéneos, los cuales son formados a través de rutas biosintéticas diferentes a la de la celulosa; la mayoría de las hemicelulosas actúan como material de soporte en las

paredes celulares⁽³⁰⁾. Son polímeros de bajo peso molecular, ramificados o rectos, compuestos principalmente de hexosas, pentosas o sub-unidades de ácido urónico. Generalmente se encuentran en cantidades variables en las maderas de coníferas entre un 25 a 30 por ciento, son del tipo glucomananas, arabinoglucuronoxilanas, arabinonogalactanas, galactoglucomananas, y en las maderas latifoliadas se encuentra en proporciones entre un 25 a 40% y son del tipo glucuronoxilanas y glucomanmanas⁽³³⁾. En la figura 2.4 se ilustra la estructura química de una hemicelulosa de conífera.



Licencia Creative Commons:

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

2.2.3. Lignina.

Es un compuesto de carácter aromático, formado por unidades de fenil propano, unidas entre sí por enlaces C-O-C, como se indica en la figura 2.5. Representa una cuarta parte del peso de la madera entre un 17 y 33 por ciento, su contenido es mayor en coníferas (25-35%) que en plantas de latifoliadas (18-35%)⁽³⁴⁾. La unidad básica estructural de la lignina puede ser sustituida en dos o tres posiciones. La adición de un grupo metoxilo al anillo fenólico resulta en una unidad guayacil, mientras que la adición de dos grupos metoxilos resulta en una unidad sirigil⁽²⁸⁾. Por lo general, la composición de la lignina es diferente para coníferas y latifoliadas, presentándose en las coníferas lignina tipo guayacil y en las latifoliadas lignina de los tipos sirigil y guayacil⁽³⁵⁾.

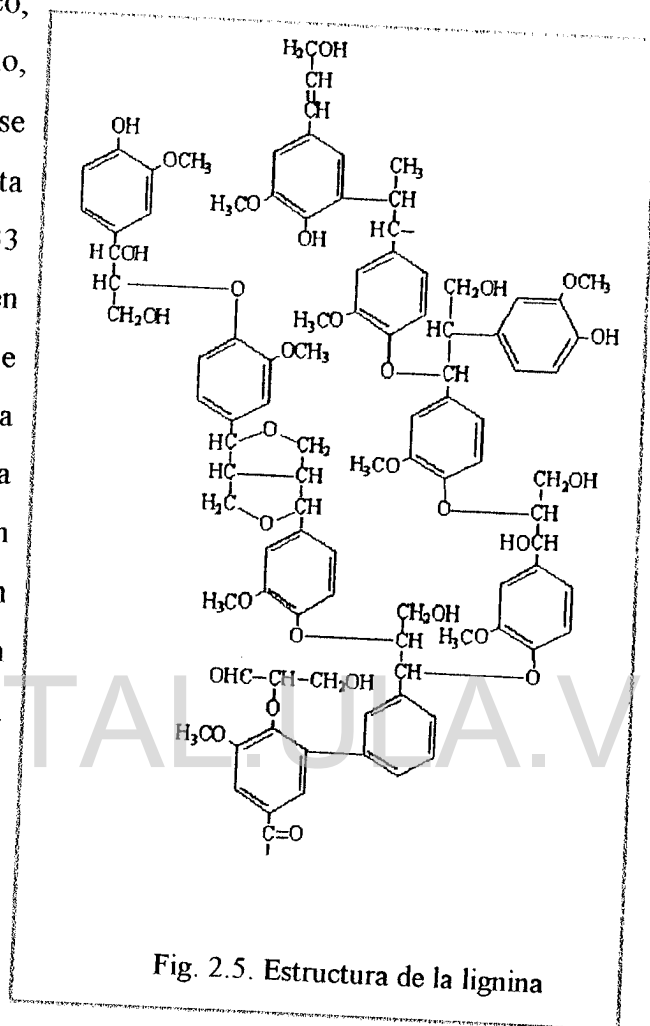


Fig. 2.5. Estructura de la lignina

2.2.4. Extractivos.

Además de los componentes de la pared celular, hay numerosos compuestos que son denominados materiales extractivos de la madera. Aunque estos componentes contribuyen solamente con un bajo porcentaje en el peso de la madera, ellos pueden tener una gran influencia en las propiedades, la calidad y el procesamiento de la misma. A diferencia de los principales constituyentes de la madera, los materiales extractivos no son componentes estructurales y pueden ser de origen orgánico e inorgánico. Los compuestos orgánicos

Licencia Creative Commons:

contribuyen con las propiedades de la madera tales como; olor, color, sabor, resistencia a la pudrición, densidad, higroscopicidad y combustibilidad. Los extractos incluyen taninos y otros polifenoles, sustancias colorantes, aceites esenciales, grasas, resinas, ceras, gomas y almidón. Se denominan extractos debido a que pueden ser removidos de la madera mediante extracción con solventes como agua, alcohol, acetona, benceno y éter⁽³⁵⁻³⁷⁾.

2.2.5. Cenizas.

Algunos componentes, como ciertos iones metálicos, son también esenciales para el árbol. Las cenizas se originan principalmente a partir de una variedad de sales depositadas en las paredes celulares y lúmenes. Estos depósitos pueden estar constituidos por carbonatos, silicatos, oxalatos y fosfatos. Los cambios climáticos, la edad del árbol y la época de corte influyen considerablemente tanto en la cantidad como en la composición de las cenizas depositadas en las paredes celulares y lúmenes, estos depósitos pueden estar constituidos por carbonatos, silicatos, oxalatos y fosfatos^(30,31).

2.3. Características generales de las sales Cupro-Cromo-Arsenicales.

Entre los procedimientos ideados para prolongar la durabilidad de la madera empleada en la construcción y la cual está sometida al deterioro progresivo por efecto de los agentes xilófagos, se destacan sobre todo, los tratamientos químicos a base de preservantes hidrosolubles tóxicos a estos organismos^(31,38). La finalidad del tratamiento preservante es aumentar la vida útil del material en servicio, disminuyendo el costo final del producto, evitando así las frecuentes substituciones de piezas en las construcciones. A medida que se ha ido reconociendo la eficiencia del tratamiento preservante, la madera tratada se ha considerado como un material permanente en la construcción, compitiendo con el acero y el hormigón, especialmente desde que el uso de estos materiales durante tiempo prolongado ha revelado ciertas deficiencias, además de los gastos ocasionados para su conservación.

Licencia Creative Commons:

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

Los preservantes hidrosolubles consisten de sales en solución seleccionadas debido a la presencia de iones activos con efectos diferentes, como por ejemplo: el cobre como fungicida, el arsénico como insecticida y el cromo como el agente fijador, el cual a través de su reacción con la madera permite que el preservante se fije en ella⁽³⁸⁻⁴¹⁾. En las formulaciones, el solvente inactivo agua es de especial importancia debido a que contribuye a la solubilidad del preservante, determina la habilidad del preservante para obtener la adecuada distribución de los componentes tóxicos, en términos de la penetración y retención necesaria, y ayuda a la fijación.

El tratamiento a presión con sales CCA es permanente y se ha testificado la longevidad de la madera tratada con este preservante en estructuras en contacto con el suelo y sometida a condiciones adversas^(31, 38, 40, 44). Las sales CCA son aceptadas como uno de los tratamientos preservantes más efectivos para la protección de la madera contra insectos, hongos y perforadores marinos⁽⁴¹⁻⁴³⁾. Se considera que sus propiedades son superiores a la creosota. Las CCA se emplean con frecuencia en el tratamiento de madera que será empleada para postes, puentes, vigas, estantillos, columnas, durmientes, entre otros. Una de las características más importante del preservante CCA es su habilidad para fijarse en la estructura fibrosa de la madera, además de su resistencia a lixiviarse⁽⁵⁸⁻⁶⁰⁾. Una vez introducidas en la madera las sales CCA se tornan virtualmente insolubles, debido a que se forman complejos metálicos entre la madera tratada y el preservante⁽⁴⁵⁻⁵⁷⁾. Pizzi⁽⁵²⁾ ha señalado que el cromo y el cobre se unen a la madera a través del anillo aromático de la lignina formando cromatos de cobre-lignina y arsenatos de cromo-lignina. Ostmeyer⁽⁵³⁾ ha propuesto que el cromo reacciona con los anillos aromáticos de la lignina originando enlaces de ésteres de cromato-lignina. En la figura 2.6 se ilustra la estructura sugerida. Sin embargo, se ha reportado que la fijación de los componentes del preservante no se realiza en su totalidad, puesto que aproximadamente un 40% del cromo y el cobre quedan adsorbidos débilmente sobre la celulosa y la lignina⁽⁴⁸⁻⁵⁴⁾. Por otra parte es importante mencionar que las sales CCA pueden combinarse con compuestos químicos retardantes del fuego, mejorando así las propiedades y resistencia de los elementos tratados.

Licencia Creative Commons:

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

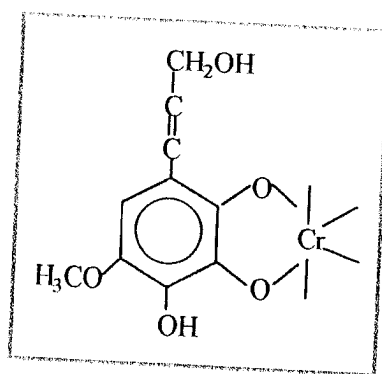


Fig. 2.6. Estructura de los esteres de cromato -lignina

2.4. Influencia de las sales Cupro-Cromo-Arsenicales sobre el encolado de la madera preservada.

La unión del sistema adhesivo-madera depende de muchos factores: especie, humedad y propiedades físico mecánicas de la madera, exposición al medio ambiente, propiedades del adhesivo, condiciones bajo las cuales la línea de cola ha sido formada, incluyendo también los cambios causados por el tratamiento con sales CCA⁽⁵⁵⁾. A inicios de 1954, Vick y Dahlgren⁽⁵⁶⁻⁶⁷⁾ encontraron que los preservantes que contienen cromo interfieren seriamente con la adhesión de muchos adhesivos comerciales de prensado frío y caliente. Desde esa época se han realizado numerosas investigaciones acerca de los preservantes y adhesivos compatibles, se ha estudiado sobre técnicas especiales para mejorar la adhesión, fórmulas adhesivas mejoradas y en la identificación de las causas que ocasionan una adhesión deficiente⁽⁵⁸⁻⁶⁶⁾. La madera tratada con CCA no ha sido utilizada para fabricar elementos de uso estructural, debido a que los preservantes en la madera interfieren con la adhesión y también porque la unión en los productos tratados, después de ser encolados, se degrada torciéndose, sufriendo la formación de grietas y deslaminaciones⁽⁵⁶⁻⁶⁷⁾.

Cuando la madera se preserva con sales CCA las superficies de los lúmenes se cubren totalmente de depósitos semiesféricos de mezclas de los componentes del preservante, generalmente estos depósitos metálicos son muy permeables de tal forma que bloquean físicamente las oportunidades para que actúen las fuerzas moleculares de atracción entre la madera (normalmente polar) y el adhesivo⁽⁵⁶⁻⁵⁷⁾. No obstante, los ensayos realizados con

madera preservada con CCA y fenol formaldehído han mostrado que todos los iones de la sal aceleran el curado estando en forma de solución, lo que no se observa una vez que el preservante se ha fijado químicamente en la madera⁽⁶³⁾. También se ha encontrado que a pesar de la presencia de depósitos metálicos insolubles bloqueando el contacto a nivel molecular entre la madera y el adhesivo, la adherencia mecánica ocasionada por la profunda penetración del adhesivo fenólico, produce enlaces resistentes a la deslaminación en maderas tratadas con CCA. Este adhesivo fenólico para madera forma un anclaje mecánico muy durable en ella, debido a que penetra rápidamente su estructura y cura como un material termoestable que es altamente resistente al agua y al calor. Como resultado de ello, el preservante CCA fijado en la madera no tiene ningún efecto en el curado del adhesivo fenólico empleado para el encolado de la misma⁽⁶⁷⁾. Asimismo, otros estudios han mostrado que la solución ácida de CCA en contacto con la madera incrementa el nivel de pH instantáneamente. Además, se producen reacciones de precipitación y fijación como resultado de las reacciones de intercambio de iones y adsorción que ocurren entre los iones metálicos y la madera^(57,68).

Las resinas fenólicas son altamente polares y pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales polares de los constituyentes lignocelulósicos en las paredes celulares de la madera. Sin embargo, en vista de la fijación de compuestos metálicos insolubles de la CCA en las paredes celulares de las fibras, traqueídas y vasos, los grupos funcionales que pueden estar disponibles para las uniones de hidrógeno o covalentes en la madera no tratada, simplemente no están disponibles en la madera tratada, porque estos sitios son físicamente bloqueados^(43,61-63). Así, la única oportunidad remanente para que se produzcan las uniones efectivas es a través del anclaje mecánico del adhesivo dentro de la madera.

Las evaluaciones de la humectabilidad⁽⁵⁵⁾ del adhesivo Resorcinol Formaldehído (RF) y de la durabilidad de su enlace sobre maderas preservadas con sales CCA demostraron que el tratamiento con estas sales resulta en un mejoramiento de la humectabilidad del Resorcinol Formaldehído, lo cual se vio reflejado en el ángulo de contacto más bajo del RF en pino tratado con CCA, más que en el no tratado. Esto fue explicado, cuando al examinar la

Licencia Creative Commons:

madera tratada con CCA bajo el microscopio se observó que estaba cubierta con pequeños depósitos de óxidos metálicos, de tal forma que la superficie era muy áspera microscópicamente; esta rugosidad aunada a la afinidad polar de los óxidos con la resina RF podrían ser las causas del aumento de humectabilidad del adhesivo. Además, se han encontrado evidencias de que existe una diferencia significativa en la resistencia a la ruptura entre la madera de pino preservada con CCA y la no preservada, siendo la resistencia a la ruptura mayor para el pino no tratado. Debido a que la mayoría de las fracturas ocurrieron en la madera cerca de la línea de cola, la pérdida en la fuerza de resistencia para la madera tratada puede atribuirse al efecto del tratamiento preservante, posiblemente por una hidrólisis parcial de la celulosa ocasionada por la solución fuertemente ácida, lo cual es bien conocido reduce las propiedades físico mecánicas de la madera⁽⁵³⁾. Se ha determinado que no existen diferencias significativas en los ensayos de resistencia en el envejecimiento acelerado, para las maderas preservadas y no preservadas; aparentemente los ciclos de envejecimiento no redujeron en gran magnitud las propiedades del enlace en el pino preservado⁽⁶¹⁻⁶³⁾. Estos resultados indican que la madera puede ser debilitada por el tratamiento con CCA, sin embargo esto no elimina totalmente las propiedades de unión de la madera, si se emplea un adhesivo apropiado y la tecnología de unión adecuada. Estas afirmaciones coinciden con los resultados obtenidos en otras investigaciones realizadas empleando fenol resorcinol y fenol formaldehído respectivamente, donde se determinó que no existen diferencias significativas en la resistencia y durabilidad del enlace entre maderas tratadas con CCA y no tratadas^(64,72).

Los adhesivos a base de isocianatos han sido utilizados ampliamente en las industrias manufactureras de tableros aglomerados y contraenchapados de madera, por lo que la mayoría de las investigaciones realizadas acerca de estos adhesivos se han basado en el estudio de las propiedades adhesivas y del comportamiento físico y mecánico de los productos elaborados con ellos^(20,28,29,32-40,44,55,56). Sin embargo, todavía quedan muchos aspectos de su comportamiento por analizar, como es el caso de su utilización en el encolado de maderas que han sido sometidas a tratamientos de preservación.

Licencia Creative Commons:

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

Hasta nuestro conocimiento, no hay experiencias previas que describan el efecto de las sales cupro-cromo-arsenicales (CCA) sobre las propiedades del adhesivo MDI.

2.5. Métodos y Técnicas analíticas.

2.5.1. Métodos de Preservación.

La preservación consiste básicamente en incorporar a la madera las sustancias químicas adecuadas para controlar el ataque de los agentes biológicos destructores, prolongando de esta manera la duración del material. Desde la aparición de la preservación se han ido desarrollando diferentes formas y/o métodos para impregnar la madera y protegerla contra todos los agentes que la degradan. En la actualidad, el progreso de estas técnicas ha permitido modificar procesos antiguos para hacerlos más eficaces, dependiendo del tipo de madera, el uso que se le vaya a dar, el preservante a utilizar y el método de aplicación. El método o procedimiento de aplicación del preservante tiene gran influencia en el resultado del tratamiento^(38,44).

Al establecer una clasificación de los métodos para preservar la madera, éstos se agrupan en dos categorías básicas: métodos profilácticos y métodos de preservación. Los métodos profilácticos conservan la calidad de la madera sólo por un tiempo relativamente corto (más o menos de 3 meses) antes de ser procesada. Los métodos de preservación protegen la madera a largo plazo y se dividen en los procesos siguientes: Procesos sin presión, procesos a presión y vacío y procesos especiales^(38,44).

Indudablemente, los métodos de preservación sin presión son los más simples para tratar la madera, siendo también sencillos los equipos que se utilizan ya que son únicamente a presión atmosférica (baños de inmersión y/o aspersión, aplicación con rodillos, brochas). En cambio, los métodos a presión y a vacío son más complejos y se requiere de autoclaves para inyectar el preservante en la madera con ayuda de una presión alta de 8 a 14 kg/cm². Por último, el

Licencia Creative Commons:

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

tercer grupo mencionado corresponde a los métodos para tratar madera bajo la acción de ligeras presiones, pero sin el uso de autoclaves^(38,44).

Las condiciones de uso de la madera determinan la cantidad de sustancia preservante que se debe inyectar. Las maderas más expuestas al deterioro son aquellas que prestan servicio a la intemperie, en contacto con el suelo, con el agua o colocadas en ambientes saturados de humedad y a temperaturas elevadas. En tales casos, éstas deben ser bien protegidas con cantidades suficiente de preservante y penetración profunda, lo cual se obtiene mediante el uso de métodos a vacío y presión. Este tipo de proceso permite regular las condiciones del tratamiento, de tal forma que es posible variar la penetración y retención del preservante para satisfacer las exigencias de utilización de la madera. Dentro de las variantes que ofrecen los tratamientos con presión en autoclave, se destacan los procedimientos de Bethel, Rueping y Lowry^(38,44).

En este trabajo se empleo el método de preservación Lowry^(38, 44), el cual es utilizado cuando se requieren penetraciones profundas de la solución preservante. Las fases del tratamiento son: (1) introducción de la madera dentro del cilindro de impregnación, (2) llenado del cilindro con el preservante por simple gravedad, debido a que el tanque de alimentación se encuentra ubicado sobre el cilindro de impregnación, (3) aplicación de la presión, que depende de las variables indicadas en los procesos anteriores, (4) retorno a la presión atmosférica, (5) vaciado del preservante y (6) aplicación de un vacío final.

El equipo básico utilizado para la impregnación de la madera está constituido por los siguientes elementos: autoclave (1), rieles para el carro transportador (2), tanque de mezcla (3), tanque de almacenamiento (4), bomba de vacío (5) y bomba de presión (6). En el diagrama (Fig. 2.7) se ilustran los componentes del equipo principal para la preservación con el proceso de vacío y presión.

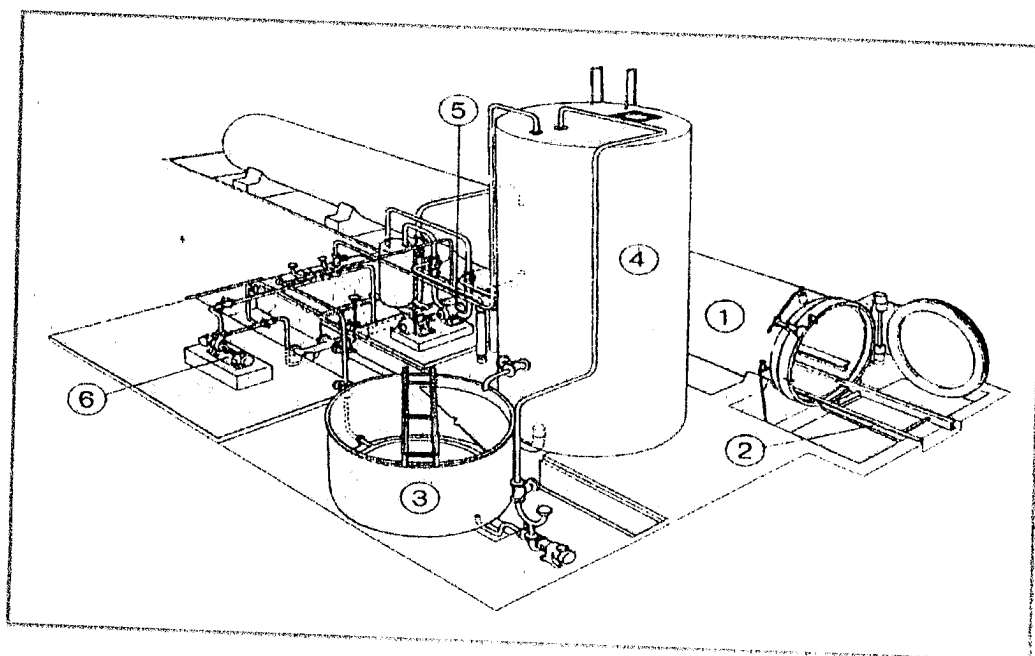


Fig. 2.7. Componentes de un equipo de preservación

2.5.2. Método de espectroscopía infrarroja (IRTF).

La espectroscopía de absorción es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de ondas mediante un detector. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas son no destructivas, de tal forma que se pueden examinar diferentes tipos de espectros sin pérdida de la muestra. La espectroscopía infrarroja (IR) observa las vibraciones de enlaces y proporciona evidencia de los grupos funcionales presentes en un compuesto. En la espectroscopía infrarroja, se emplea frecuentemente el modo de transmisión, aunque también se puede trabajar mediante distintas técnicas de reflexión y además se pueden realizar medidas cuantitativas. Actualmente, se cuenta con instrumentos equipados para hacer espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (IRTF) ^(73,75).

Licencia Creative Commons:

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

La técnica de espectroscopía infrarroja (IR) es usada extensamente para la caracterización y elucidación de diversos aspectos de la estructura de los polímeros, entre ellos: el análisis químico de los grupos internos y/o grupos terminales de la cadena y estructura de cadena (ramificaciones, tacticidad, distribución de las secuencias de los monómeros en la cadena. Entre los aspectos físicos pueden ser estudiados la orientación de la cadena, espesor de los cristales, miscibilidad de los polímeros, conformación o dinámica de la cadena.

En un polímero, el espectro IR es esencialmente independiente de la masa molecular y el número de picos de absorción permanecen constantes. Los grupos polares de la cadena suelen presentar bandas de absorción fuerte ^(73,75).

Para realizar el análisis, las muestras se pueden preparar bajo la forma de pastillas o películas, empleando de 2 a 5mg del material. Para obtener pastillas, la muestra se macera con una determinada cantidad de bromuro de potasio (KBr) seco. Luego se agrega una pequeña cantidad de la mezcla en la cavidad del yunque (anvil) y se somete a presión en una prensa hidráulica para obtener una pastilla transparente. Las películas, con espesor entre 1 a 10 μm , se preparan disolviendo la muestra en un solvente que sea transparente a la radiación IR (CCl_4 , CHCl_3), y posteriormente la solución se aplica sobre un soporte, como por ejemplo, una celda de cloruro de sodio (NaCl), de tal forma que al evaporarse el solvente quede sobre ésta una delgada película de polímero ^(73,75).

2.5.3. Métodos de Análisis Térmico.

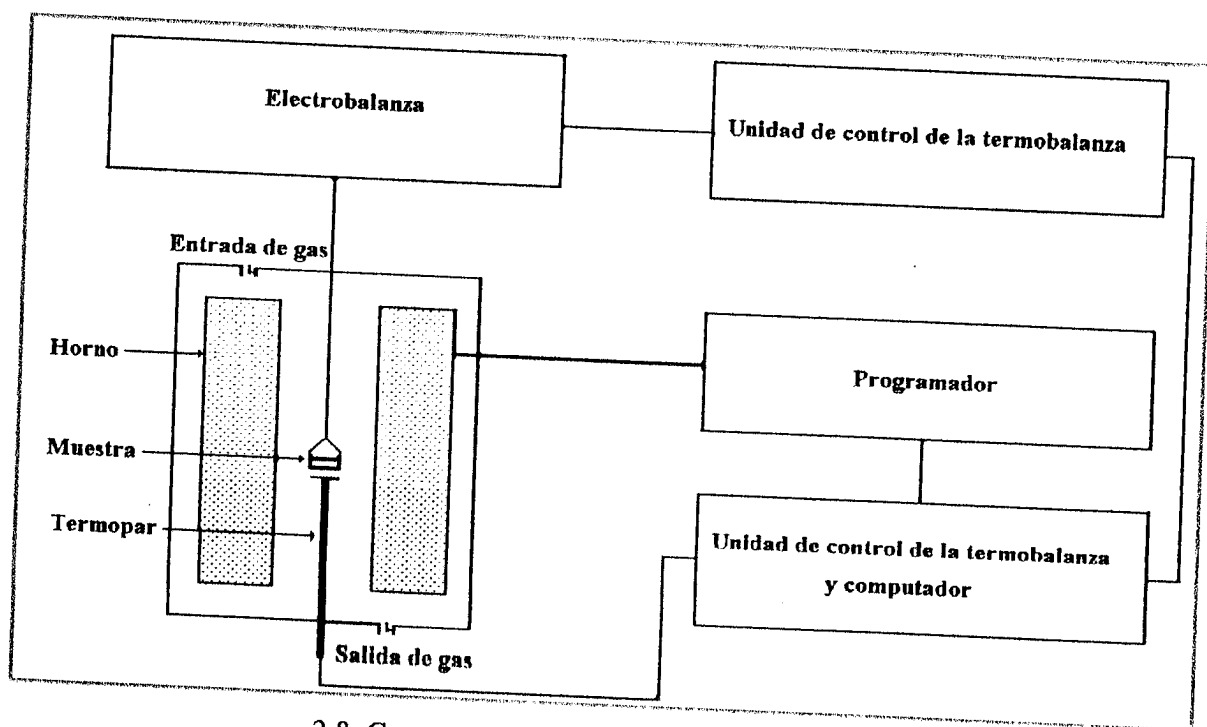
El análisis térmico comprende a un grupo de métodos analíticos por el cual una propiedad física de una sustancia es medida como una función de la temperatura o tiempo, cuando la sustancia se somete a un régimen de temperatura controlada en una atmósfera específica. El programa de temperatura a emplear puede incluir calentamiento y/o enfriamiento o mantenerse constante la temperatura de la muestra, o cualquiera de estas secuencias. Las técnicas empleadas en la presente investigación se describen a continuación ^(76,77).

Licencia Creative Commons:

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

2.5.3.1. Termogravimetría.

La termogravimetría es una técnica en la cual se mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo, bajo un régimen de temperatura programada en un ambiente inerte o reactivo. Los efectos del calor sobre las muestras dependen de la naturaleza del material. El estudio por termogravimetría incluye: Identificación de los materiales, estabilidad térmica de las muestras, determinación de la humedad y residuos, degradación térmica de las muestras, cinética y mecanismos de degradación de polímeros (temperatura y etapas de degradación), aditivos y residuos presentes. Las curvas termogravimétricas (TG) obtenidas proporcionan las etapas de pérdida de peso y el porcentaje de residuo obtenido. El aparato empleado se denomina termobalanza. El equipo también realiza un cálculo diferencial de la curva TG, la cual proporciona la velocidad de pérdida de masa (dp/dt) y la temperatura máxima de volatilización de las diferentes etapas del proceso de descomposición, que experimenta la muestra en función de la temperatura de calentamiento ($T^{\circ}\text{C}$) durante el tratamiento térmico. En la Fig. 2.8 se representa un diagrama esquemático de un sistema termogravimétrico^(76,78,-82).



2.8. Componentes del sistema de termogravimetría

Licencia Creative Commons:

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

2.5.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) es una técnica que se basa en los cambios de energía térmica (ΔH) que sufre una muestra al someterse a un calentamiento o enfriamiento programado como una función del tiempo o la temperatura, con respecto a un material inerte que se emplea como referencia. En la práctica, el calor es suministrado a la muestra y a la sustancia de referencia, contenidas en sus respectivos porta muestras, bajo una atmósfera específica. Las medidas de $(\Delta Q)/dt$ representan la diferencia de energía entre la muestra y la referencia como una función de la temperatura. Como la técnica de DSC mide los cambios de energía térmica (ΔH) que están ocurriendo en la muestra, es posible detectar los cambios físicos o químicos que van acompañados por un cambio térmico. La forma y tamaño de la curva de DSC está determinada por el ambiente que rodea al material polímero y la referencia, de la naturaleza del material y del mecanismo que controla la reacción. A partir del termograma se obtiene información acerca de la naturaleza de la reacción (endotérmica o exotérmica), cantidad de calor absorbido o desprendido en la transición, temperatura a la cual tiene lugar la transición y velocidad de las transformaciones que ocurren en el material durante el calentamiento o enfriamiento. Las transformaciones en los polímeros pueden involucrar diversas transiciones físicas y químicas que pueden ser estudiadas por DSC, por ejemplo: temperatura de transición vítrea (T_g), cristalización, fusión. Cambios químicos como : Reacciones inter o intramoleculares, polimerización, curado, oxidación, etc^(77,79-82).

Para realizar el análisis se lleva a cabo el procedimiento siguiente: se pesan separadamente de 3 a 10 mg de la muestra y de la sustancia de referencia en una cápsula, que después de sellarlas, se colocan en las respectivas celdas del calorímetro (celda de la muestra y celda de referencia). Seguidamente se registra el termograma bajo el régimen de temperatura apropiado. Los elementos esenciales del equipo se muestran en la Fig. 2.9.

Licencia Creative Commons:

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

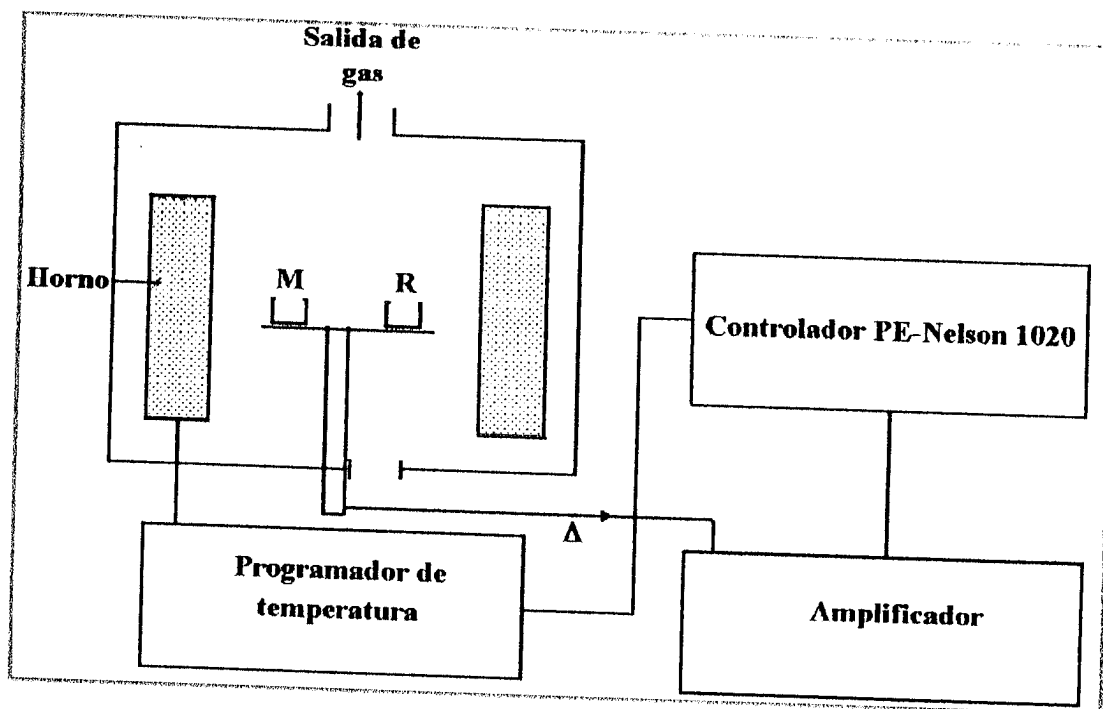


Fig. 2.9. Componentes de un calorímetro diferencial de barrido (DSC)

2.6. Aplicaciones de la espectroscopía infrarroja (IR), termogravimetría (ATG) calorimetría diferencial de barrido (CDB) en el análisis de muestras de madera.

2.6.1. Espectroscopía Infrarroja (IR).

Aún cuando la madera como material estructural ha sido utilizado por centurias, nuestro conocimiento de la estructura molecular de los componentes que la constituyen y de cómo interactúan en la matriz polimérica está lejos de completarse. En los últimos veinte años, se han llevado a cabo innumerables investigaciones acerca de este material orgánico, en donde la mayoría de los métodos tradicionales utilizados para estudiar la madera han requerido de su aislamiento químico o mecánico, produciendo generalmente la degradación del polímero natural⁽⁸³⁾.

Licencia Creative Commons:

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

Diferentes técnicas de espectroscopía infrarroja han sido utilizadas para estudiar la madera y varios de sus constituyentes. El desarrollo reciente de espectrométros por transformadas de Fourier (IRTF) han permitido que los estudios analíticos sean conducidos empleando madera sólida, de tal forma que los constituyentes pueden estudiarse sin que sufran modificaciones químicas. El uso de técnicas de espectroscopía IR convencionales para el análisis de muestras sólidas de madera presenta algunas limitaciones como son: opacidad de la muestra, dispersión de la luz y producción de una baja señal. Sin embargo, para disminuir estas restricciones del método se suele emplear madera finamente molida y mezclada con las sales de bromuro de potasio (KBr) o cloruro de potasio (KCl)^(83, 84).

Owen y Thomas⁽⁸³⁾ en 1989, emplearon la técnica de espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier (IRTF) para analizar madera de latifoliadas y coníferas y sus componentes como la holocelulosa y la lignina. Esta investigación reveló, que en general, tanto las maderas de coníferas como las latifoliadas muestran características espectrales muy diferentes en la región infrarroja. La diferencias básicas observadas fueron que las maderas de coníferas presentan una absorción del grupo carbonilo (C=O) a frecuencia más baja que las maderas latifoliadas, ubicada alrededor de 1739 cm^{-1} . Por otra parte, las maderas coníferas mostraron la señal del anillo aromático de la lignina por encima de 1509 cm^{-1} , mientras que en las maderas latifoliadas, la misma señal se encontraba por debajo 1504 cm^{-1} .

Kuo y colaboradores⁽⁸⁴⁾ utilizaron espectroscopía infrarroja fotoacústica por transformadas de Fourier (IRTF-F) para analizar muestras de madera atacadas por hongos de pudrición marrón (*Geophyllum trabeum*). Ellos determinaron que las intensidades de las bandas IR correspondientes a los carbohidratos, localizadas a 1730 , 1452 , 1320 y 895 cm^{-1} , disminuyeron con el incremento de la degradación de la madera. También observaron otros cambios espectrales relacionados con el ataque. Los picos atribuidos al anillo aromático de la lignina a 1595 , 1505 , 1460 y 835 cm^{-1} aumentaron como resultado de la degradación en la madera. Dichos autores también señalaron que esta técnica permitía obtener una alta calidad en los espectros de infrarrojo provenientes de muestras de madera sólida o en polvo.

Licencia Creative Commons:

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

De tal forma, que la técnica de (IRTF-F) podría tener importantes aplicaciones en la investigación de la madera como: el análisis de sustratos, caracterización completa de la superficie de la madera, elucidación de los mecanismos de activación superficial y estudiar la formación de enlaces de este material con los adhesivos.

Chen y colaboradores⁽⁸⁵⁾ realizaron investigaciones con la técnica de IRTF para estudiar muestras de madera mezclada con 1,6 -diisocianato de hexano. Ellos encontraron que el espectro IR de la madera sola mostró una señal débil a 1730 cm^{-1} , asociada con la vibración del grupo carbonilo; mientras que el espectro IR de la mezcla de madera-isocianato presentó una absorción fuerte a 1730 cm^{-1} que fue atribuida al doble enlace (C=O) carbonílico del grupo carbamato. Otras absorciones observadas en la madera modificada fueron la deformación N-H a 1550 cm^{-1} y la vibración a 1230 cm^{-1} que son características de la presencia del grupo carbamato. Los resultados obtenidos demostraron que el 1,6 diisocianato hexano se enlazaba químicamente a la estructura de la madera mediante la formación de nuevos enlaces tipo uretano (carbamato).

Rowell⁽⁸⁶⁾, a través de la técnica IRTF analizó, la modificación química del pino sureño mezclado con isocianato de metilo. Los espectros IR obtenidos de las muestras de madera no modificadas mostraron la vibración del estiramiento del enlace carbonilo en la región de 1730 cm^{-1} . Después de la modificación realizada con el isocianato de metilo la banda carbonilo fue mucho más fuerte, llegando a ser una de las más evidentes en el espectro. Este incremento de la señal del grupo carbonilo fue asociado con la formación del enlace uretano (R-C-O(C=O)-NH-R). También se evidenció el incremento de la intensidad de otros picos asociados a la presencia de una amina secundaria (-NH-R), como la banda de absorción a 1500 cm^{-1} , originada por la deformación de los enlaces NH de la amina secundaria; otro a 1270 cm^{-1} debido a la vibración de los enlaces C-N de las amina disustituida, y bandas a 770 y 780 cm^{-1} , que podrían originarse por la deformación de los enlaces NH de las aminas secundarias. La modificación en los espectros IR obtenidos fue la evidencia de que había tenido lugar la reacción química entre los grupos hidroxilos de la pared celular de la madera y el isocianato de metilo.

Licencia Creative Commons:

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

Steiner y colaboradores⁽²⁰⁾ utilizaron la espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier por reflectancia (IRTF-R) para estudiar las reacciones de la madera y la lignina de White Spruce (*Picea glauca*) con un adhesivo poliisocyanato (MDI). Los espectros IR obtenidos de las mezclas de madera-MDI presentaron nuevas bandas en comparación con los de madera sola. Los cambios espectrales observados en la región de 1800 a 1500 cm^{-1} podrían indicar las diferentes etapas de formación del enlace uretano del MDI con la madera, o la formación inicial de poliureas por parte del MDI con el agua presente en la madera. Esta investigación al igual que la de Chen⁽⁸⁵⁾ y Rowell⁽⁸⁹⁾ demostró que se produce una reacción entre los grupos isocianatos y la madera.

Ostmeyer⁽⁸⁷⁾ empleó espectroscopía infrarroja por reflectancia con transformadas de Fourier (IRTF-D) para examinar muestras de madera preservada con CCA. Los análisis demostraron que la madera tratada con sales CCA presenta una disminución de los picos de absorción de los grupos aromáticos ubicados en la región entre 1549-1483 cm^{-1} y de las señales de los enlaces carbonílicos a 1767-1690 cm^{-1} . Este resultado fue interpretado como la evidencia de la reacción química de los componentes del preservante con el anillo aromático de la lignina, para formar posiblemente compuestos de tipo ester -cromatos y a la oxidación de los grupos carbonilos presentes en los constituyentes de la madera.

Michell⁽⁸⁸⁾ utilizó IRTF para estudiar la reacción de la madera y de la lignina tratada con el trióxido de cromo (CrO_3). Por efecto del tratamiento, la región del espectro IR donde se evidenciaron los mayores cambios fue entre 1800 y 1200 cm^{-1} . Las muestras de madera tratadas con el trióxido de cromo mostraron grandes reducciones en la intensidad de la banda a 1506 cm^{-1} , atribuida a la absorción de la lignina. Los análisis realizados dieron como conclusión que el mencionado compuesto reaccionó con la madera el anillo aromático de la lignina.

Lebow y Morrell⁽⁸⁹⁾ analizaron, a través de la técnica IRTF, las interacciones de la madera con un preservante hidrosoluble a base de amoníaco-cobre-zinc y arsénico (ACZA), y determinaron que los grupos fenólicos en la madera suministran sitios de reacción para el

cobre. Una vez que la madera había sido tratada con ACZA, los espectros mostraron que las bandas a 1594 y 1427 cm^{-1} asociadas con la vibración del esqueleto aromático presentaron una disminución en la intensidad y en la amplitud. Estos resultados sugirieron que los grupos fenólicos tienen un papel importante en la absorción de los metales. Los ensayos realizados con los compuestos modelos de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina) demostraron que el cobre, en particular fue adsorbido por la lignina, lo cual sugirió que este compuesto reaccionaba preferiblemente con los grupos fenólicos presentes en la madera.

Zhang y Kamdem⁽⁹⁰⁾ emplearon IRTF para monitorear y determinar la alteración de la madera y sus componentes tratados con etanolamida de cobre (Cu-EA). Los espectros obtenidos de la madera tratada con Cu-EA mostraban una reducción importante sobre las bandas atribuidas a la vibración de los grupos carboxílicos a 1735 cm^{-1} y un incremento en la intensidad de los picos correspondientes al grupo carbonílico a 1595 cm^{-1} . Un comportamiento similar fue observado en los espectros obtenidos de la holocelulosa tratada con Cu-EA. Mientras que la lignina tratada con este mismo compuesto mostró una reducción de la banda aromática a 1710 cm^{-1} y un incremento en la intensidad de la banda del enlace carbonilo a 1595 cm^{-1} . Los picos a 1370 cm^{-1} y 1221 cm^{-1} fueron asignados a los grupos hidroxílicos fenólicos y presentaron una disminución en su intensidad después del tratamiento. Este estudio los llevó a la conclusión de que la hemicelulosa y la lignina juegan un papel significativo en el enlazamiento del cobre (Cu-EA), mientras que la celulosa parece tener muy poca actividad química para retener el cobre. Los grupos carboxílicos en la hemicelulosa, el hidroxilo fenólico y los grupos ésteres en la lignina son los sitios donde principalmente ocurre el enlace con el cobre.

2.6.2. Termogravimetría (ATG).

Los métodos térmicos también han sido aplicados para analizar la madera y sus componentes aislados. Williams y colaboradores⁽⁷⁸⁾ emplearon la técnica ATG para estudiar la degradación térmica de la madera y de muestras de celulosa, hemicelulosa y lignina. Los resultados obtenidos mostraron que la descomposición térmica de la madera se inicia

aproximadamente a los 280°C y continúan produciéndose mayores pérdidas de peso hasta los 450°C, temperatura a la cual se completa el proceso de descomposición. En la madera se presentan dos etapas principales de pérdida de peso. Una que ocurre a bajas temperaturas (~280 °C), relacionada con la descomposición de la hemicelulosa, y otra que se inicia a temperaturas superiores (~350 °C) atribuida a la descomposición de la celulosa. Para la lignina se encontró que la degradación se ubicaba en un amplio rango de temperaturas (~320 a 500 °C). Además también determinaron que los componentes aislados presentan temperaturas de descomposición inferiores a las obtenidas por las muestras de madera. El orden creciente en las temperaturas de descomposición encontrado fue el siguiente: hemicelulosa (~300 °C), celulosa (~390 °C) y lignina (~ 410°C). En las muestras de madera esta temperatura llegó a ser superior a los 450°C.

Asimismo, Beall⁽⁹¹⁾ analizó las características de la degradación térmica de diferentes tipos de ligninas y hemicelulosas. Los termogramas mostraron que las temperaturas máximas de volatilización fueron mayores para las ligninas (~ 380°C) que para las hemicelulosas (~ 264°C). También se pudo observar que las pérdidas de peso para la lignina estuvieron en alrededor de un 10 a 20%, mientras que para las hemicelulosas se encontraron en el orden de 30 a 50 %. Estas variaciones se atribuyeron a las diferencias químicas existentes entre ellas. La lignina está constituida por altos contenidos de carbohidratos y está considerada como un polímero de alto peso molecular. La hemicelulosa por el contrario es un polisacárido no celulósico ramificado y de estructura amorfa. Los resultados obtenidos permitieron determinar que las ligninas presentan una mayor resistencia a la degradación térmica que las hemicelulosas estudiadas, por lo tanto se pudo afirmar que las primeras son térmicamente más estables que las segundas.

En otro de sus trabajos de investigación, Beall y colaboradores⁽⁹²⁾ utilizaron el análisis termogravimétrico para estudiar la estabilidad térmica de una madera latifoliada (*Yellow birch*) que había sido atacada por hongos de pudrición blanca (*polyporus versicolor*) y marrón (*poria monticola*). La temperatura a la cual se inició el proceso de descomposición en las muestras de madera con pudrición blanca estuvo alrededor de 190-210°C, para las

maderas con pudrición marrón esta temperatura fue menor (170-195°C), mientras que para las muestras testigos fue superior a los 260°C. Estas diferencias fueron un indicativo de la disminución en la estabilidad térmica del material analizado, lo cual evidenció que las muestras atacadas por los hongos de pudrición mencionados presentaban un grado de estabilidad térmica menor que el encontrado en muestras de madera no atacadas. También se pudo determinar que las pérdidas de masa fueron levemente mayores en las muestras de madera con pudrición blanca (~60%) que las que presentaban pudrición marrón (~52%).

La termogravimetría ⁽⁹³⁾ ha sido utilizada para analizar el comportamiento térmico de muestras de corteza del pino loblolly, libre de extractivos y de algunos de sus componentes como: la lignina klason y la holocelulosa. Los análisis termogravimétricos mostraron las siguientes pérdidas de masa para cada uno de los componentes analizados: 2,6% lignina, 4,8% corteza libre de extractivos y 11,3% holocelulosa. También se pudo observar diferencias en los residuos obtenidos para cada muestra: 58% para la lignina, 38% para la corteza libre de extractivos y 19% para la holocelulosa. Los resultados TG muestran que la lignina es el componente que presenta mayor estabilidad térmica, seguida por el material libre de extractivos y finalmente la holocelulosa como el componente térmicamente más inestable.

De igual forma, Short y colaboradores⁽⁹⁴⁾ aplicaron la técnica de análisis termogravimétrico para estudiar las propiedades térmicas de las fibras de la corteza del Douglas-fir. Las fibras fueron analizadas en dos formas diferentes: refinadas y libres de extractivos. La temperatura a la cual se inició el proceso de descomposición fue menor en las muestras que contenían los extractivos, ubicándose alrededor de los 75°C; mientras que en las fibras libres de extractivos esta temperatura fue cercana a los 120°C. Además, las fibras libre de extractivos presentaron pérdidas de masa del 3,8%, mientras que en las refinadas la disminución del peso fue de alrededor del 6,2%. La investigación demostró que las fibras refinadas que contenían cierto porcentaje de extractivos presentaron una estabilidad térmica inferior a aquellas que se encontraban libres de estos compuestos.

Licencia Creative Commons:

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

Yalinkilic y colaboradores⁽⁹⁵⁾ investigaron por termogravimetría el efecto de los preservantes a base de boro sobre el comportamiento de combustión en tableros de madera mezclados con polímeros de estireno (S) y metacrilato de metilo (MM). Los resultados mostraron que en los tableros mezclados con (S) y (MM) y tratados a su vez con ácido bórico el proceso de descomposición se inició a temperaturas mayores (alrededor de los 200 °C) en comparación con las muestras de tableros elaborados con los mismos polímeros, en ausencia del preservante de boro, para las cuales el proceso se inicio aproximadamente a 60°C. También se pudo observar que el porcentaje de residuo fue mayor en los tableros que contenían estireno - ácido bórico (20%) y metilmetacrilato - ácido bórico (11%), que los residuos obtenidos para los tableros mezclados solamente con los polímeros de estireno y metacrilato de metilo para los cuales las pérdidas de masa fueron del 5,4 y 4,6% respectivamente. A partir de estas evidencias, los investigadores concluyeron que el boro juega un papel importante en la estabilidad térmica de los tableros, debido a que reduce la temperatura a la cual se inician las reacciones de descomposición del material.

Faibridge y Ross⁽⁹⁶⁾ estudiaron la descomposición térmica de muestras de madera y corteza del pino jack, empleando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (CDB) y termogravimetría (ATG). Las curvas de CDB de ambas muestras fueron similares, presentaron un pico endotérmico entre 60 y 230°C y uno exotérmico a temperaturas superiores, entre 250 y 360°C. En los análisis termogravimétricos, se observaron diferencias en las pérdidas de peso entre las muestras analizadas. La madera presentó un 85 por ciento de pérdida de masa, mientras que la corteza mostró una reducción del peso cercano al 73 por ciento. Esta discrepancia se atribuyó a la variaciones en la estructura anatómica presentes en los dos materiales analizados y a las diferencias en las cantidades de sus constituyentes químicos. La madera del pino jack posee aproximadamente un 27% de lignina y 70% de holoceulosa, mientras que la corteza contiene un 42% de lignina.

Hirata y colaboradores⁽⁹⁷⁾ emplearon el análisis ATG para determinar el efecto de las sales CCA sobre la pirólisis de la madera preservada. En las curvas TG de las muestras se observó que el proceso de descomposición ocurrió más rápidamente en la madera preservada que en

Licencia Creative Commons:

la madera no tratada. Por otra parte, la temperatura máxima de volatilización ($T_{max.}$) se incrementó a medida que aumentaba la concentración del preservante CCA en la madera. Cuando los termogramas se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento las temperaturas máximas de volatilización aumentaron en la siguiente relación : $0,5^{\circ}\text{C}$ - 310°C ; 1°C - 325°C ; $2,5^{\circ}\text{C}$ - 340°C ; 5°C - 350°C y 10°C - 450°C , velocidad de calentamiento vs. temperatura, repectivamente . Los resultados demostraron que las sales CCA modifican la química de la combustión, acelerando las etapa de iniciación y terminación del proceso de descomposición de la madera preservada.

2.6.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB).

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB) también ha sido aplicada en el campo de estudio de la madera. Burgois y colaboradores⁽⁹⁹⁾ estudiaron el comportamiento térmico del pino marítimo libre de extractivos. Los termogramas CDB obtenidos mostraron picos exotérmicos en la región de 200 a 410°C , que se asignaron a la reacciones que ocurren durante el proceso de pirólisis de la madera. Las muestras que se encontraban libres de extractivos mostraron picos endotérmicos a temperaturas desde 290 a 340°C y las muestras que contenían todos sus extractivos mostraron picos similares a temperaturas inferiores entre 215 - 260°C . De acuerdo a este resultado, los investigadores concluyeron que los extractivos actuaron como catalizadores del proceso de pirólisis de la madera, debido a que algunos de sus constituyentes, entre ellos los colorantes, resinas y taninos son más susceptibles al rompimiento de sus enlaces por efecto de la temperatura.

Vick^(55,67) empleó la técnica de calorimetría diferencial de barrido para determinar si los iones de cromo, cobre y arsénico afectaban el curado de la resina de fenol formaldehído cuando se encontraban en la superficie de muestras de pino sureño tratadas con sales CCA. Los termogramas obtenidos indicaron que todos los iones aceleraron el curado cuando se encontraban en solución. Sin embargo, una vez que el preservante se encontraba químicamente fijado en la madera no se evidenció ningún efecto. De tal forma que la

presencia de CCA en el pino no interfirió con la reacción normal de fraguado del adhesivo fenol formaldehído.

Steiner y colaboradores⁽²⁰⁾ emplearon la técnica de CDB para estudiar el comportamiento térmico de un adhesivo a base de isocianato con la madera y el agua. Las mezclas de MDI con agua presentaron picos endotérmicos iniciales entre 70 y 90°C, los cuales fueron relacionados con la pérdida de agua en la muestra. A temperaturas superiores entre 110 y 150°C se observaron endotermas y exotermas altamente superpuestas, atribuidas a las interacciones químicas del MDI con el agua. Los termogramas de las muestras de madera mostraron un pico endotérmico entre 60 y 180°C asignado a la volatilización de agua adsorbida en la madera. Además se pudo apreciar una exoterma centrada alrededor de 310-350°C que fue relacionada con las reacciones que ocurren durante el proceso de descomposición. Las mezclas de MDI con madera presentaron picos exotérmicos a baja temperatura (~40°C), que probablemente se debían a una rápida reacción entre el MDI y la madera. También observaron una endoterma entre 80 y 110°C, la cual se asoció con la pérdida de agua y reacciones de descomposición de los polímeros de la madera. A temperaturas más elevadas entre 240 y 280°C observaron una endoterma y una exoterma muy próximas que fueron asociadas a los procesos de descomposición de la madera y del adhesivo MDI.

De los resultados obtenidos concluyeron que la reacción del curado del MDI se realiza en dos etapas diferentes. El proceso inicial es rápido y no requiere de elevadas temperaturas y posiblemente involucran a los grupos isocianatos y los grupos hidróxilos primarios y secundarios, y grupos hidroxílicos fenólicos, formando así puentes con los componentes de la madera. El enlace uretano formado en esta etapa es poco resistente a la temperatura y humedad. La segunda etapa ocurre alrededor de los 150°C y está asociado con las reacciones de entrecruzamiento, proporcionando propiedades termoestables al adhesivo.

Short y Wellons⁽⁹⁴⁾ complementaron su investigación acerca del comportamiento térmico de las fibras de la corteza de Douglas-fir empleando calorimetría diferencial de barrido. Sin

embargo, los termogramas CDB obtenidos, tanto de las fibras libres de extractivos como los de aquellas que aún contenían estos compuestos no mostraron diferencias significativas. Una pequeña endoterma observada fue incrementándose a medida que se aumentó la temperatura, pero no se pudieron apreciar temperaturas de transición o exotermas. Este proceso endotérmico observado en ambas muestras fue atribuido a la sumatoria de los incrementos en la capacidad calorífica, pérdidas de vapor de agua y descomposición del material.

De igual forma, Yalinkilic y colaboradores⁽⁹⁵⁾ utilizaron CDB como una técnica complementaria en un estudio realizado sobre las propiedades de los tableros elaborados con mezclas de madera y polímeros de estireno y metacrilato de metilo y preservados con soluciones de ácido bórico. Las endotermas obtenidas de las diferentes muestras analizadas, mostraron que todos los tableros tratados con ácido bórico presentaban una disminución en la intensidad de los picos exotérmicos, en comparación con los tableros testigos y de aquellos mezclados solamente con estireno y metilmetacrilato. Estos resultados aunados a los de análisis ATG realizados llevaron a los investigadores a la conclusión de que el ácido bórico proporcionaba a los tableros una protección efectiva contra la combustión.

Wolcott y Rials⁽¹⁰⁰⁾ emplearon la técnica de CDB para analizar el comportamiento térmico de tableros aglomerados de partículas de madera que fueron encoladas con un adhesivo a base de isocianatos. Los termogramas mostraron sólo un pico exotérmico entre 65 y 300°C, atribuido a las reacciones de curado del MDI. Ellos concluyeron que estas reacciones podían deberse a la adición de los grupos isocianatos a los hidroxilos de la madera y del agua contenida en ella, dando derivados del tipo uretano y poliureas, respectivamente.

Blankenhorn y colaboradores⁽⁸¹⁾ aplicaron calorimetría diferencial de barrido para el análisis de muestras de madera de aspen (*Populus spp.*) atacadas por hongos de pudrición blanca y marrón. Los termogramas de las maderas degradadas por los hongos presentaron variaciones respecto a las muestras no atacadas. Los picos endotérmicos de las muestras atacadas por ambos tipos de hongos presentaron una disminución en su intensidad respecto

Licencia Creative Commons:

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

a las muestras no degradadas. El proceso endotérmico observado para las muestras no degradadas se inició a temperaturas entre 317 a 411°C, mientras que para las muestras atacadas se manifestaba a temperaturas más bajas (294-363°C). No se detectaron diferencias entre los termogramas de las muestras atacadas por los diferentes hongos, ambas endotermas se ubicaron alrededor de 297-307°C con intensidades similares. Las endotermas fueron atribuidas al proceso de descomposición experimentado por la madera. Las diferencias en la estabilidad térmica entre las muestras con ataques de hongos y las no degradadas, fueron atribuidas al cambio en el grado de polimerización de los constituyentes químicos de la madera durante la degradación fúngica. Los hongos de pudrición blanca y marrón aparentemente despolimerizan celulosa, lignina y otros constituyentes químicos, ocasionando cambios en los procesos endotérmicos. De tal manera, que la pérdidas de masa están directamente relacionadas con el grado de depolimerización del material examinado. Los hallazgos permitieron afirmar que la técnica de calorimetría diferencial de barrido podía ser útil para determinar la degradación fúngica de la madera.

Para examinar la estabilidad térmica de algunas maderas latifoliadas y coníferas también se ha empleado la técnica de análisis térmico diferencial (ATD). A partir de estos estudios se ha determinado que el proceso de descomposición de la madera se lleva a cabo en dos etapas. La primera corresponde a un proceso endotérmico que se inicia entre 120° y 150°C, y que se atribuye a la evaporación de agua de la madera. Luego se observa una exoterma entre 200° y 250°C, que en algunos caso llega a extenderse hasta los 400°C. Este proceso se ha relacionado con la degradación térmica de los componentes químicos de la madera⁽⁷⁹⁾.

Otros investigadores han reportado que la descomposición térmica de la madera se inicia entre 20° y 110°C, con la pérdida de agua adsorbida. Una vez evaporada el agua, entre 110° y 270°C comienza el proceso de descomposición como tal. Durante este proceso se liberan trazas de CO₂, CO, ácido acético y metanol, entre otros. A temperaturas superiores, desde 270° a 290°C, se considera que se inicia el proceso exotérmico de descomposición. Finalmente, entre 290 y 400°C se completa el proceso de degradación, ocasionando el rompimiento de los enlaces que constituyen los componentes químicos de la madera

Licencia Creative Commons:

(celulosa, lignina y hemicelulosa), produciéndose metanol, hidrógeno, vapor de agua, ácido acético, acetona y brea. Sobre los 400°C se completa el proceso de transformación de la madera en carbón^(78,91).

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

Licencia Creative Commons:

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

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Materiales.

- Madera de conífera, el *Pinus caribaea* Mor. var. *hondurensis*, con una densidad aproximada de 0.6 g/cm^3 , proveniente de las plantaciones de la Estación experimental El Irel en Barrancas, Edo. Barinas.
- Adhesivo a base de diisocyanato de difenil metano (MDI) en presentación líquida. Manufacturado por ICI Polyurethanes y denominado comercialmente Rubinate 5005[®].
- Preservante hidrosoluble del tipo sales CCA (Cupro-Cromo-Arsenicales) con una concentración del 72% p/v, comercializado por Wolman[®], cuyos componentes son:

Componentes		Contenido
		%
activos	Ácido crómico (Cr O_3)	34,2
	Óxido cúprico (CuO)	13,3
	Pentóxido de arsénico($\text{As}_2 \text{O}_5$)	24,4
inactivo	Agua	28,0

Para el tratamiento de preservación de la madera fueron empleadas soluciones acuosas de CCA de concentraciones 1 y 4% p/v.

- Otros reactivos.

Licencia Creative Commons:

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

- Dicromato de sodio ($K_2Cr_2O_7$), elaborado por Allied Chemical con 99% de pureza y punto de fusión 398°C.
- Sulfato cúprico pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), comercializado por Merck, con pureza del 99% . Punto de fusión 110°C
- Arseniato de sodio heptahidratado ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) comercializado por Merck, 95% de pureza con un punto de fusión de 130 °C.
- Bromuro de potasio (KBr) elaborado por Allied Chemical, 99.5% de pureza.

➤ Gases.

Nitrógeno –AGA Venezolana- de grado UAP (99,995%)

3.2. Métodos.

3.2.1. Preservación de la madera de pino caribe.

En este estudio la madera de pino caribe fue preservada utilizando el método de preservación Lowry⁽³⁸⁾, modificado de acuerdo a las condiciones experimentales de laboratorio. En el tratamiento fueron empleadas soluciones acuosas de sales CCA de concentraciones al 1 y 4% p/v, de acuerdo con las especificaciones de la norma APWA C1. Para realizar la preservación se siguió el procedimiento siguiente: Se utilizaron 80 probetas de albura de pino con dimensiones de 5x 6 x 2,5 cms. Inicialmente, las probetas fueron secadas en estufa a 50°C por 24 horas y acondicionadas a temperatura ambiente por 48 horas, para que alcanzaran un contenido de humedad aproximado del 12%; luego se procedió a pesar cada probeta para obtener su peso inicial (P1). El número total de probetas (80) fue distribuido equitativamente en dos grupos y sumergidas en recipientes separados, que contenían las soluciones de sales CCA en las concentraciones preestablecidas (1 y 4%p/v). Cada uno de los recipientes fue introducido en el cilindro de preservación, a los

cuales se les aplicó una presión de 114 Kpa durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo la presión fue liberada. Una vez extraídas las probetas de los recipientes, se les retiró el exceso de humedad utilizando papel absorbente y nuevamente se pesaron para conocer su peso luego del tratamiento (P2). Para determinar la retención del preservante en la madera se empleo la ecuación 3.1⁽³⁸⁾.

$$\text{Ecuación (3.1): } R = \frac{(P_2 - P_1) * C\%}{V_m}$$

Donde :

R = retención (Kg/m³)

P₂ = peso de la probeta preservada (gr)

P₁ = peso de la probeta sin tratar (gr)

C = concentración utilizada (%)

V_m = volumen de la probeta (m³).

Para que ocurriera la fijación del preservante en la madera, las probetas fueron colocadas en bolsas de polietileno cerradas herméticamente durante 7 días.

3.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).

La técnica de espectroscopía infrarroja (IR) fue empleada para analizar las muestras de madera de pino caribe en su forma natural y preservada, el adhesivo MDI, el preservante CCA seco y las diferentes mezclas de MDI con el preservante y con las maderas.

Para obtener los espectros IR de la madera de pino caribe, en su forma al natural y preservada, se empleó madera pulverizada previamente tamizada en una red de 80 a 100 orificios/cm². Las muestras fueron examinadas bajo la forma de pastillas de KBr, las cuales fueron preparadas mezclando la harina de madera con KBr en una proporción 1:2 p/p. Después de homogeneizar la mezcla, se colocó una pequeña cantidad en la cavidad del yunque (anvil) y se formó la pastilla aplicando una presión de cerca de 10 atmósferas en una prensa hidráulica.

Licencia Creative Commons:

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

Las muestras de madera que contenían MDI se prepararon siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. Del total de las probetas preservadas al 1% y 4% p/v, se tomaron 20 por cada concentración y se dividieron en dos grupos para ser acondicionadas a dos contenidos de humedad (CH). El primer grupo de probetas se colocó en estufa a 50°C por 24 horas y luego se dejó a temperatura ambiente por el mismo tiempo para que alcanzara un CH de equilibrio aproximado del 12%. El segundo grupo permaneció a temperatura ambiente por 48 horas hasta que disminuyó su CH a un 28%. Después que las probetas tuvieron los contenidos de humedad preestablecidos, se les aplicó una delgada capa del adhesivo sobre la superficie de cada una de ellas (5,11 gramos de adhesivo por cm²). La cantidad de adhesivo aplicado por área de madera fue calculado siguiendo las especificaciones de la norma ASTM D 899-89. Otro grupo de 20 probetas de pino caribe no tratado fueron sometidas al mismo procedimiento.

El adhesivo aplicado a la madera se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente, luego a 50°C por el mismo tiempo para que ocurriera el curado del adhesivo. Posteriormente, se cortaron las caras externas de las probetas obteniéndose láminas con espesor aproximado de 5 mm, que luego fueron molidas y tamizadas para obtener un polvo fino con un tamaño de partículas de 80 a 100 mesh. Las muestras fueron analizadas por espectroscopía IR bajo la forma de pastillas de KBr, elaboradas de la misma manera descrita anteriormente.

El adhesivo MDI, el preservante CCA y las mezclas de MDI-CCA fueron analizadas en forma de películas, que se prepararon dispersando finamente el material sobre celdas de cloruro de sodio (NaCl).

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro infrarrojo por transformadas de Fourier (IRTF) Perkin-Elmer, sistema 2000 automatizado.

Licencia Creative Commons:

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

3.2.3. Análisis Térmico.

Para investigar el comportamiento térmico de los materiales objeto de este estudio se emplearon las técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (CDB). Se analizaron muestras de madera de pino caribe (natural y preservada), adhesivo Rubinate 5005[®] (MDI) y diferentes mezclas en las proporciones en peso que se indican a continuación: MDI-agua (88:12); MDI-agua (72:28); MDI-CCA (99:1); MDI-CCA (98:2), MDI-sales modelos (sulfato cúprico pentahidratado $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, arseniato de sodio heptahidratado $[\text{Na}_2 \text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ y dicromato de potasio $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$) y MDI-madera (natural y preservada).

En ambos estudios se utilizaron los mismos tipos de muestras que fueron preparadas del modo siguiente:

(a) Para obtener las muestras de madera se seleccionaron 10 probetas de pino caribe sin tratamiento y 20 probetas de madera preservada (10 por cada concentración de 1% y 4% p/v). Todas las probetas se colocaron en estufa a 50°C por 24 horas y una vez secas se molieron y tamizaron para obtener partículas de tamaño aproximado de 80 a 100 mesh. Antes de ser analizadas, las harinas de madera fueron acondicionadas al 12% y 28% de contenido de humedad.

(b) Para preparar las mezclas se pesaron los componentes por separado en las cantidades apropiadas y se mezclaron en un mortero. Las proporciones de las mezclas de MDI-sales modelos fueron calculadas en función de la retención del preservante en la madera. Los cálculos se muestran en el apéndice A. Estas mezclas se prepararon en las mismas proporciones de las mezclas de MDI-CCA, indicadas anteriormente. Las mezclas de MDI-madera se prepararon en una proporción en peso 1:1.

Licencia Creative Commons:

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

Los análisis de las mezclas de MDI fueron llevados a cabo después de cierto tiempo de contacto del adhesivo con los diferentes componentes. Estos tiempos fueron: inmediatamente, 24 y 48 horas después de su preparación.

3.2.3.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Los experimentos de termogravimetría para los materiales ya descritos, se realizaron en una termobalanza Perkin-Elmer, sistema TGA-7 acoplada a un controlador PE- Nelson 1020. Las muestras se analizaron desde temperatura ambiente hasta 400°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno dinámico (50 ml/min). Los pesos de las muestras variaron entre 7,5 y 10 mg.

3.2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Para realizar los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) las muestras fueron encapsuladas en celdas de aluminio. Como material de referencia se empleó una cápsula vacía de aluminio. El equipo fue calibrado usando como patrón el elemento Indio (punto de fusión 110°C). Los análisis se realizaron a temperaturas desde 5°C hasta 350°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno (flujo 50 ml/min). Los pesos de las muestras estuvieron entre 8 y 10 mg. El equipo empleado fue un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer, sistema DSC-7 conectado a un controlador PE -Nelson 1020.

CAPÍTULO 4

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Licencia Creative Commons:

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

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

4.1. Espectroscopía Infrarroja (IR).

4.1.1. Madera Natural de *Pinus caribaea* Mor var *hondurensis*.

En el espectro IR de la madera de pino caribe se pueden identificar tres regiones de absorción (Fig. 4.1). La primera desde 3759 a 3000 cm^{-1} , se manifiesta como una banda fuerte y ancha centrada en 3366 cm^{-1} y es asociada a los estiramientos de los grupos hidroxílicos (-OH) enlazados a las estructuras de la celulosa, hemicelulosa y la lignina. En la segunda región (3000-2500 cm^{-1}) aparece una banda prominente alrededor de 2910 cm^{-1} , que se atribuye a la vibración de estiramiento de los enlaces hidrocarbonados (-CH) y una tercera región fuerte y amplia que se extiende desde 1750 hasta 1000 cm^{-1} dentro de la cual se observan muchas absorciones agudas y discretas. La banda de intensidad mediana centrada en 1735 cm^{-1} es asociada a la absorción de los enlaces carbonilos (C=O) presentes en los grupos carboxilos (-COOH) y aldehídos (-CHO) de la hemicelulosa y lignina respectivamente. Los estudios espectroscópicos realizados en maderas de latifoliadas y coníferas han demostrado que esta región carbonílica varía entre 1760 -1720 cm^{-1} (83-85, 90). La banda fuerte, en la cual se observan dos absorciones en las posiciones 1653 y 1637 cm^{-1} , se pueden atribuir al estiramiento del grupo cetona (>C=O) enlazado al anillo aromático de la lignina^(84,90) y a la deformación del enlace (H-O-H) del agua adsorbida en la madera, respectivamente. En la literatura esta última banda de vibración se ha registrado entre 1670-1635 cm^{-1} (90). El anillo aromático constituyente de la macromolécula de lignina presenta tres bandas de absorción características ubicadas a 1603, 1510 y 1425 cm^{-1} , que se asignan a las vibraciones de deformación del esqueleto aromático⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾. Los otros enlaces presentes en los constituyentes poliméricos de la madera se pueden encontrar a partir de las longitudes de onda desde 1400 hasta 1065 cm^{-1} . Las absorciones a 1464 y 1267 cm^{-1} están asociadas a las tensiones del enlace (C-H) asimétrico y simétrico respectivamente. Las deformaciones del grupo hidroxilo fenólico (-OH) se manifiestan a 1375 y 1225 cm^{-1} . Estudios anteriores han señalado que las deformaciones de estos enlaces fenólicos se ubican en esta región del espectro^(84,89).

Licencia Creative Commons:

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

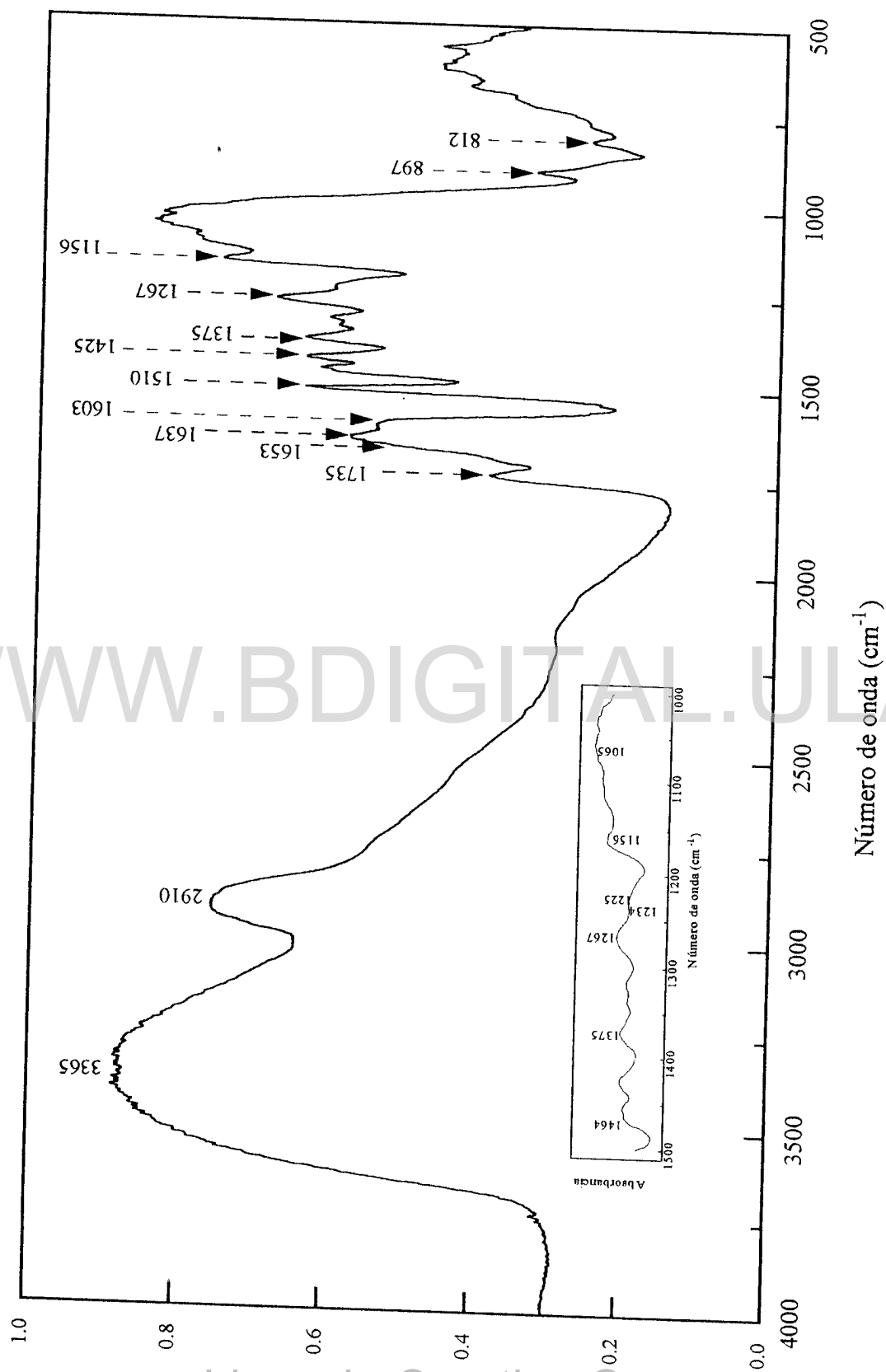


Fig. 4.1 Espectro IR de la madera de pinus caribaea Mor var. hondurensis al natural. Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire.

Licencia Creative Commons:

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

La banda a 1267 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración de estiramiento asimétrico del enlace aril éter (C-O-C). La absorción de vibración asimétrica del enlace aril alquil éter y la deformación en el plano de los enlaces (C-H) son observadas a 1234 y 1226 cm^{-1} , respectivamente⁽⁹⁰⁾. Las frecuencias de deformación y estiramiento de los enlaces C-O-C y C=O para la celulosa y hemicelulosa pueden ser asociadas a las bandas de absorción a 1156 , 1065 y 897 cm^{-1} . La deformación fuera del plano del anillo bencénico 1,3,4- trisustituido de la lignina puede ser asignado a la banda que aparece a 812 cm^{-1} . Kuo y colaboradores ⁽⁸⁴⁾, asignaron para esta vibración dos bandas ubicadas en 870 y 810 cm^{-1} .

En el espectro IR de la madera de pino caribe se puede observar que en la región desde 1750 hasta 1000 cm^{-1} aparecen absorciones que son distintivas para los diferentes grupos funcionales presentes en la estructura química del pino caribe. Esta última región es denominada “huella dactilar” y es característica de los espectros IR de cada tipo de madera. Las vibraciones de los enlaces de los grupos funcionales de los componentes de la madera de pino caribe aparecen en las mismas regiones de absorción observadas para otras especies. Hasta nuestro conocimiento, en la literatura no ha sido reportado el espectro IR de la madera de pino caribe.

4.1.2. Maderas Preservadas con sales CCA.

Se ha reportado que el tratamiento de preservación de diversas especies de coníferas con sales cupro-cromo-arsenicales (CCA) produce una disminución de sus propiedades mecánicas⁽⁸⁷⁾. Este efecto se ha interpretado como una consecuencia de posibles interacciones químicas entre los componentes de la sal CCA con los distintos grupos funcionales de los componentes estructurales de la madera. Como resultado de estas reacciones se esperarían cambios espectrales en el infrarrojo de la madera de pino caribe preservada en comparación con la no tratada. Los espectros IR de las muestras de madera natural y preservada (retenciones de $4,4\text{ kg/m}^3$ y $12,6\text{ kg/m}^3$) se representan en las figuras 4.2 (a), (b) y (c), respectivamente. En los espectros a, b y c se pueden observar las tres

Licencia Creative Commons:

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

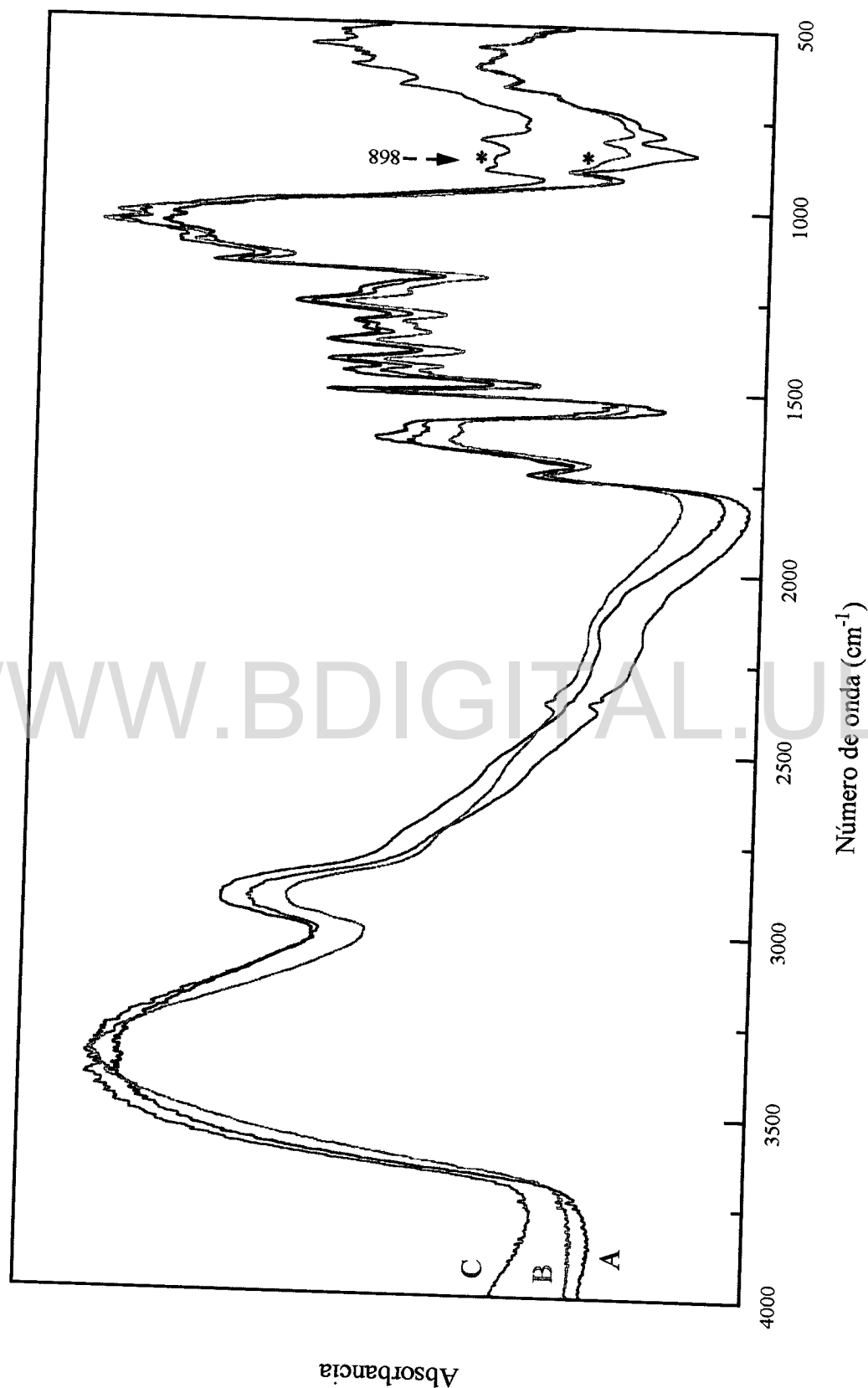


Fig.4.2. Espectros de IR de madera de pino caribe natural (A) y maderas preservadas con CCA con retenciones de: (B) 4,4 Kg/cm² y (C) 12,6 Kg/cm². Muestras en forma de pastillas de KBr y referencia aire.
*Nueva banda.

Licencia Creative Commons:

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

regiones de absorción características de la madera. En las regiones comprendidas desde 3750 a 1000 cm^{-1} no se evidencian cambios en las posiciones de las bandas de absorción de los distintos grupos funcionales de los constituyentes de la madera. No obstante, en la región 1000-750 cm^{-1} , donde aparecen las bandas de absorción para las deformaciones de los enlaces de los anillos aromáticos se observa una nueva banda a 868 cm^{-1} , la cual podría atribuirse a la vibración de deformación de anillos aromáticos 1,2,3,4,5-pentasustituidos que resultarían de la reacción química de los anillos aromáticos de la lignina con las sales CCA.

A partir de los estudios realizados en madera de pino sureño preservado con CCA, utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (EFRX) se sugirió que los átomos de carbono no oxigenados de la lignina presentes en la madera, posiblemente reaccionaban con los componentes de las sales CCA⁽⁸⁴⁾. En otro estudio se examinaron muestras de madera preservada con sales CCA (tipos A, B y C) utilizando la técnica de espectroscopía de reflectancia IR, donde determinaron la existencia de una correlación cuantitativa entre la disminución de la intensidad de los picos de los grupos aromáticos y carbonílicos, con la posible formación de enlaces entre los anillos aromáticos y carbonílicos de la lignina con los componentes de la CCA⁽⁸⁷⁾. En base a estas evidencias, se propuso que la disminución del contenido aromático en la madera preservada podía deberse a la formación de enlaces éster- cromato entre los anillos aromáticos de la lignina y los componentes de las sales CCA. En otro trabajo fueron estudiadas las interacciones de madera de conífera preservada con una solución de cobre/etanolamina mediante espectroscopía IRFT. En este caso, se observó una disminución en la intensidad de los picos IR correspondientes al grupo carbonílico de la lignina, que se atribuyó a la formación de grupos carboxílicos (-COO) y carboxilatos de cobre (-COO-Cu), como productos de la reacción de oxidación de los grupos carbonilos de la lignina. En estos trabajos los autores señalan que debido a la complejidad de los espectros en la región de absorción donde se esperaba aparecieran las nuevas señales para los derivados de la lignina, no se habían observado nuevas bandas que evidenciaran la presencia de estos nuevos enlaces⁽⁹⁰⁾.

Licencia Creative Commons:

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

Como es conocido, la técnica de IR tiene la ventaja de ser muy sensible para detectar las modificaciones en las estructuras químicas debido a la formación de nuevos enlaces, que produce cambios en la posición e intensidad de las bandas de absorción, como es el caso de las sustituciones en los anillos aromáticos. En este estudio se observa en el espectro IR de la madera preservada con sales CCA, específicamente en la muestra con retención de 12,6 Kg/m³, la presencia de una nueva banda a 868 cm⁻¹ que podría atribuirse a la formación de derivados pentasustituídos en el anillo aromático de la lignina. En la región de los 2000 a 1667 cm⁻¹ se esperaría que se pudiesen evidenciar otras bandas de absorción de estos anillos pentasustituídos, sin embargo esto no es posible debido a las fuertes absorciones de otros componentes. Además, en la región de 1500 a 1000 cm⁻¹ debido a la complejidad y amplitud de las bandas del enlace C-O en el espectro infrarrojo de la madera de pino preservada los desplazamientos de los picos que podrían resultar debido a la formación de enlaces madera-preservante no se han podido detectar.

4.1.3. Adhesivo Rubinate 5005® (MDI)

El espectro IR del adhesivo MDI, que se ilustra en la Fig. 4.3, exhibe bandas de absorción prominentes en tres regiones del espectro. Entre 3750 y 2750 cm⁻¹ se observan varias bandas discretas que pueden atribuirse a las vibraciones de tensión del enlace N-H (centrada a 3300 cm⁻¹) y a los enlaces C-H de los grupos metilénicos y aromáticos con bandas de absorción a 3030 y 2917 cm⁻¹. La segunda región muestra una banda ancha y fuerte centrada en 2270 cm⁻¹ que puede atribuirse al estiramiento asimétrico del grupo C=O del uretano. Steiner ⁽²⁰⁾ ha reportado esta misma banda centrada a 2230 cm⁻¹. Los picos a 1715, 1638 y 1605 cm⁻¹ pueden asociarse también al estiramiento del grupo C=O. La banda fuerte y ancha entre 1550 y 1490 cm⁻¹ presenta tres picos muy superpuestos, uno a 1548 cm⁻¹ originado por la deformación del enlace N-H, los dos picos siguientes a 1523 y 1513 cm⁻¹ son atribuidos al estiramiento del doble enlace (C=C) del anillo aromático.

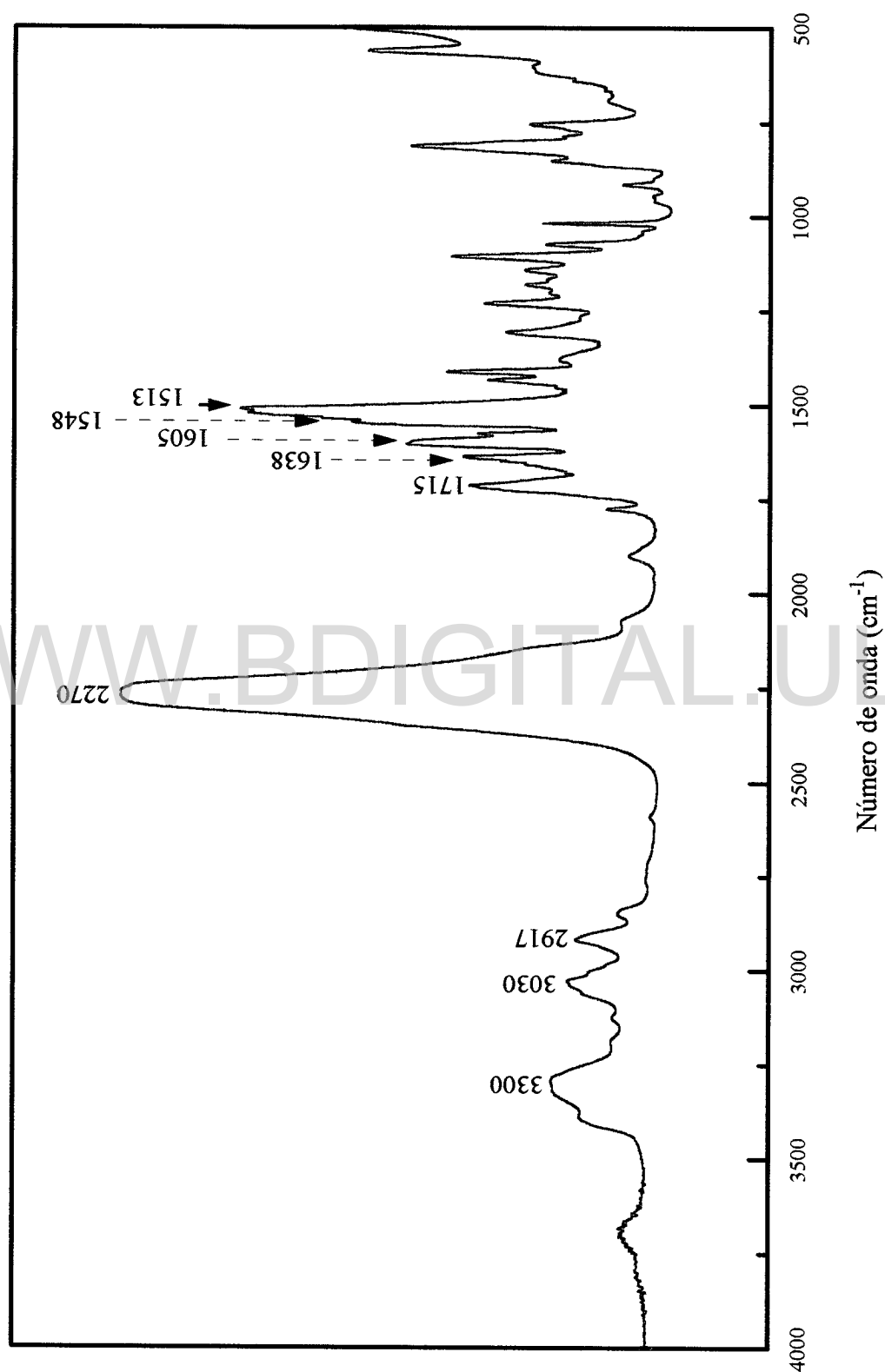


Fig.4.3. Espectro IR del adhesivo MDI. Muestra en la forma de película sobre una celda de NaCl y referencia aire.

Licencia Creative Commons:

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

4.1.4. Mezcla de Madera Natural y MDI

En la figura 4.4 se muestra el espectro IR obtenido de la mezcla de madera de pino caribe natural y adhesivo MDI. En la región entre 4000 y 2500 cm^{-1} las posiciones de las bandas de absorción son similares a las observadas en los espectros IR de la madera natural y el MDI mencionadas anteriormente. En la región ubicada entre 1800 y 1500 cm^{-1} se presentan cambios espectrales. Las bandas a 1732 y 1653 cm^{-1} podrían ser asignadas a la vibración de estiramiento de los enlaces carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) del grupo carbamato en la madera modificada, originados por la reacción de los grupos isocianatos del MDI con los grupos hidróxilos ($-\text{OH}$) de los componentes de la madera. La señal a 1715 cm^{-1} podría asociarse al estiramiento simétrico de los grupos $\text{C}=\text{O}$ del MDI. Desde 1700 a 1600 cm^{-1} se observan nuevas bandas de absorción a 1698 , 1684 y 1638 cm^{-1} . El origen de estas señales podría asociarse con la formación de poliureas y compuestos tipo Biuret, producto de las reacciones colaterales del grupo isocianato con la humedad presente en la madera. Para los compuestos Biuret la señal del grupo carbonilo aparece a 1698 cm^{-1} , mientras que el estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de la amida (urea) se manifiesta por las dos bandas ubicadas a 1684 y 1638 cm^{-1} . Estas reacciones son factibles debido a la alta reactividad del grupo isocyanato con el agua^(6,20,21). Las deformaciones del enlace N-H de la amida se evidencian por las bandas que aparecen a 1557 y 1541 cm^{-1} . Los picos de absorción que aparecen a frecuencias menores de 1500 cm^{-1} pueden estar asociadas con las vibraciones de los enlaces $-\text{O}-\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ y $-\text{C}=\text{O}$ (aromáticos) presentes tanto en la madera como en el adhesivo MDI.

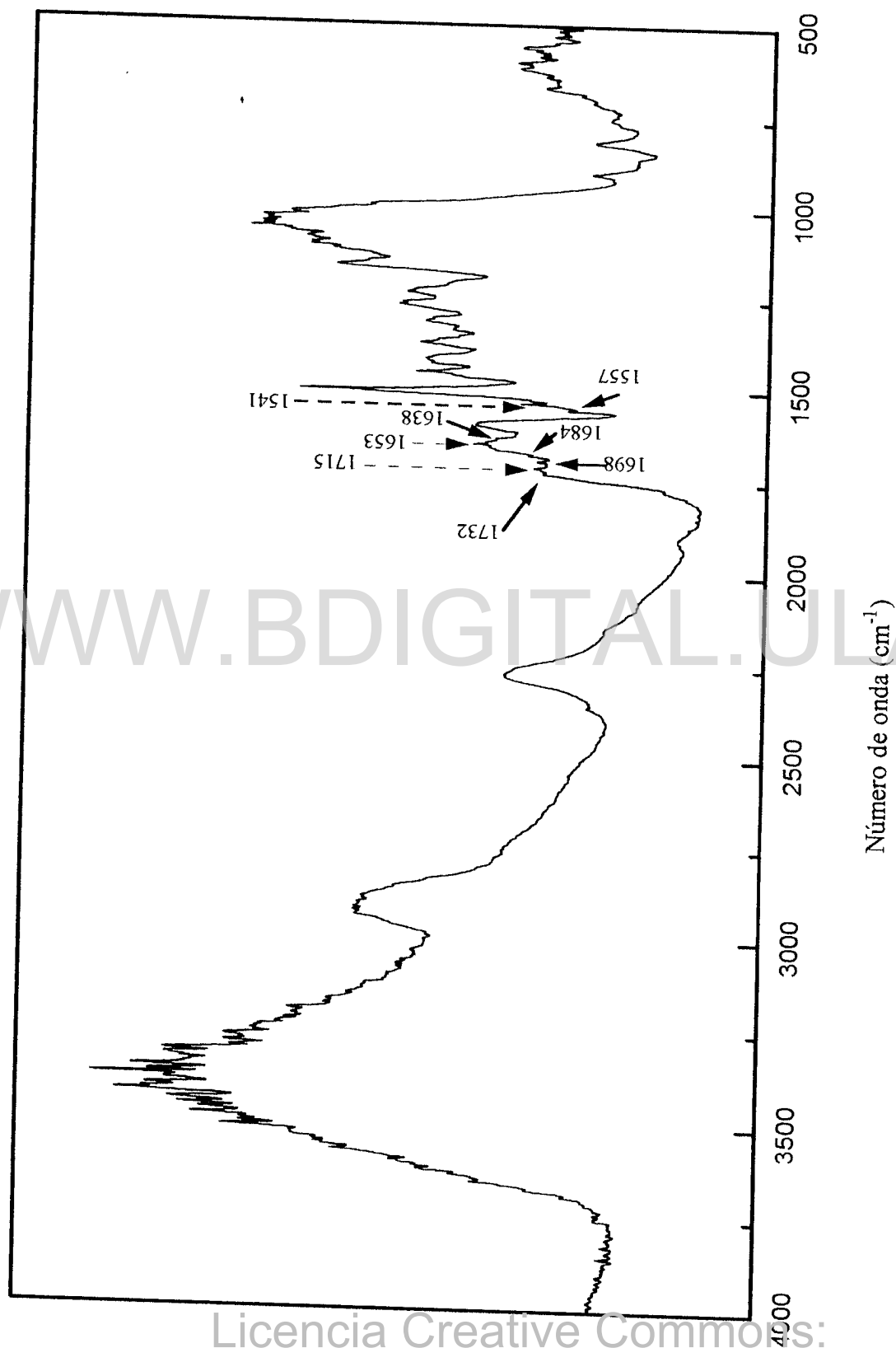


Fig. 4.4. Espectro IR de la mezcla de madera de pino caribe al natural (12% CH) con MDI. Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire.

Licencia Creative Commons:

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

4.1.5. Mezcla de madera preservada y MDI

Los espectros IR obtenidos de las harinas de madera de pino preservado a dos niveles de retención: 4,4 Kg/m³ y 12,6 Kg/m³ que contienen el adhesivo MDI se muestran en la Fig. 4.5(a) y (b), respectivamente. De manera similar al espectro IR obtenido de la madera natural que contiene MDI, en la región de 1800-1500 cm⁻¹, nuevamente se observan bandas de absorción atribuidas a la formación de enlaces uretano (1734-1653 cm⁻¹) y a los grupos poliureas y Biurets (1689-1684 cm⁻¹), que se originan posiblemente por las reacciones del grupo isocyanato (-N=C=O) del MDI con los grupos hidróxilos (-OH) de los componentes estructurales y del agua presentes en la madera.

Pizzi ⁽⁴⁹⁻⁵⁴⁾ han señalado que las sales CCA forman complejos estables con la madera. Sin embargo, también ha encontrado que en la superficie de la madera quedan adheridos depósitos de las sales CCA sin reaccionar, que posiblemente podrían estar disponibles para interactuar químicamente con los grupos aromáticos del MDI. Por ejemplo, si el CrO₃, que es un componente del preservante CCA, reacciona con MDI la vibración resultante del enlace anillo aromático-éster cromato (COO-Cr) podría estar en la misma región donde aparecen otras vibraciones correspondiente a los enlaces C-O-C y C-OH. La señal C-O-Cr también podría superponerse a la banda de deformación C-H en el plano del anillo aromático del MDI y de la lignina. Debido a la complejidad y amplitud de las bandas de absorción en los espectros de infrarrojo de estas mezclas, las vibraciones de los posibles enlaces resultantes de las reacciones del MDI y el preservante CCA no se han podido detectar. De acuerdo a los resultados espectroscópicos de las mezclas, la madera de pino caribe y el MDI reaccionan formando enlaces uretanos. En la literatura se ha señalado que los compuestos tipo uretanos son muy resistentes a los agentes químicos y ambientales, de acuerdo a ello, se esperaría que la madera modificada con el MDI presentara una mayor estabilidad frente a estos agentes⁽²¹⁾.

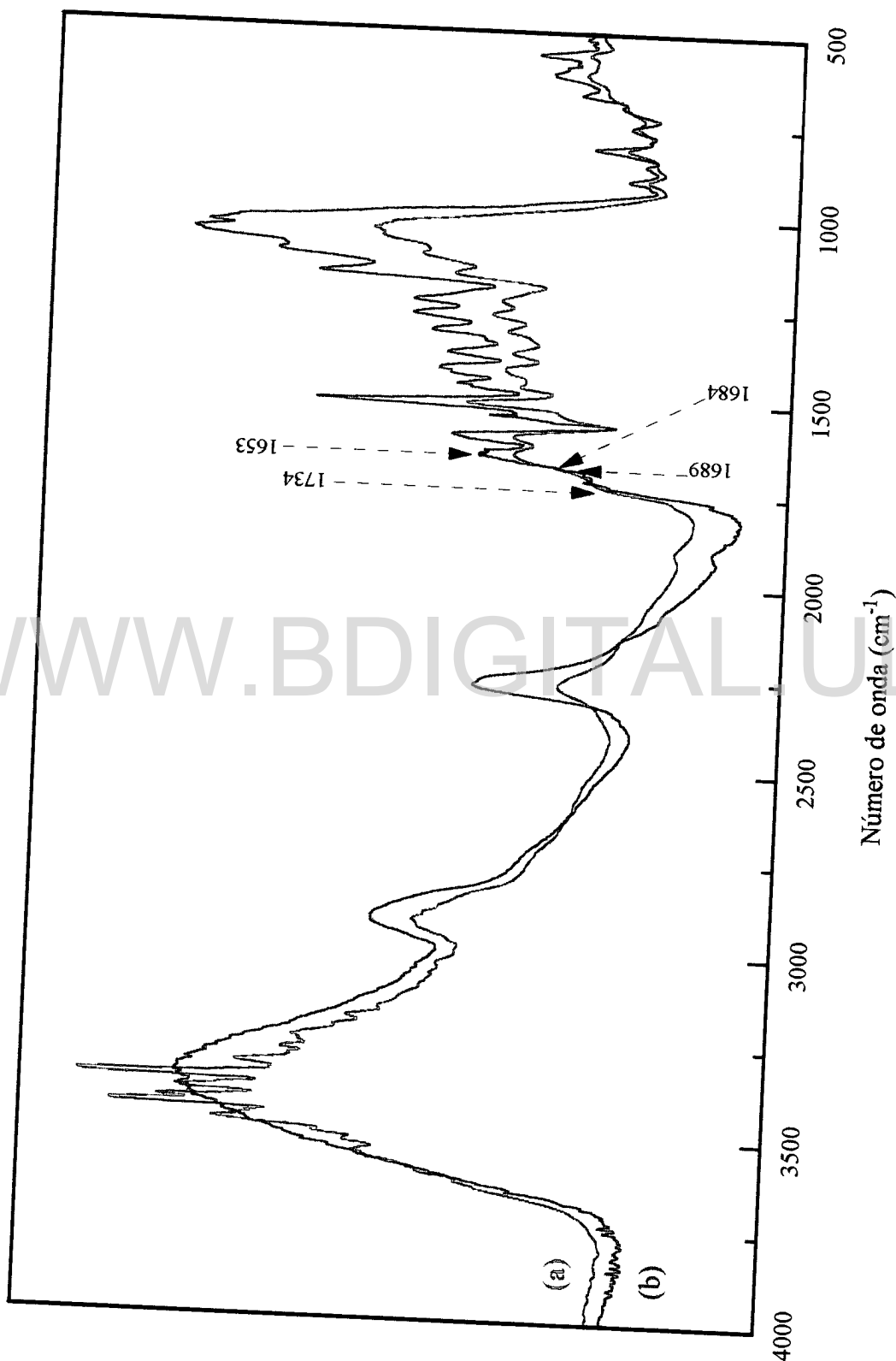


Fig. 4.5. Espectro IR de la mezcla de madera de pino caribe preservada con retenciones de: (a) 4,4 y (b) 12,6 Kg/m³ con el adhesivo MDI. Muestra en forma de pastilla de KBr y referencia aire

Licencia Creative Commons:

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

4.1.6. Mezcla de MDI y sales CCA.

El espectro IR de la sal CCA previamente desecada [Fig. 4.6 (a)], mostró bandas de absorción que pueden estar asociadas al agua remanente empleada en la preparación del preservante. Las señales a 3477 y 1635 cm^{-1} pueden ser atribuidas a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo -OH .

En el espectro IR de la mezcla CCA desecada-MDI líquido [Fig. 4.6 (b)], se evidencian cambios espectrales cuando se compara al espectro IR del MDI. Una banda ancha y fuerte en la región $3750\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$, que es producto de la superposición de diversas señales, donde se destaca la presencia de una banda de absorción fuerte y aguda a los 3412 cm^{-1} , la cual se atribuye al estiramiento del enlace N-H para amidas. A 2270 cm^{-1} se observa una señal ancha y prominente correspondiente al estiramiento del grupo uretano del MDI. En la región de absorción entre 2000 y 1200 cm^{-1} se encuentran nuevos picos a 1668 , 1590 , y 1264 cm^{-1} . La señal a 1668 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo carbonilo C=O para un enlace tipo urea, los picos a 1590 cm^{-1} y 1264 cm^{-1} se atribuyen a la deformación del enlace N-H y al estiramiento del enlace C-N de este mismo grupo. Estas señales pueden atribuirse a la formación de un enlace tipo amida secundaria (urea) producto de las reacciones de los isocianatos del MDI con el agua remanente en las sales CCA.

Los espectros IR obtenidos de las mezclas CCA –MDI líquido [Fig. 4.6 (b)] y CCA-MDI, muestra que fue calentada hasta 100°C , [Fig.4.6 (c)] presentan cambios en la amplitud y posición de algunas bandas cuando se comparan con el espectro del MDI. En la región de 3100 a 2750 cm^{-1} donde ocurren las vibraciones de estiramiento de los grupos C-H se observan bandas altamente superpuestas. A 2361 y 2340 cm^{-1} se encuentran bandas asociadas al estiramiento del grupo carbamato del MDI. La región de absorción entre 1500 y 1000 cm^{-1} se observan cambios en las posiciones y amplitud de las bandas. Los picos que aparecen desde 950 a 750 cm^{-1} , donde se encuentran las vibraciones de deformación fuera del plano de los anillos aromáticos, se presentan dos bandas a 935 y 885 cm^{-1} , las cuales sugieren una modificación química del anillo aromático del MDI.

Licencia Creative Commons:

Como se ha determinado en trabajos anteriores, las sales CCA se unen a las estructuras de la madera a través de los anillos aromáticos de la lignina. Para las maderas de coníferas el enlace ocurre entre las unidades de lignina tipo guayacil y el cromo, y entre estas mismas unidades y el cobre del preservante CCA. Como el adhesivo MDI presenta, al igual que la lignina, anillos aromáticos en su estructura, se esperaría que bajo las condiciones experimentales empleadas ocurrieran reacciones químicas entre el adhesivo y el preservante CCA. Las nuevas bandas observadas podrían ser una indicación de la ocurrencia de estas reacciones^(48-54,57,68,87,90).

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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

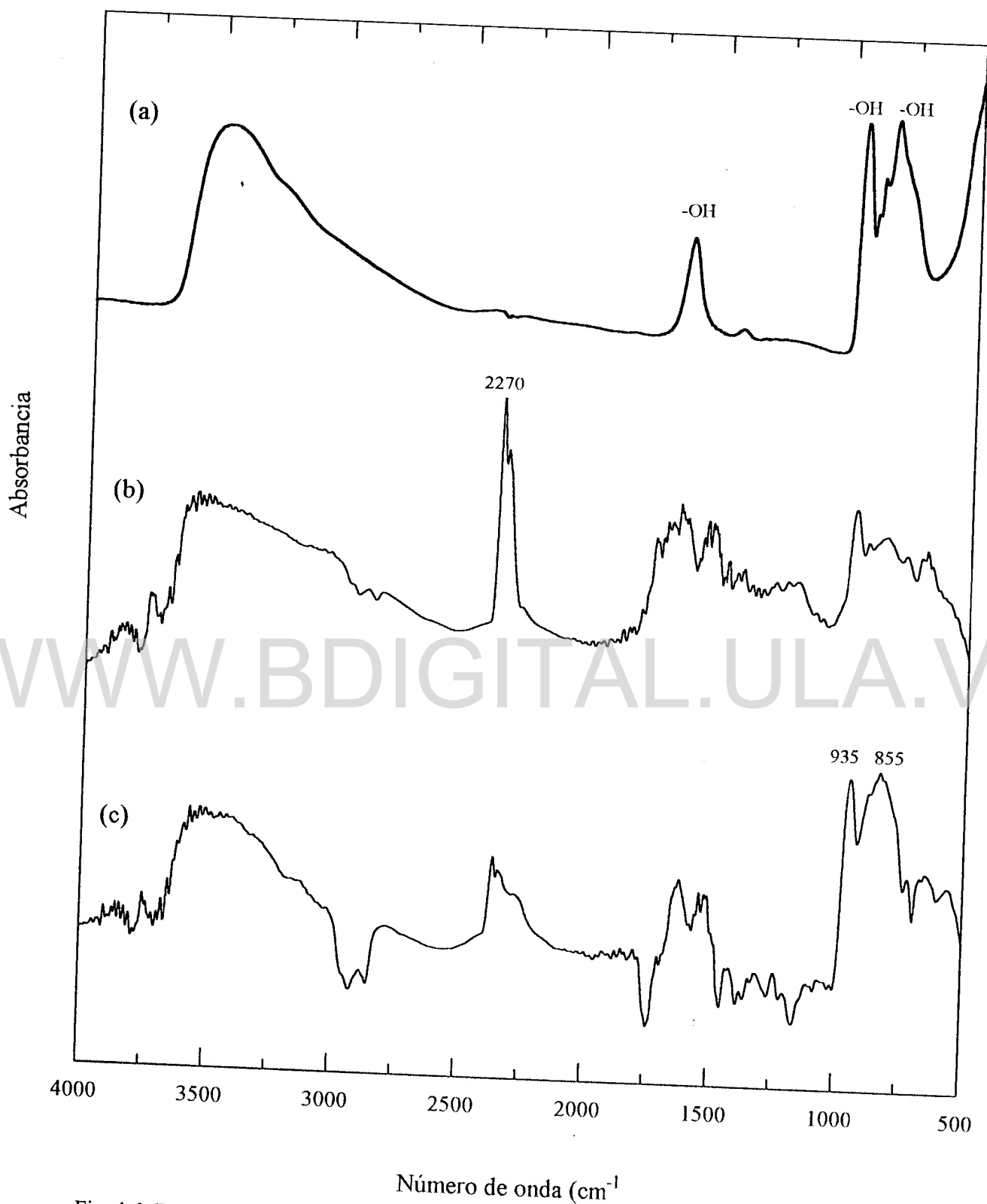


Fig. 4.6. Espectro IR de: (a) sal CCA desecada, (b) mezcla de MDI-CCA y (c) Mezcla de MDI-CCA calentado a 40°C. Muestra en forma de película y referencia aire.

Licencia Creative Commons:

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

4.2.-Análisis Termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimétrico (ATG) fue empleada para investigar la estabilidad térmica de los diversos materiales que se indican a continuación. Los resultados de las pérdidas de masa y las temperaturas máximas de volatilización ($T_{Máx.}$) obtenidos para las diferentes muestras se indican en las Tablas 4.1 al 4.10.

4.2.1. Sales cupro-cromo-arsenical (CCA) y sales modelos

Los resultados termogravimétricos obtenidos para las diferentes sales analizadas se resumen en la Tabla 4.1. Los experimentos fueron realizados desde temperatura ambiente hasta 400°C en atmósfera de nitrógeno con velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Tabla 4.1. Parámetros del análisis termogravimétrico (TGA) de las sales CCA y sales modelos: sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), arseniato de sodio heptahidratado ($\text{NaHAs}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Muestra	T_I (°C)	Etapa I		Etapa II		Etapa III		R (%)
		T_{Max}^I (°C)	P_1 (%)	T_{Max}^2 (°C)	P_2 (%)	T_{Max}^3 (°C)	P_3 (%)	
CCA (desezada)	~30	206	4,0	355	8,0	-	-	88
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	51	95	14	130	13,8	265	7,50	64
$\text{NaHAs}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	~30	105	35	123	3,2	233, 260	3,00	57
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	50	371	0,3	-	-	-	-	99,7

Etapa I, II y III = etapas del proceso de pérdida de masa.

T_I = Temperatura inicial de pérdida de peso.

T_{Max} = Temperatura máxima de volatilización

$P(\%)$ = Porcentaje de pérdida de masa.

$R(\%)$ = Porcentaje de residuo.

El termograma TG y la curva diferencial (DTG) de las sales CCA se muestran en la Fig. 4.7.

Licencia Creative Commons:

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

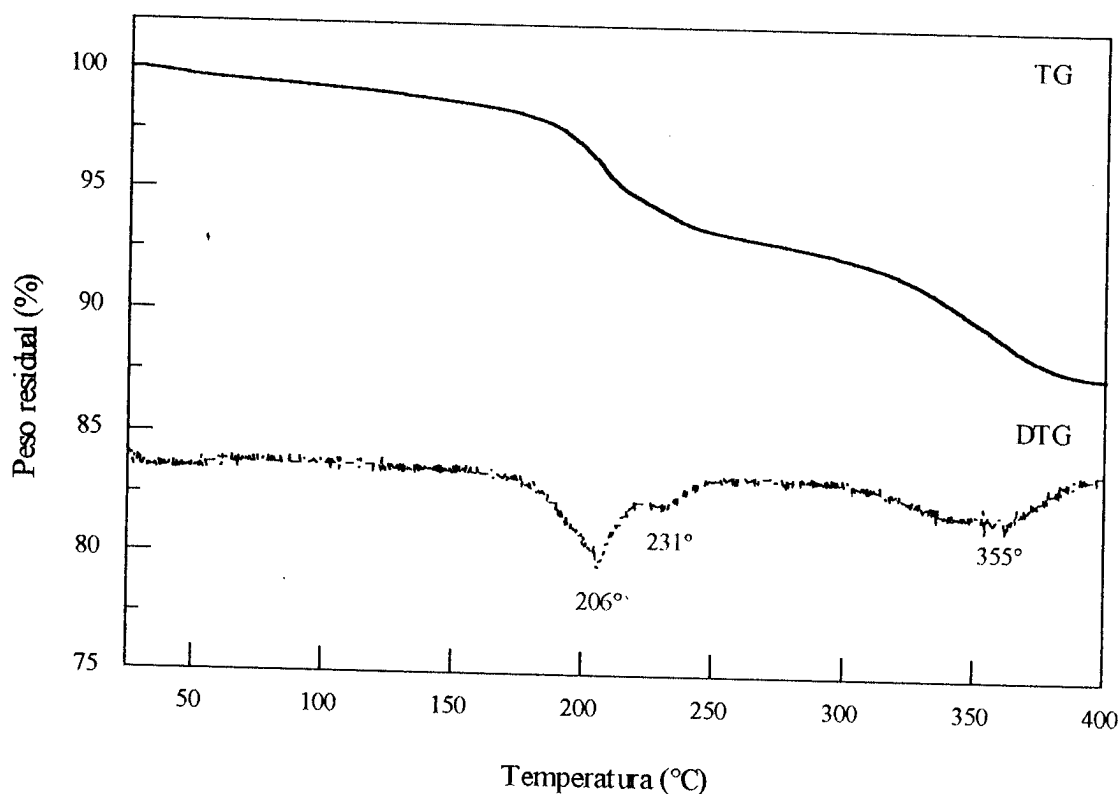


Fig. 4.7. Termograma TG y curva diferencial (DTG) de las sales CCA con velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

En los termogramas TG de las sales CCA se pueden distinguir tres etapas de pérdida de masa. Inicialmente, a baja temperatura ocurre una pequeña pérdida de masa, debida posiblemente a la evaporación de agua adsorbida por el material. El residuo que permanece después del calentamiento es un sólido negro y de un alto porcentaje. En cada etapa, los porcentajes de disminución de peso son pequeños. Esto indica que es un material poco afectado por el calor. Las curvas diferenciales DTG muestran las tres regiones de volatilización donde aparecen identificadas las temperaturas máximas de volatilización ($T_{Max.}$). Los termogramas TG y curvas diferenciales DTG de las sales modelos: sulfato cúprico pentahidratado, arseniato de sodio heptahidratado y dicromato de potasio se ilustran en las figuras 4.8, 4.9 y 4.10.

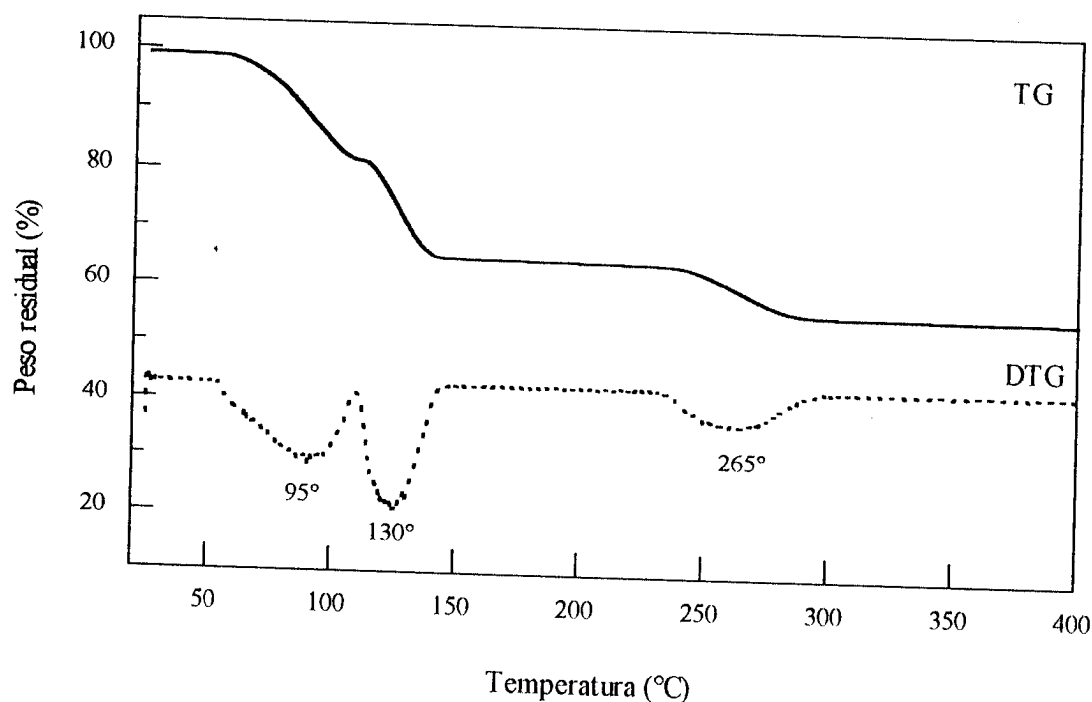


Fig. 4.8. Curvas TG y DTG del sulfato cúprico pentahidratado. Calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

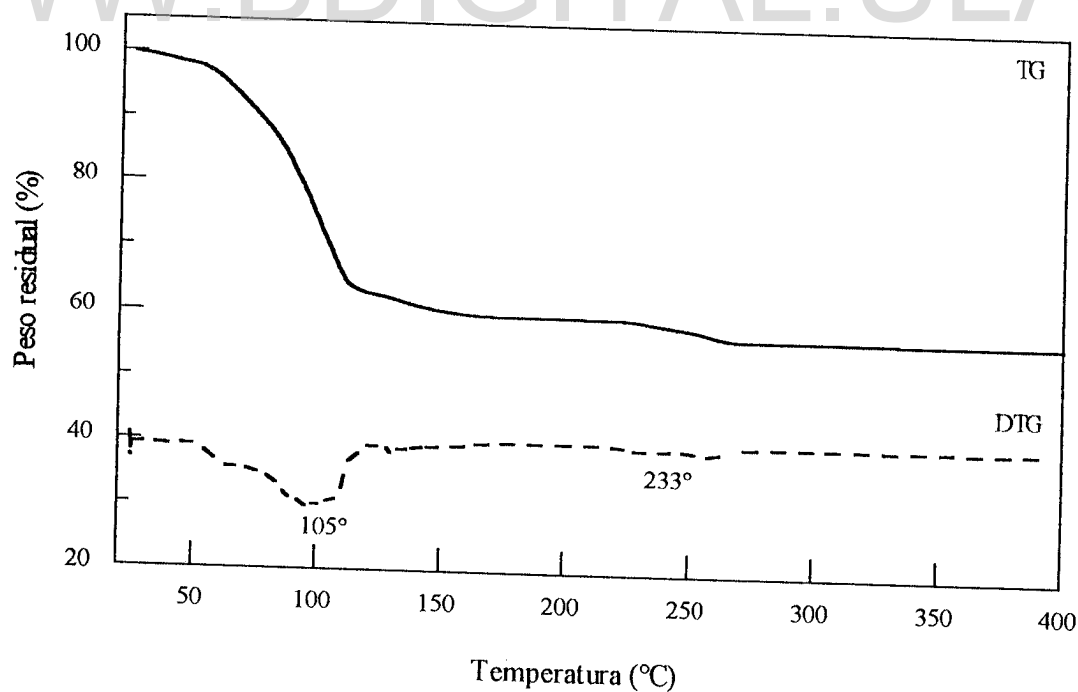


Fig. 4.9. Curvas TG y DTG del arseniato de sodio heptahidratado. Calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

Los termogramas TG del sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y arseniato de sodio heptahidratado ($\text{NaHAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) también muestran tres diferentes etapas de pérdida de masa. Se puede observar en la curva DTG que la primera etapa a las más baja temperatura presenta una velocidad máxima de volatilización (T_{MAX}) que es atribuida a la evaporación de agua adsorbida por las sales, debido a su naturaleza higroscópica. Los otros procesos de pérdida de masa que ocurren a temperaturas más elevadas se originan probablemente por el proceso de evaporación de agua de cristalización contenida en éstas. Este hecho se verifica, debido a que los porcentajes de residuo después del calentamiento hasta 400°C están de acuerdo con el porcentaje de pérdida de agua contenida en el peso fórmula de la correspondiente sal hidratada ($\sim 33\%$ para $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\sim 40,4\%$ para $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Estas sales presentan temperaturas máximas de volatilización más bajas que las sales CCA y porcentajes de residuo menores después del calentamiento.

Las curvas TG y DTG del dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en la figura 4.10 muestran pequeñísimas pérdidas de masa, dando un residuo del $99,7\%$, lo cual se explica debido a que es una sal de alta pureza, no hidratada.

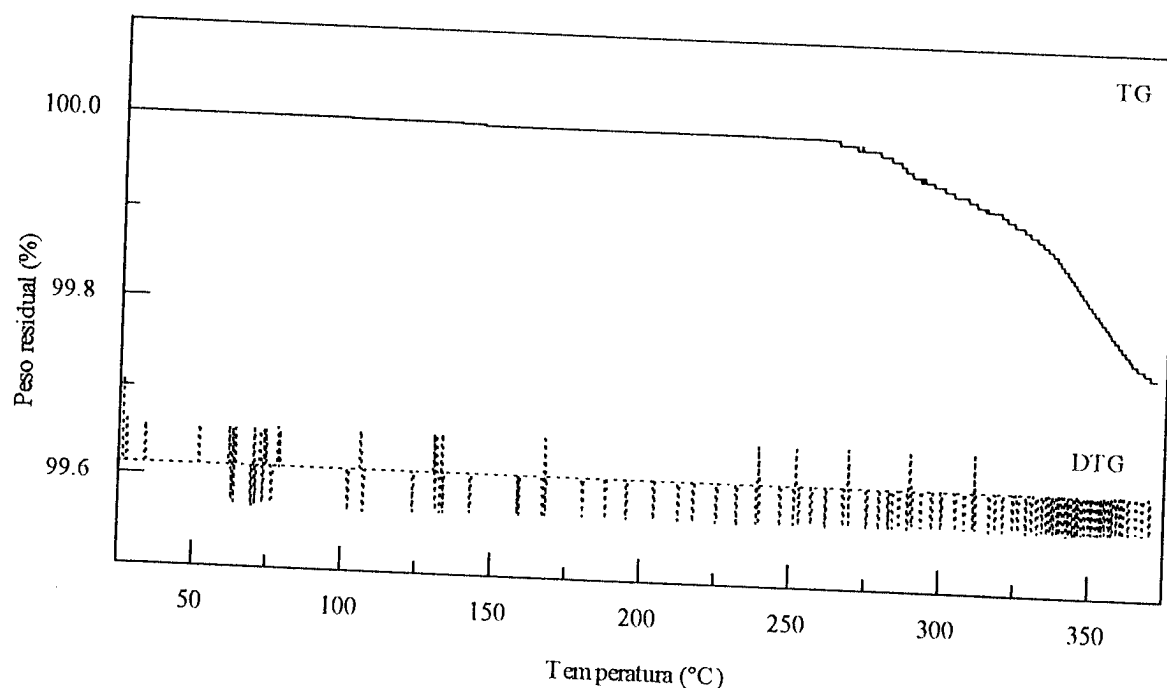


Fig. 4.10. Curvas de TG y DTG del dicromato de potasio. Calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

4.2.2. Adhesivo MDI

Los análisis termogravimétricos del adhesivo MDI se realizaron con dos muestras diferentes: (i) MDI en su forma de presentación líquida y (ii) MDI calentado inicialmente a 100°C por un período de 24 horas (MDI fraguado). Previamente al análisis, las muestras de MDI líquido permanecieron diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Para la muestra (ii) el experimento se llevó a cabo hasta la temperatura de 450°C. En la Tabla 4.2. se indican, la temperatura inicial, la temperatura máxima de descomposición, porcentaje de pérdida de peso y el porcentaje de residuo obtenido a 400°C para cada una de las muestras.

Tabla 4.2. Parámetros del análisis termogravimétrico (TGA) del MDI líquido y fraguado. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	t (h)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	P (%)	R (%)
(i)	0	176	257	59	40
	24	174	261	56	44
	48	176	268	52	48
	2 meses	260	341, 399, 423	29	71
(ii)	24 (100°C)	275	313, 405	24	73

Muestra (i) = MDI líquido;

Muestra (ii) = MDI fraguado.

t = tiempo bajo condiciones ambientales;

T_i = Temperatura inicial de pérdida de peso

T_{max} = Temperatura máxima de volatilización.

P(%) = Porcentaje de pérdida de masa

R(%) = Porcentaje de residuo

Las curvas TG y diferenciales (DTG) para la muestra (i) en los diferentes tiempos (0, 24, 48 horas) se representan en las Figuras 4.11 y 4.12 y la muestra (ii) en la Fig. 4.13. Los termogramas indican que en las dos muestras la descomposición térmica ocurre en una sola etapa, que se inicia a temperatura (T_i) más elevada en la muestra de MDI fraguado. En la muestra (i) se observa que en los diferentes tiempos (0, 24, 48 horas) las temperaturas máximas de descomposición (T_{max}) y el porcentaje de residuo se incrementan con el tiempo. Lo cual sugiere una estabilización térmica del MDI en función del tiempo de permanencia en contacto con la humedad del ambiente.

Licencia Creative Commons:

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

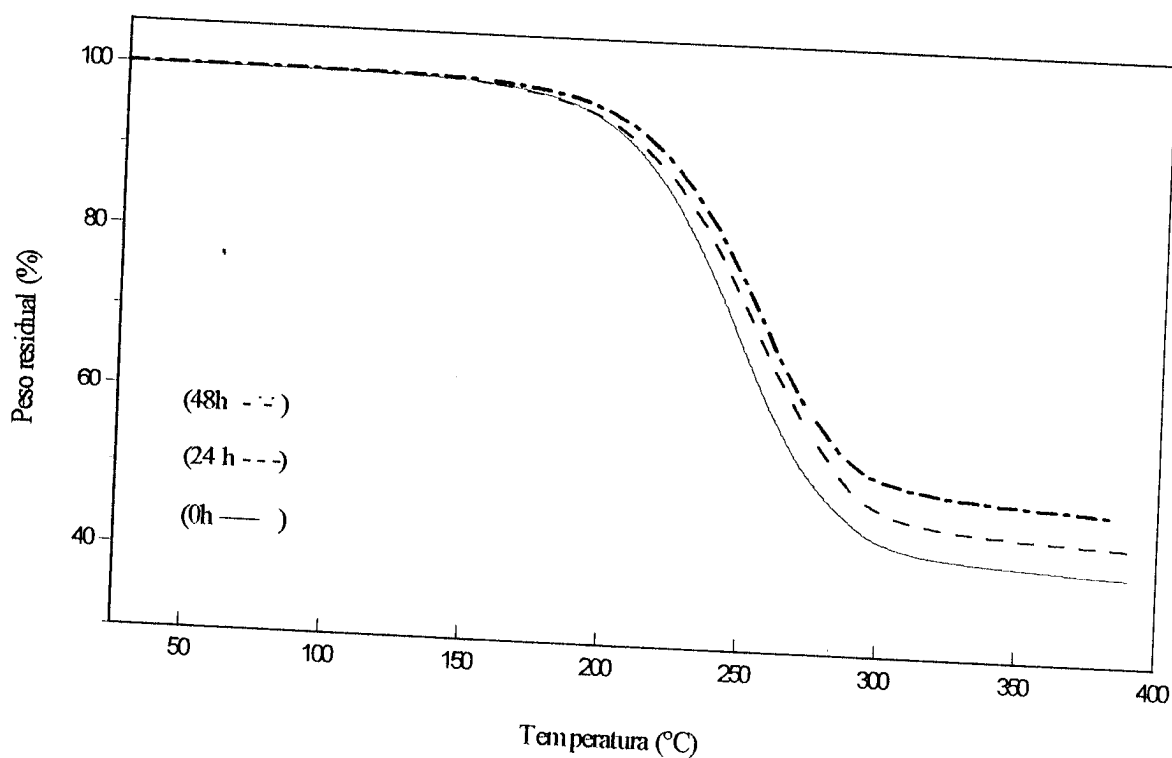


Fig. 4.11. Termogramas TG del MDI, muestra (i) a diferentes tiempos (0, 24, 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

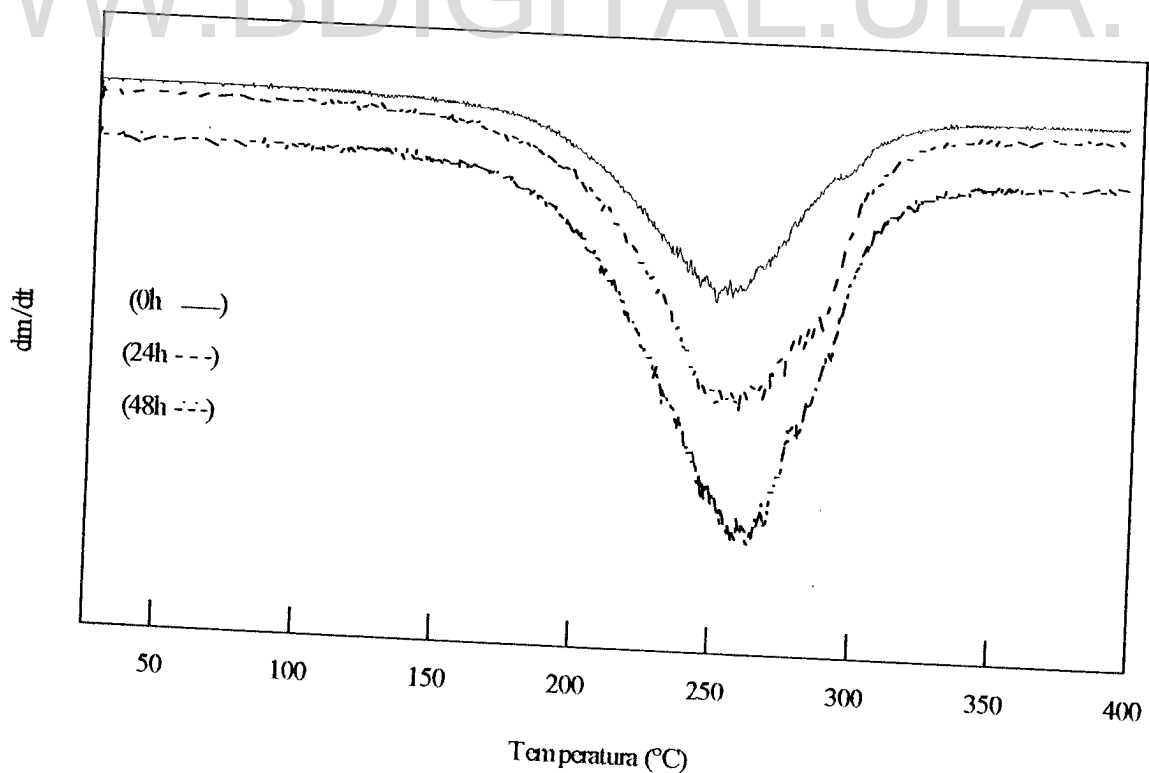


Fig. 4.12. Curvas diferenciales TG del MDI, muestra (i) a diferentes tiempos (0, 24, 48 h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

En las curvas de DTG, para ambas muestras (i) y (ii), se puede observar que en el tiempo de 48 horas el proceso de descomposición presenta temperaturas máximas muy cercanas. Este comportamiento térmico sugiere que el material en ambas muestras es heterogéneo y está compuesto por moléculas de diversas longitudes (pesos moleculares) que degradan con diferentes velocidades máximas de descomposición.

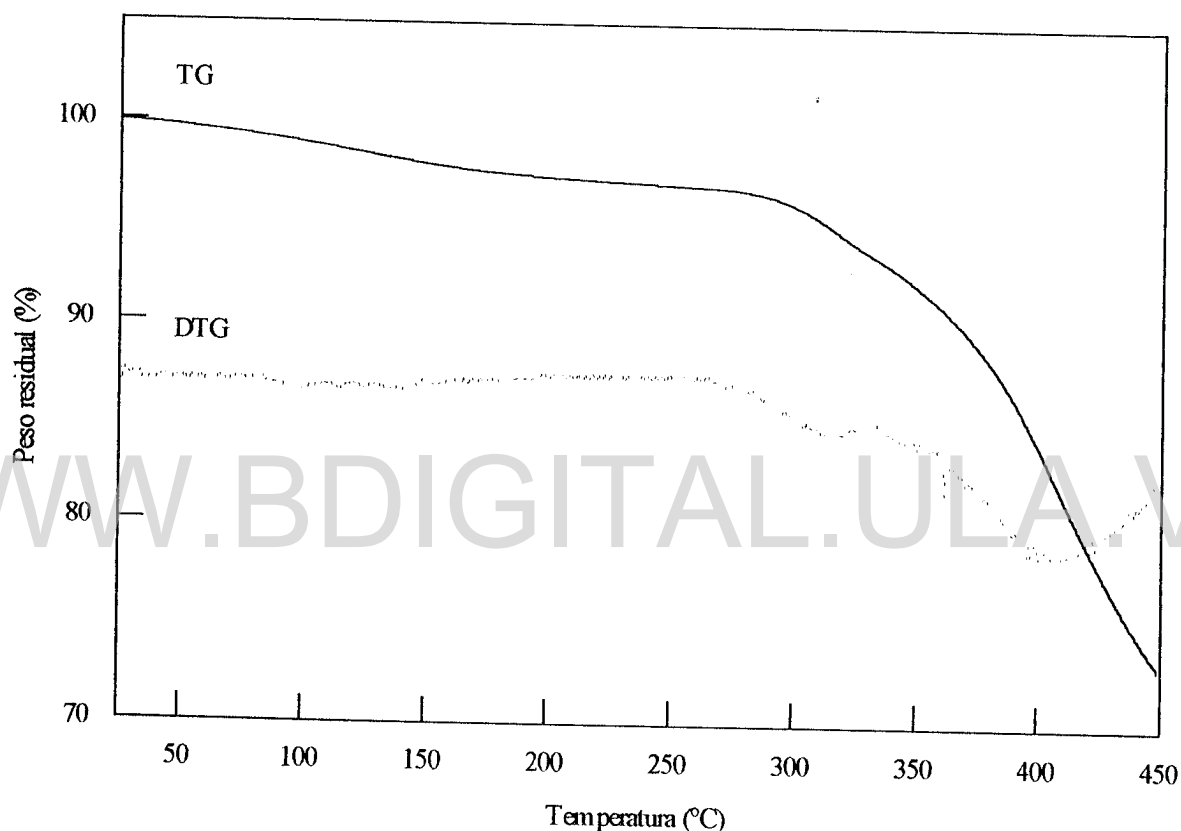


Fig. 4.13. Curva TG y diferencial DTG para MDI calentado a 24h a 100°C, muestra (ii). Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Los datos de las curvas TG para la muestra de MDI líquido examinada a los dos meses y el MDI fraguado indican que el material ha experimentado cambios en su estructura - reacciones de entrecruzamiento- que dan como resultado un material térmicamente muy estable. A elevadas temperaturas (>298°C) este material prácticamente no experimenta cambios en la masa con el calentamiento.

Licencia Creative Commons:

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

La estabilización térmica de las muestras de MDI puede deberse a la modificación química de los grupos terminales isocianatos del adhesivo. Estos grupos (N-C=O) reaccionan con el agua del ambiente formando poliureas y Biurets^(6,20,21). Esta modificación química podría explicar el hecho que la degradación térmica del MDI modificado ocurra a mayor temperatura.

4.2.3. Mezclas de MDI-agua.

En la Tabla 4.3 se resumen los datos termogravimétricos de las mezclas de MDI con agua al 12%, muestra (iii) y al 28%, muestra (iv). La temperatura inicial de pérdida de peso (T_i), las temperaturas máximas de volatilización ($T_{\max}$), el porcentaje de pérdida de peso ($P\%$) y los porcentajes de residuos ($R\%$) fueron obtenidos desde temperatura ambiente hasta los 350°C y 400°C para la muestra de dos meses.

Tabla 4.3. Parámetros del análisis termogravimétrico (TGA) de MDI-agua. Velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	t (h)	T_i $^\circ\text{C}$	E_i $^\circ\text{C}$	$T_{\max}$ $^\circ\text{C}$	P %	R %
(iii)	0					
	24	30	190	254, 268, 281	45	55
	48	30	190	268, 275	28	70
	2 meses	30	286	290, 393, 407	25	75
(iv)	0					
	24	30	184	261, 270	48	52
	48	30	190	385		
	2 meses	30	294	400	28	72

Muestra (iii)= MDI- agua al 12%

Muestra (iv)= MDI- agua al 28%

t = tiempo bajo condiciones ambientales.

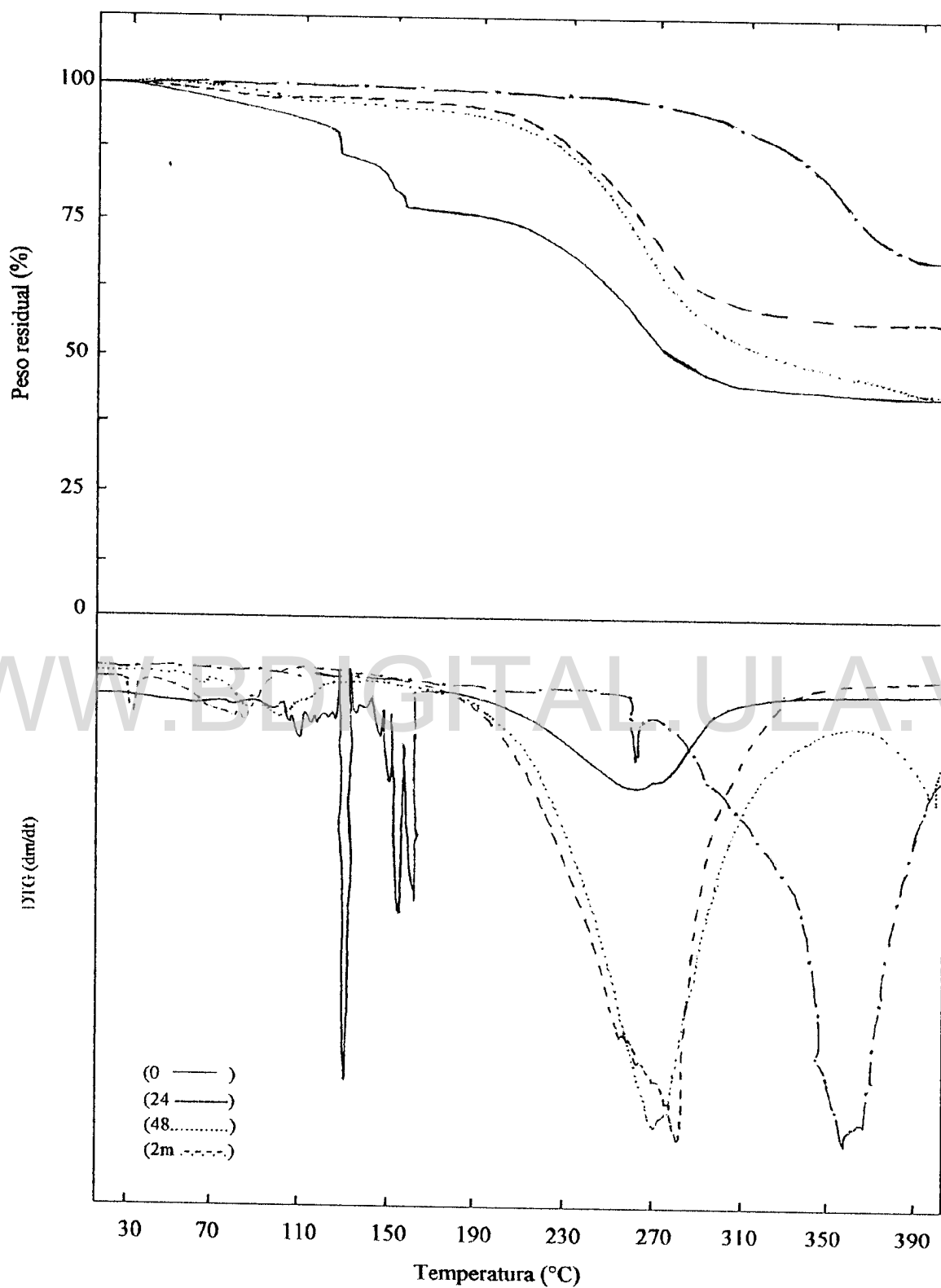
E_i = Temperatura inicial de la etapa de descomposición

En ambas muestras (iii) y (iv), inicialmente las curvas TG y diferenciales DTG que se muestran en las Figs. 4.14 y 4.15 (A) y (B), respectivamente indican pequeñas pérdidas de masa ($\sim 2\%$) que ocurren entre 30° y 120°C y las cuales se atribuyen a la evaporación de agua de la mezcla. Los termogramas resultantes para la muestra con 12% de agua en los tiempos de 24, 48 horas y 2 meses, [Fig. 4.14 (A) y (B)] muestran una sola etapa de

descomposición. El comportamiento de la mezcla con 28 % de agua [Fig. 4.15 (A) y (B)], es similar a la anterior excepto que esta muestra, para el tiempo de 48 horas, presenta dos etapas de degradación.

En los diagramas diferenciales (DTG) se puede apreciar que la temperatura máxima de volatilización ($T_{\max}$) aumenta en función del tiempo de exposición a las condiciones ambientales.

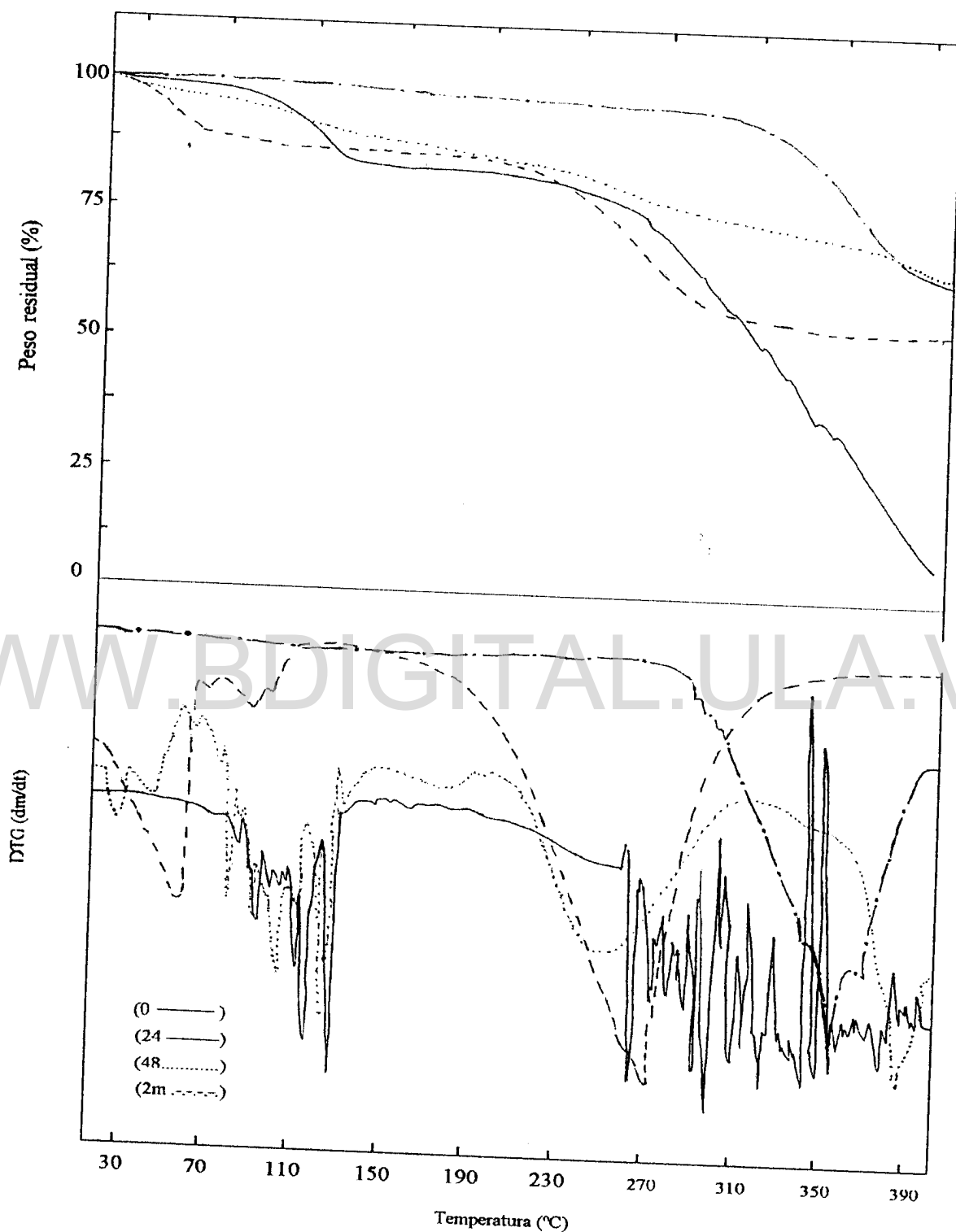
Se conoce que la química de los grupos isocianatos que éstos son altamente reactivos con compuestos que contienen hidrógenos activos, como el agua^(6,20-21). Estas reacciones pueden producir la modificación química de los grupos isocianatos terminales o en la cadena del adhesivo MDI, resultando macromoléculas que contendrían posiblemente grupos amina y/o podría ocurrir la formación de productos como poliureas y compuestos Biurets, de acuerdo a las reacciones anteriormente señaladas en el Capítulo 2. Como se puede observar de los resultados termogravimétricos en ambas muestras se observa la estabilización térmica del material, posiblemente debido a la presencia de estos nuevos compuestos. La mezcla de MDI-agua (28%) para el tiempo de 48 horas, donde se esperaría que ocurriera una modificación de un mayor número de grupos isocianatos, da como resultado dos temperaturas máximas de volatilización. Esto posiblemente es una evidencia de la formación de macromoléculas de MDI modificadas o mayor cantidad de estos productos que en el análisis se diferencian claramente en sus estabilidades térmicas.



Figs. 4.14. (A) Curvas de TG y (B) DTG para la mezcla MDI- H₂O (12%) a diferentes tiempos de exposición (0, 24 y 48h) a las condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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



Figs. 4.15. Curvas de TG (A) y DTG (B) para las mezclas de MDI- H₂O (28%) a diferentes tiempos de exposición (0, 24 y 48h) a las condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

4.2.4. Mezclas de MDI con sales CCA

Las mezclas de MDI con las sales CCA previamente desecadas fueron analizadas termogravimetricamente. En los experimentos se emplearon dos proporciones del componente CCA', al 1% muestra (v) y al 4% muestra (vi). Los datos termogravimétricos resultantes se señalan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Parámetros del análisis termogravimétrico (TGA) de MDI líquido-CCA. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	t (h)	T _i °C	E _i °C	T _{max} °C	P %	R %
(v)	0	25	174-280	256	47	44
	24	25	176-355	253, 265, 274	43	58
	48	70	173-371	275, 296	55	46
	2 meses	30	264-450	291, 322, 328, 400	24	67 (450°C)
(vi)	0	25	175-324	252	56	44
	24	25	173-390	261, 273, 291	52	49
	48	25	174-376	270, 275, 294	57	43
	2 meses	30	262-450	383, 390	24	67 (450°C)

Muestra (v) = MDI - sales CCA al 1%

Muestra (vi) = MDI - sales CCA al 4%

T_i = Temperatura inicial de pérdida de masa;

T_{max} = temperatura máxima de volatilización;

R(%) = Porcentaje de residuo;

E_i = Temperaturas de descomposición

% P = Porcentaje de pérdida de masa.

t = tiempo bajo condiciones ambientales

Los termogramas obtenidos para las diferentes mezclas en los distintos tiempos (0, 24 y 48 horas) fueron similares. En la figura 4.16 (A) se muestra la curva TG de la mezcla MDI-CCA al 4% después de 24 horas. En ella se observa una pérdida inicial de masa muy pequeña y una sola etapa de degradación. La primera pérdida de peso se debe a la evaporación del agua adsorbida por las sales, posiblemente debido a la naturaleza higroscópica de los componentes de la sal CCA. Los residuos obtenidos a 400°C tienden a aumentar con el tiempo.

En el termograma TG diferencial (DTG), en la Fig. 4.16 (B), se puede apreciar que la temperatura máxima de volatilización (T_{max}) de las muestras examinadas aumenta para los diferentes tiempos lo cual indica que la estabilidad térmica de las mezclas es mayor en

función del tiempo permanencia en contacto con las sales CCA, aún después de ser desecadas. Como resultado del carácter higroscópico de los componentes de la CCA, se esperaría que el MDI reaccionara con ellas produciendo poliureas y compuestos Biurets. No obstante, los grupos aromáticos del MDI también podrían reaccionar con los componentes de la CCA, entre ellos el CrO_3 que es un compuesto fuertemente oxidante, para dar compuestos que posiblemente tengan mayor estabilidad térmica que el MDI no modificado.

Los resultados termogravimétricos obtenidos indican que las mezclas MDI-CCA tienen un comportamiento térmico similar a los observados en las mezclas de MDI con agua. Por esta razón, se puede inferir que la estabilización térmica de estas mezclas se podría explicar por la reacción de los grupos isocianatos terminales del adhesivo con el agua remanente en las sales CCA.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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

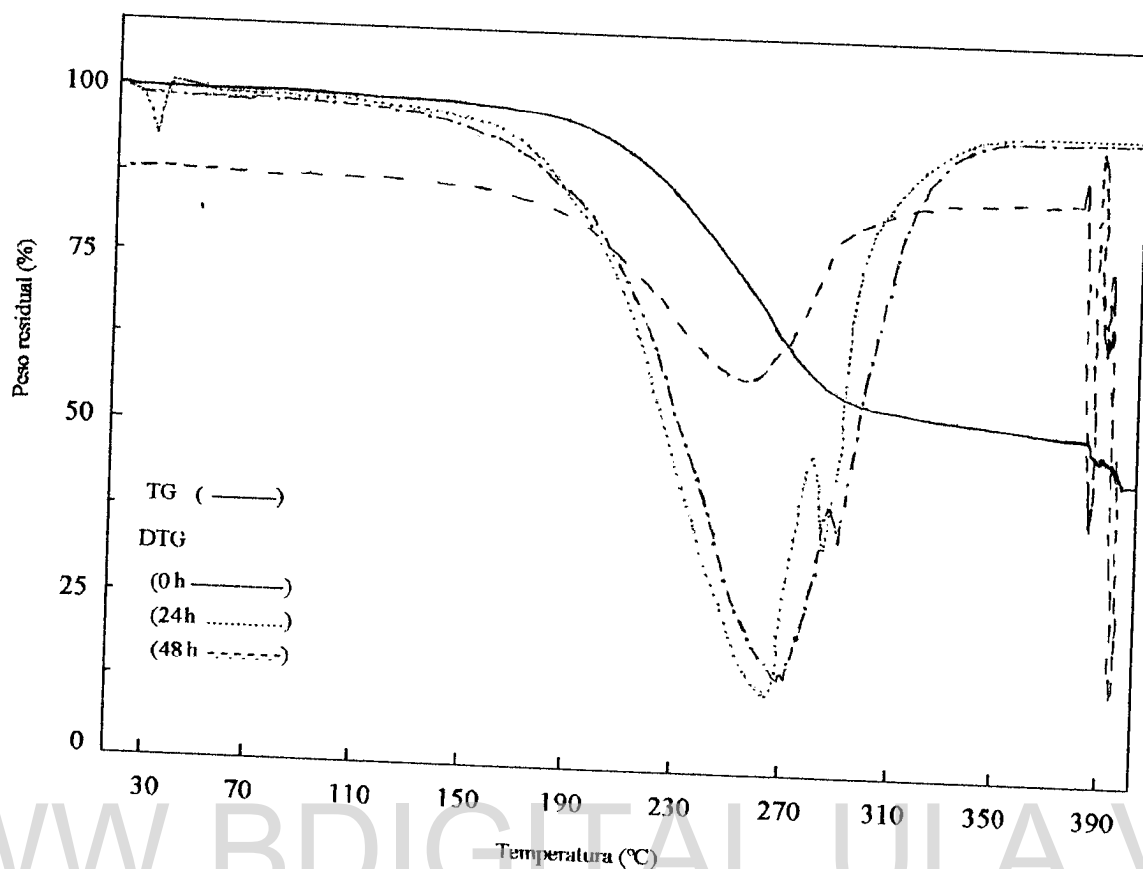


Fig. 4.16 (A) Curva TG y (B) DTG de la mezcla MDI- CCA al 4%, a los diferentes tiempos (0, 24 y 48 h) bajo condiciones ambientales. Velocidad de calentamiento 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

4.2.5. Mezcla de MDI - sales modelos

4.2.5.1. MDI - sulfato cúprico pentahidratado

En la Tabla 4.5. se resumen los datos termogravimétricos de las mezclas de MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en dos proporciones en peso: muestra al 1% (vii) y muestra al 4%p/p (viii), analizadas a diferentes tiempos (0, 24 y 48h).

Muestra	t (h)	T_1 (°C)	E_1 (°C)		R %
				$T_{\text{Max.}}^I$ (°C)	
(i)	0	87	173-378	270	44
	24	25	177-390	270	48
	48	70	176-390	275-291	49
(ii)	0	80	174-390	274-294	47
	24	70	174-390	270-282	56
	48	70	174-373	296-308	53

Muestra (vii) MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1%);

Muestra (viii)= MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4%)

t= Tiempo de exposición en condiciones ambientales .

T_1 = Temperatura inicial de pérdida de peso.

E_1 = Temperatura de la etapa de volatilización.

T_{max} = Temperatura máxima de volatilización.

R(%) = Porcentaje de residuo a 400°C.

En las mezclas de MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 1% p/p, muestra (vii) y al 4% p/p, muestra (viii), los termogramas TG indican que el material presenta una etapa de pérdida de peso. En las Figs. 4.17 (A) y (B) se muestran los termogramas (TG) y las curvas diferenciales (DTG) para la mezcla MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ al 4% p/p. Las pequeñas pérdidas de masa que se observan inicialmente son posiblemente originadas por la volatilización del agua de cristalización presente en el sulfato cúprico, ya que concuerdan bien con la temperaturas de pérdidas de peso mostradas en el TG de la sal sola. A mayor temperatura se observa el proceso de descomposición del adhesivo MDI. Para los experimentos TG que se realizaron en las diferentes muestras mantenidas bajo condiciones ambientales por diferentes tiempos (0, 24 y 48 horas) el residuo que se obtiene a 400°C tiende a aumentar con el tiempo. En las curvas DTG [Fig.4.17 (B)], también se observa que las temperaturas máximas de descomposición (T_{max}) son mayores en función del tiempo.

Licencia Creative Commons:

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

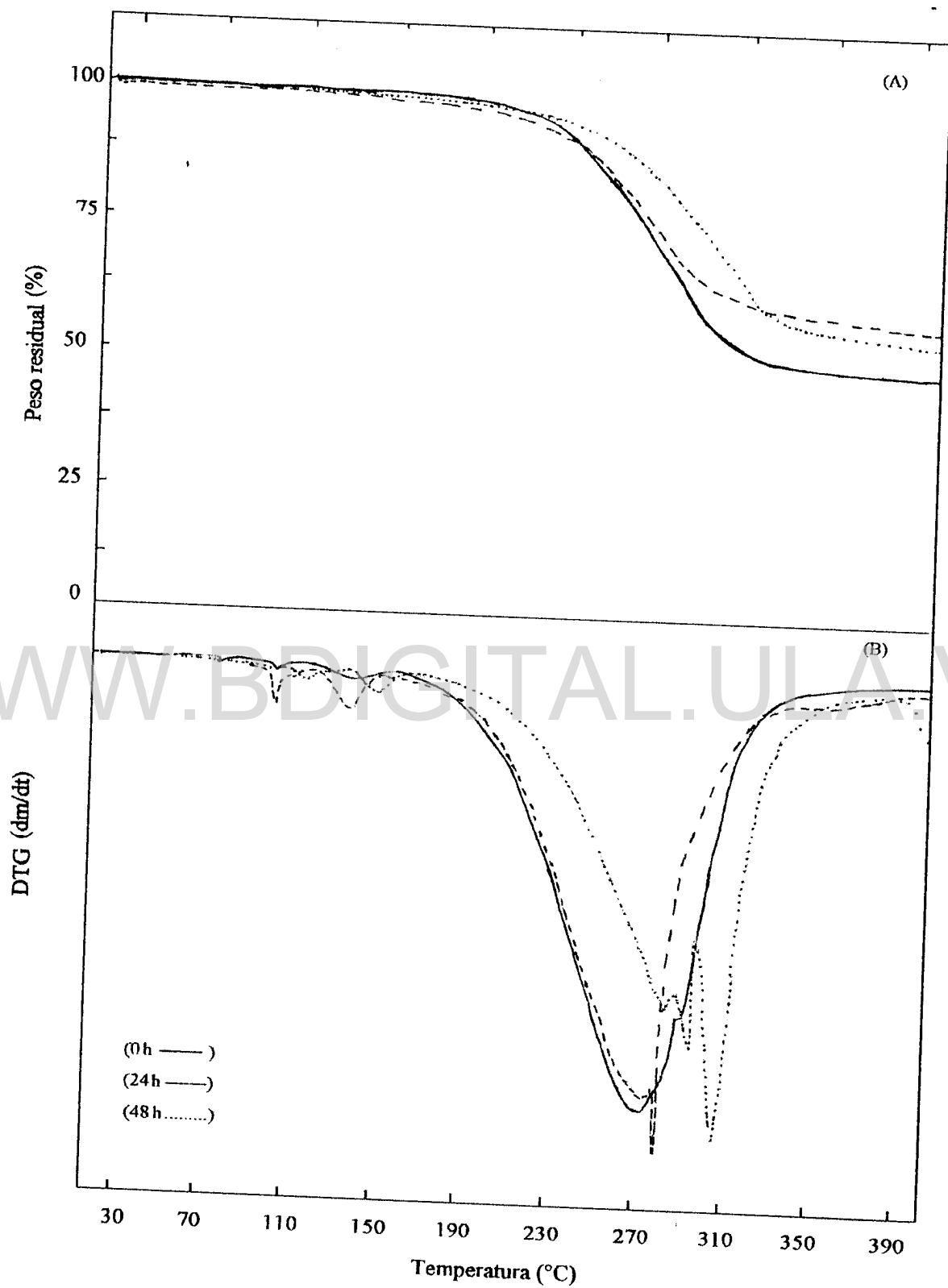


Fig. 4.17. Termogramas TG (A) y curvas DTG (B) para la mezcla de MDI- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (4%p/p), a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

4.2.5.2. MDI-arseniato de sodio

Del análisis termogravimétrico de las mezclas de MDI- arseniato de sodio en las proporciones en peso: 1%, (muestra viii) y 4%, (muestra ix) se obtuvieron los resultados que se señalan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros del análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas de MDI- arse-niato de sodio pentahidratado ($\text{NaHAS}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	t	T_I ($^\circ\text{C}$)	E_1 ($^\circ\text{C}$)	$T_{\max}$ ($^\circ\text{C}$)	P (%)	R (%)
(viii)	0	30	190-381	286, 303	51	49
	24	30	190-390	298, 314	52	48
	48	30	190-390	298, 372	45	55
(ix)	0	30	159-385	282	53	40
	24	30	190-385	292, 317	54	46
	48	30	190-386	286, 301	46	54

Muestra (viii) = MDI- $\text{NaHAS}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1% p/p)

Muestra (ix) = MDI- $\text{NaHAS}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4% p/p)

t = tiempo bajo condiciones ambientales;

T_I = Temperatura inicial de pérdida de peso.

E_1 = Intervalo de temperatura de la etapa de volatilización.

$T_{\max}$ = temperatura máxima de volatilización.

P(%)= Porcentaje de pérdida de masa.

R (%)= Porcentaje de residuo a los 350°C .

En las curvas de TG para la muestra (viii) y (ix) se observa que la descomposición térmica del material ocurre en una sola etapa. En las mezclas de MDI- $\text{NaHAS}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ muestras (viii) y (ix) los termogramas obtenidos para los diferentes tiempos (0, 24, 48 horas) muestran pequeños porcentajes de pérdidas de masa, las cuales se originan probablemente por la volatilización del agua de cristalización contenida en el arseniato de sodio. El material residual obtenido hasta 400°C aumenta en función del tiempo de exposición de las muestras al ambiente. Las curvas diferenciales (DTG) indican que las temperaturas máximas de volatilización se incrementan con el tiempo. Los termogramas TG y diferenciales DTG para la muestra (ix) con un contenido de la sal del 4%, se muestran en la Fig. 4.18 (A) y (B) para los diferentes tiempos (0, 24, 48 horas).

Licencia Creative Commons:

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

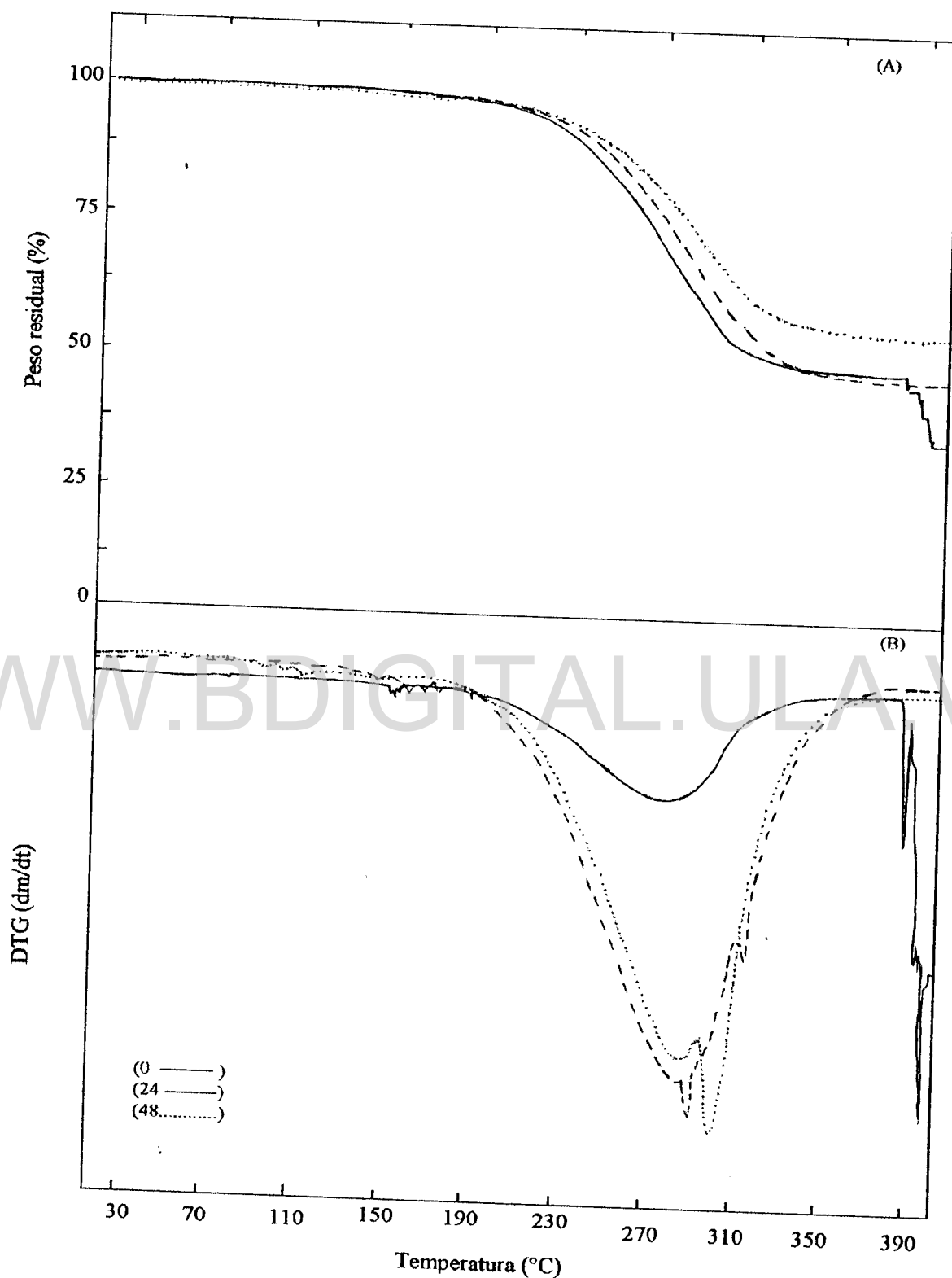


Fig. 4.18. Termogramas TG (A) y DTG (B) para la mezcla de MDI-arseniato de sodio heptahidratado al 4% (p/p) a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

4.2.5.3. MDI-dicromato de potasio

Las etapas de pérdidas de masa, la temperaturas máximas de descomposición y el porcentaje de residuo resultante en las distintas mezclas de MDI-dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) preparadas empleando porcentajes en peso de 1% (muestra x) y 4% (muestra xi) analizadas desde temperatura ambiente hasta $350^\circ C$, se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Parámetros del análisis termogravimétrico (TG) de mezcla MDI- dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) al 1 y 4%/p/p. Velocidad de calentamiento $10^\circ C/min$ en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	t (h)	T_i ($^\circ C$)	E_i ($^\circ C$)	T_{max} ($^\circ C$)	P (%)	R (%)
(x)	0	25	173-376	276,289,299	52	44
	24	30	174-385	272,293	50	49
	48	25	190-390	294,310	49	51
(xi)	0	30	175-381	263	57	42
	24	30	176-385	270	51	49
	48	25	178-390	287	49	51

Muestra (x) = MDI- $K_2Cr_2O_7$ (1% p/p). ;

t = tiempo bajo condiciones ambientales.

E_i = Intervalos de temperaturas de la etapa de volatilización.

T_{max} = temperatura máxima de volatilización.

P(%) = Porcentaje de pérdida de masa.

Muestra (xi) = MDI $K_2Cr_2O_7$ (4% p/p).

T_i = Temperatura inicial de pérdida de peso.

R (%) = Porcentaje de residuo a $350^\circ C$.

Para las mezclas de MDI- $K_2Cr_2O_7$ al 1% p/p (muestra x) y MDI- $K_2Cr_2O_7$ al 4% p/p (muestra xi), las curvas TG presentan un pequeño porcentaje de pérdida de masa posiblemente debido a la evaporación del agua adsorbida por la mezcla. Para los diferentes tiempos (0, 24, 48 horas) los termogramas TG indican que la descomposición del material ocurre en una sola etapa. El material residual se incrementa en función del tiempo transcurrido después de la preparación de la muestra. Las curvas diferenciales DTG muestran las temperaturas máximas de volatilización durante la descomposición de la mezcla las cuales son mayores en función del tiempo de contacto de la mezcla con la sal $K_2Cr_2O_7$.

Para la mezcla MDI - $K_2Cr_2O_7$ al 4% p/p son representadas las curvas (A) TG y (B) DTG en la Figura 4.19, para los diferentes tiempos (0,24 y 48h).

Licencia Creative Commons:

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

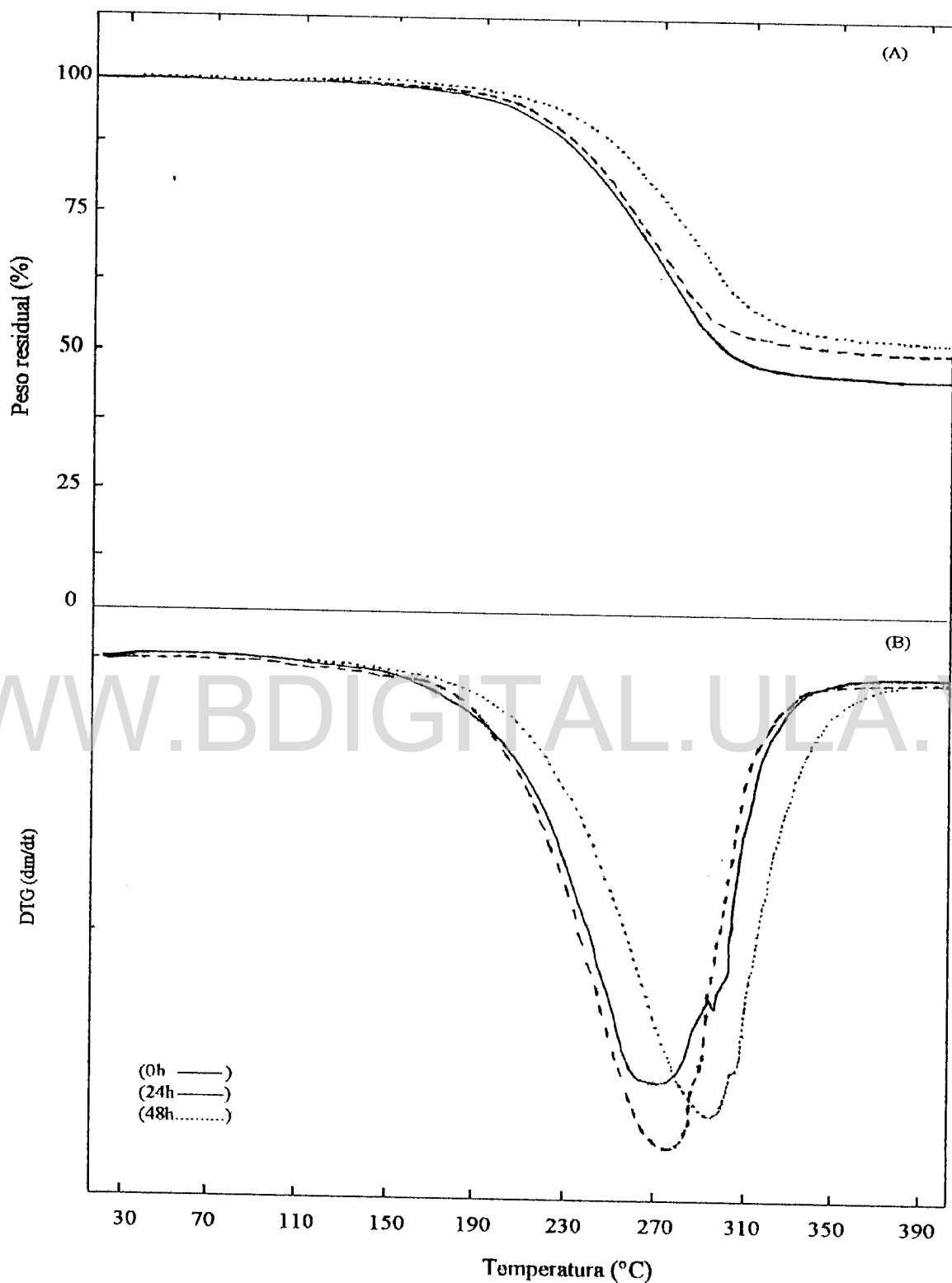


Fig. 4.19. Termogramas TG (A) y DTG (B) para la mezcla de la mezcla de MDI-dicromato de potasio al 4% (p/p) a diferentes tiempos (0, 24 y 48h) bajo condiciones ambientales. Calentamiento a velocidad de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

Del análisis termogravimétrico de las mezclas de MDI con los componentes: agua, sales CCA y las sales modelos: sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), se observa que el comportamiento térmico del MDI muestra una estabilización térmica en comparación con las muestras de MDI degradadas aisladamente, bajo las mismas condiciones. Es de hacer notar que en la región de degradación de las mezclas de MDI con agua y arseniato de sodio heptahidratado el intervalo de temperatura donde ocurre la descomposición está desplazado hacia temperaturas mayores. Este comportamiento sugiere que la estabilidad del material es mayor que la observada en las otras mezclas analizadas. Esto se explica debido a que los mencionados compuestos contienen un mayor porcentaje de agua, por lo que se esperaría que se hallan modificado una mayor cantidad de grupos isocianatos en el MDI para dar mayor cantidad de MDI modificado y compuestos de tipo poliurea y Biuret.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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

4.2.6. Madera de pino caribe.

El análisis termogravimétrico (ATG) fue empleado para examinar la estabilidad térmica de la madera de pino caribe a 12 y 28 por ciento de contenido de humedad, natural y preservada con soluciones de CCA al 1 y 4% p/v, cuyas retenciones fueron de 4,4 y 12,6 kg/m³, respectivamente. Los experimentos fueron realizados desde temperatura ambiente hasta 400°C, en atmósfera de nitrógeno. Los datos termogravimétricos se señalan en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Resultados termogravimétricos de la madera de pino caribe var hondurensis. Velocidad de calentamiento a 10°C/min.

Muestra	E ₁			E ₂			R (%)
	T ₁ (°C)	T _{Max} ¹ (°C)	P (%)	T ₁ (°C)	T _{Max} ² (°C)	P (%)	
Madera Natural (CH 12%)	25	60	7	157	361	64	29
Madera Natural (CH 28%)	25	100	75	-	-	-	1
Madera Preservada (1%, CH 2%)	25	54	10	176	347	59	31
Madera Preservada (1%, CH 28%)	25	51	24	176	346	47	25
Madera Preservada (4%, CH12%)	25	56	12	180	341	52	35
Madera Preservada (4%, CH 28%)	25	54	21	180	341	46	31

T₁ = Temperatura inicial de pérdida de peso;
T_{max} = temperatura máxima de volatilización.
R(%) = Porcentaje de residuo.

E = Etapas del proceso de pérdida de masa.
P(%) = Porcentaje de pérdida de masa.

Los termogramas TG de la madera natural y preservada que se ilustran en la Fig. 4.20 (A) indican que las diferentes muestras presentan dos etapas de volatilización, lo cual sugiere un comportamiento térmico similar en ambas muestras madera (al natural y preservada). A la temperatura de aproximadamente 25°C todas las muestras de pino caribe experimentan una pérdida inicial de peso, la cual puede atribuirse a la evaporación del agua adsorbida en las muestras de madera. También se puede observar que los residuos obtenidos a 400°C tienden a incrementar en función de la retención del preservante en la madera. En la Fig. 4.20 (B) se puede observar que las curvas diferenciales DTG indican dos regiones de pérdida de peso para todas las muestras de madera estudiadas.

Licencia Creative Commons:

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

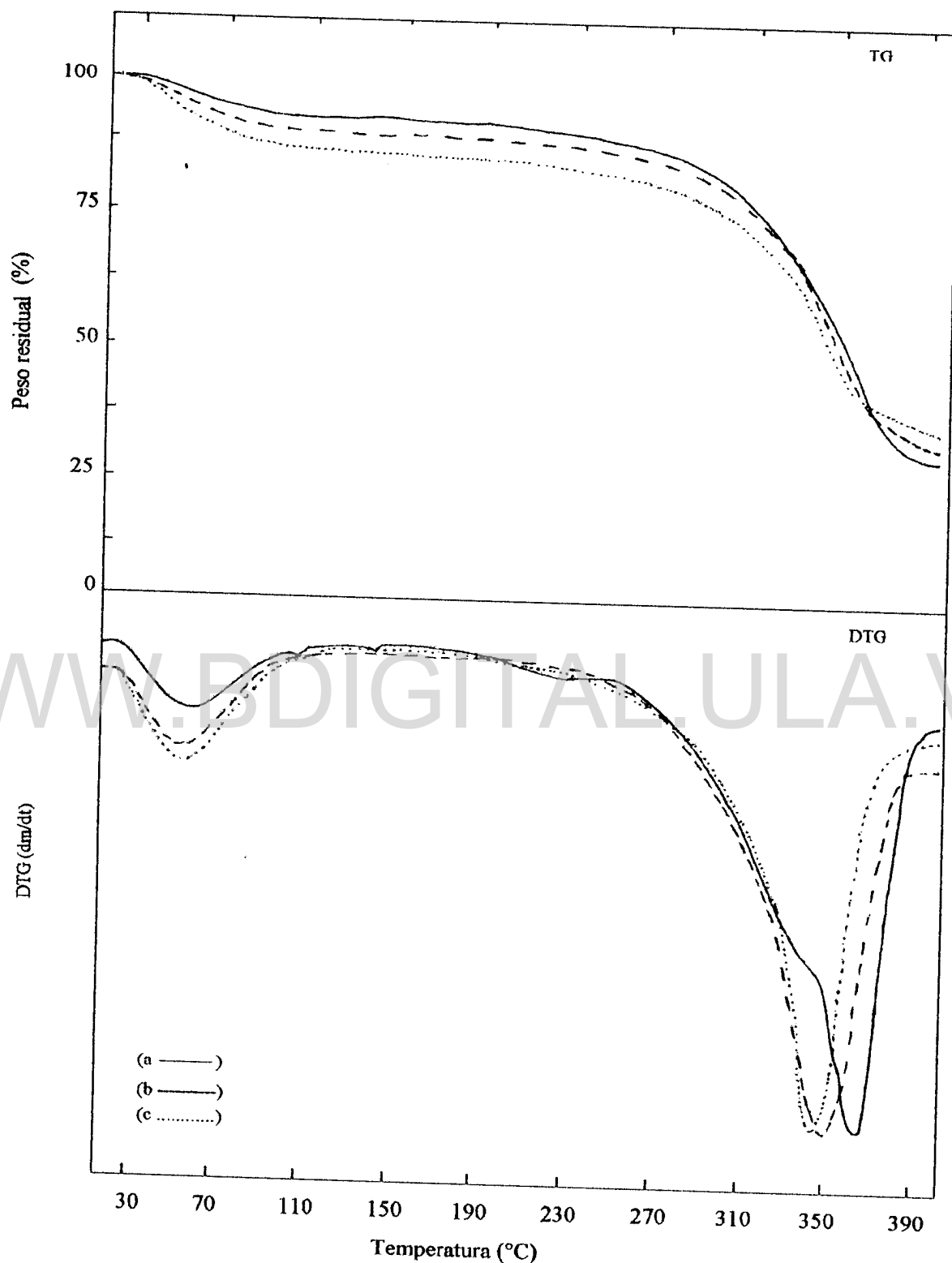


Fig. 4.20. Termogramas TG y DTG para las muestras de madera de pino caribe al 12% CH: (a) natural y preservadas con CCA con retenciones de: (b) 6,4 Kg/m³ y (c) 9,6 Kg/m³. Velocidad de calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

Para los tres tipos de muestras analizadas (naturales y preservadas), en la primera región (25 a 90°C) las temperaturas máximas de volatilización ($T_{Max.}$) están muy próximas. En la segunda región donde ocurre la mayor pérdida de peso, la descomposición térmica en la madera natural empieza alrededor de 157°C, y en las muestras preservadas a los dos niveles de retención (4,4 y 12,6 kg/m³) se inicia a temperatura más elevada 176° y 180°C, respectivamente. Este proceso principal de volatilización se extiende hasta los 400°C, sin embargo, las temperaturas máximas de volatilización se desplazan a temperaturas más bajas a medida que aumenta la retención de CCA en las muestras de madera preservadas.

En estudios anteriores realizados en muestras de madera natural degradadas a diferentes temperaturas, se ha encontrado que la formación de diferentes gases como: CO, CO₂, metanol y ácido acético se inicia aproximadamente a la temperatura de 150°C. También han sido sugerido que estos compuestos provienen de la descomposición térmica de la celulosa, lignina y hemicelulosa y que el proceso de pirólisis de los componentes de la madera natural ocurre a temperaturas desde los 260°C^(36,78).

A partir de los resultados del análisis termogravimétrico se infiere que las sales CCA pueden causar una modificación en el proceso de descomposición térmica de la madera preservada. En las curvas de DTG de las maderas preservadas se observa que la temperatura inicial de pérdida de peso está desplazada hacia temperaturas más elevadas, lo cual indica que la iniciación del proceso de descomposición ha sido retardada. Por otra parte, la etapa donde ocurre la mayor pérdida de peso, y que ha sido atribuida a la pirólisis de los componentes de la madera se desplaza a temperaturas más bajas, lo cual sugiere un efecto de aceleración de las reacciones que ocurren durante este proceso. También se observa que el residuo carbonaceo que permanece después del calentamiento es mayor en las muestras preservadas, lo cual sugiere que la sal CCA interviene en las reacciones de terminación del proceso de pirólisis de la madera preservada.

Hirata⁽⁹⁷⁾ estudió el comportamiento térmico de madera preservada con sales CCA, en dos ambientes: atmósfera de aire y de gas helio, mediante la técnica de TGA. De acuerdo a los

Licencia Creative Commons:

resultados determinó que la descomposición térmica ocurre en dos etapas con intervalos de temperaturas más elevados en atmósfera de helio que en presencia de aire. En este trabajo, los resultados del análisis termogravimétrico de la madera de pino caribe al natural y preservada con sales CCA indican un comportamiento similar en atmósfera inerte de gas nitrógeno.

4.2.7. Mezclas de MDI con madera.

Los resultados termogravimétricos de las mezclas de MDI con madera de pino caribe natural y preservadas se resumen en las Tablas 4.9 y 4.10. Las diferentes mezclas fueron analizadas a diferentes tiempos después de su preparación (0, 24 y 48 horas), desde temperatura ambiente hasta 400°C en atmósfera de nitrógeno.

Tabla 4.9. Análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas de MDI con madera de pino caribe natural al 12 y 28% de CH. Calentamiento a 10°C/min.

Muestra	t (h)	E ₁			E ₂			E ₃			R (%)
		T _i (°C)	T _{Max} ¹ (°C)	P (%)	T _i (°C)	T _{Max} ² (°C)	P (%)	T _i (°C)	T _{Max} ³ (°C)	P (%)	
(xi)	0	25	56	5	150	247	29	310	371	22	44
	24	25	56	4	150	245	26	308	370	22	47
	48	25	56	3	150	247	28	300	371	22	45
(xii)	0	25	73	36	150	261	25	315	370	6	32
	24	25	50	17	150	262	32	325	376	9	40
	48	25	41	3	152	279	27	-	-	-	65

Muestra (xi) = Mezclas MDI- madera natural con 12% CH

Muestra(xii)= Mezclas MDI- madera natural con 28%CH

t = tiempo bajo condiciones ambientales.

E = etapas del proceso de pérdida de masa.

T_i = Temperatura inicial de pérdida de peso.

T_{Max} = temperatura máxima de volatilización.

P(%) = Porcentaje de pérdida de masa.

R(%) = Porcentaje de residuo.

Licencia Creative Commons:

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

Tabla 4.10. Análisis térmico (TGA) de las mezclas de MDI con madera de pino caribe preservada con sales CCA al 1 y 4%p/p y CH de 12 y 28%. Calentamiento a 10°C/min.

Muestra	t (h)	E ₁			E ₂			E ₃			R (%)
		T ₁ (°C)	T _{Max} ¹ (°C)	P (%)	T ₁ (°C)	T _{Max} ² (°C)	P (%)	T ₁ (°C)	T _{Max} ³ (°C)	P (%)	
(xiii)	0	25	48	5	150	241	28	310	357	24	44
	24	25	54	4	150	249	29	310	360	22	46
	48	25	53	4	150	252	32	310	361	17	47
(xiv)	0	25	49	4	150	251	35	317	361	16	43
	24	25	56	3	150	253	34	316	362	16	46
	48	25	58	4	150	244	27	300	362	21	47
(xv)	0	25	54	6	150	250	31	310	353	18	45
	24	25	54	5	150	250	29	308	357	19	48
	48	25	58	4	150	250	26	300	351	20	50
(xvi)	0	25	49	6	150	245	32	312	359	17	45
	24	25	58	4	150	250	29	300	360	18	49
	48	25	53	4	150	250	27	300	359	20	49

Muestra (xiii)= Mezcla MDI- Mad. Preservada (1%) y 12% de CH.

Muestra (xiv)= Mezcla MDI- Mad. Preservada (1%) y 28% de CH.

Muestra (xv)= Mezcla MDI- Mad. Preservada (4%) y 12% de CH.

Muestra (xvi) = Mezcla MDI- Mad. Preservada (4%) y 12% de CH.

Los parámetros son similares a la Tabla 4.9.

Las curvas TG representadas en la Fig. 4.21(A) indican que todas las mezclas tienen tres etapas de pérdidas de masa. En todas las muestras el primer proceso se inicia a los 25°C y corresponde a la volatilización del agua adsorbida en la madera. En la segunda etapa se evidencia una mayor pérdida de peso, observándose que el porcentaje de pérdida de masa es similar en las distintas muestras analizadas. En las curvas diferenciales TG indicadas en la Fig. 4.21 (B) se observa que esta etapa se inicia a los 150°C y ocurre en un intervalo amplio de temperaturas. El tercer proceso de degradación muestra un porcentaje de pérdida de masa menor que se inicia aproximadamente a los 300°C. Las temperaturas máximas de volatilización (T_{max}) se ubican alrededor de 350°C para las diferentes muestras examinadas. El residuo obtenido a los 400°C fue un material carbonaceo, que en las distintas muestras examinadas el porcentaje de éste se incrementó en función del tiempo.

Licencia Creative Commons:

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

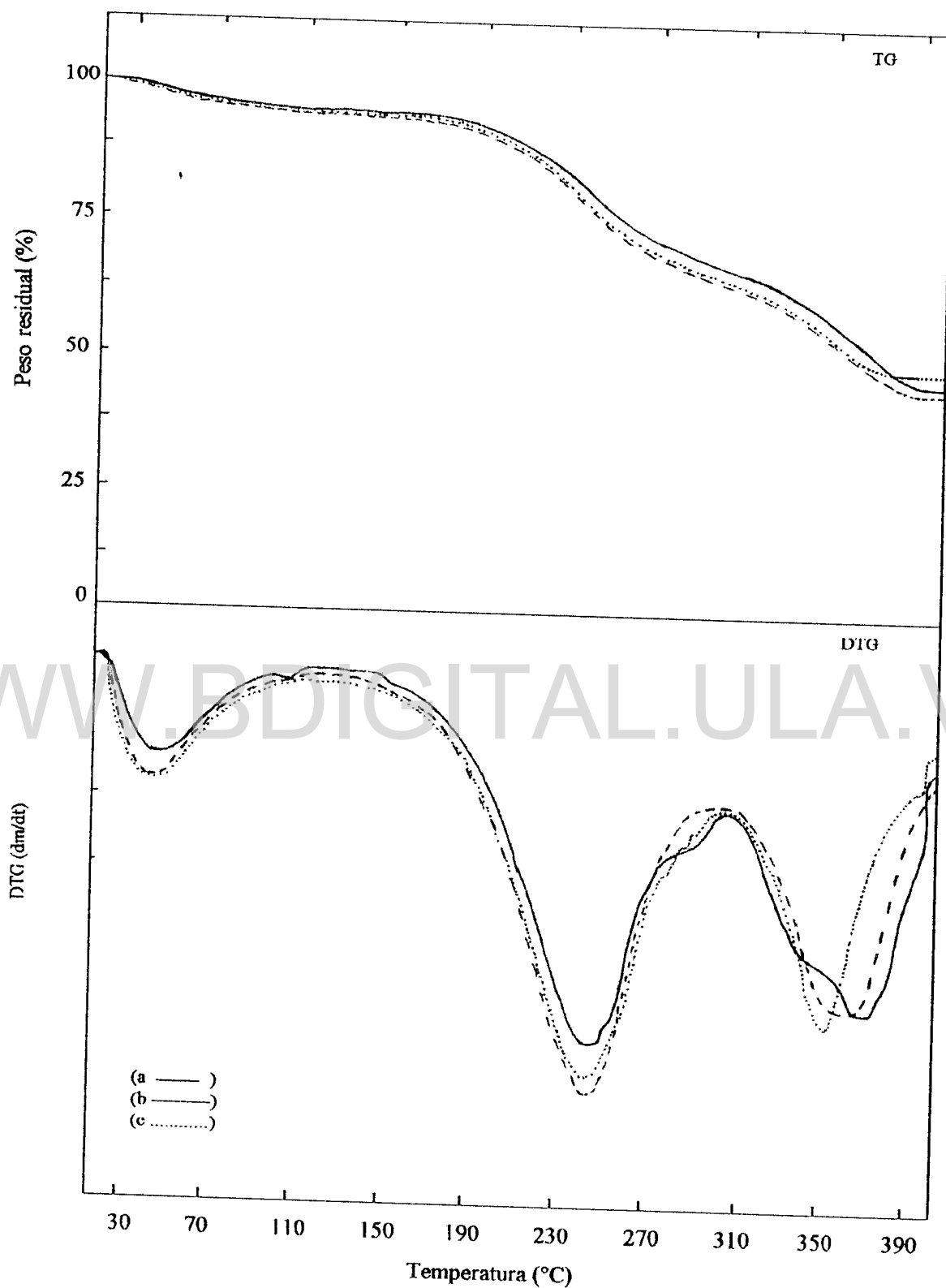


Fig. 4.21. Termogramas TG y curvas DTG para las mezclas de MDI con: madera natural al 12% de CH (a), preservada al 1% (b) y 4% (c) de concentración. Velocidad de calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

Las temperaturas en las cuales ocurren los procesos de degradación térmica de las mezclas están muy cercanas a las observadas en los compuestos MDI y madera de pino caribe, cuando se degradan aisladamente bajo las mismas condiciones. Por esta razón el segundo proceso de descomposición observado podría atribuirse principalmente a la degradación térmica del MDI. Sin embargo, en esta región la madera también comienza a experimentar el proceso de descomposición térmica, por lo que también contribuye al proceso de volatilización observado.

La diferencia más notable observada en los termogramas, es que la segunda etapa de degradación de las mezclas que contenían madera al 28% de humedad presentan temperaturas máximas de volatilización ($T_{max.}$) más elevadas en comparación a las mezclas con madera a un 12% de contenido de humedad. En la tercera etapa de degradación donde ocurre el proceso de pirólisis de la madera, la temperatura inicial (T_i^3) y la temperatura máxima de descomposición ($T^3_{max.}$) son más elevadas que en la madera sin adhesivo. Por esta razón se supone que la madera se estabiliza térmicamente cuando esta mezclada con MDI.

Como fue discutido anteriormente, el análisis espectroscópico IR de las mezclas MDI-madera evidenció la presencia de enlaces uretanos originados por la reacción de los grupos hidróxilos (-OH) de los diferentes componentes de la madera con los grupos isocianatos del MDI. Igualmente fueron observadas las señales de los grupos poliurea y Biurets que se atribuyen son formados por la reacción de los grupos isocianatos del MDI con el agua presente en la madera^(6,20,21).

De acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos la estabilización térmica observada en la madera mezclada con el MDI podría originarse debido a la modificación química ocasionada por la formación de los enlaces uretanos.

Licencia Creative Commons:

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

4.3. Análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB)

4.3.1. Sales CCA

En la figura 4.22 se muestra el termograma DSC de las sales cupro-cromo-arsenicales (CCA), donde se distinguen cuatro transiciones endotérmicas que se extienden en un amplio rango de temperaturas, entre 90- 126°C, 132 - 245°C y 294 - 328°C. En la tercera endoterma se observa un máximo centrado en 199°C, que podría estar relacionado con el punto de fusión de esta mezcla compleja. La cuarta transición endotérmica podría asociarse a la fusión de las sales de CrO_3 y As_2O_5 , ya que estas temperaturas están cercanas a sus puntos de fusión cuando están puras. Las transiciones exotérmicas a elevadas temperaturas (295 -350°C) podrían deberse a procesos de descomposición del material

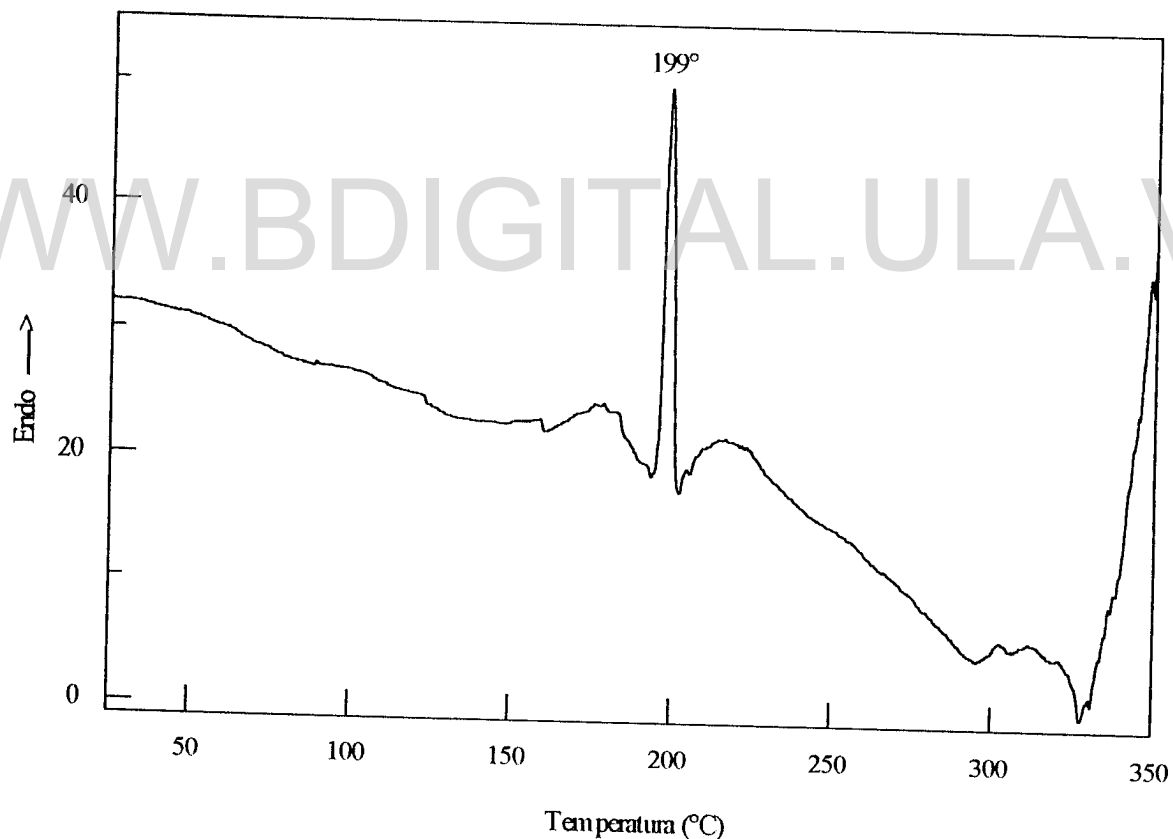


Fig. 4.22. Termograma CDB de las sales cupro-cromo-arsenicales (CCA). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

Licencia Creative Commons:

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

4.3.2. Sales Modelos.

4.3.2.1. Sulfato de cobre pentahidratado

El termograma CDB (Fig. 4.23) del sulfato cúprico pentahidratado presenta tres picos endotérmicos centrados en 107°, 130° y 267°C, respectivamente. La primera transición se atribuye a la fusión del compuesto. La segunda esta asociada con la evaporación del agua de cristalización. Estos procesos térmicos ocurren a temperaturas donde se han observado las etapas de pérdida de masa en la curva TG.

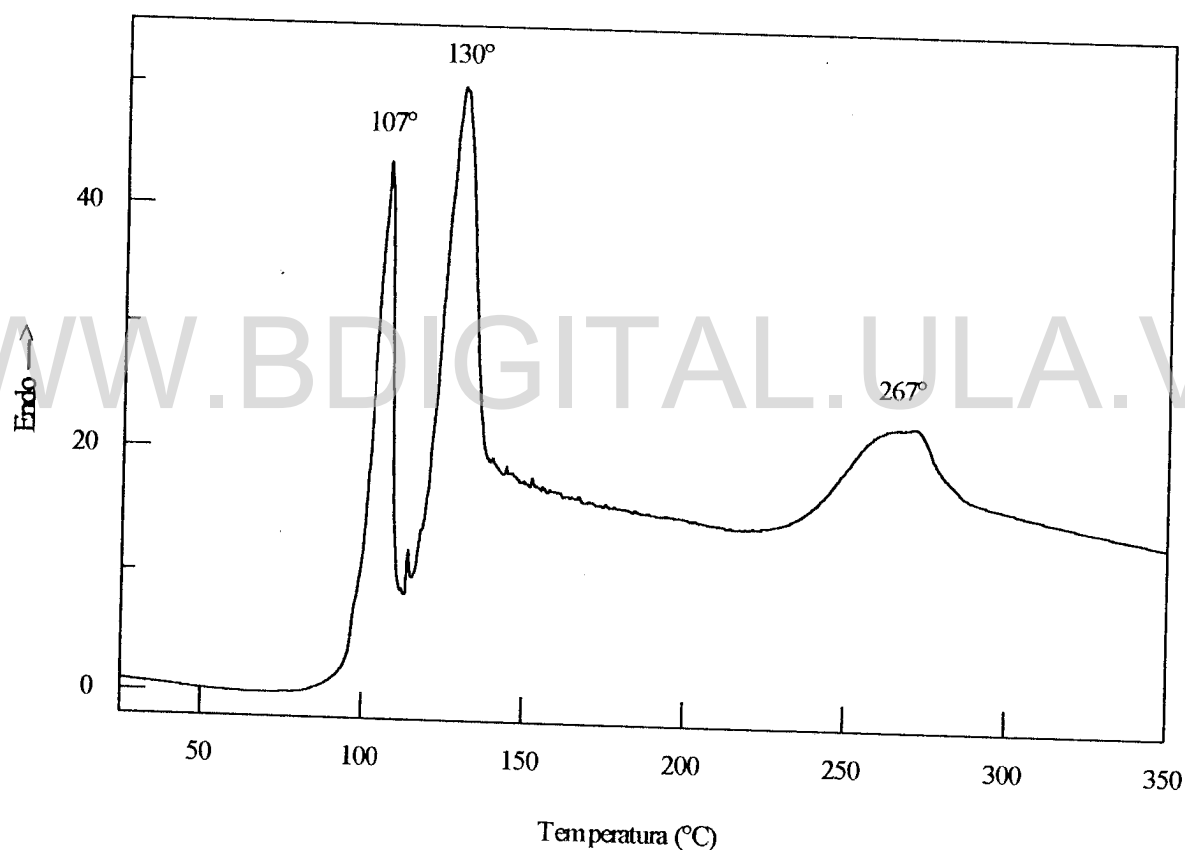


Fig. 4.23. Termograma CDB de sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

4.3.2.2. Arseniato de sodio heptahidratado

El termograma de la sal arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se representa en la Fig. 4.24. En éste se observan tres regiones endotérmicas entre $50^\circ\text{--}73^\circ\text{C}$, $90\text{--}134^\circ\text{C}$ y $228\text{--}251^\circ\text{C}$. Los picos a las temperaturas más bajas se atribuyen a la evaporación de agua adsorbida, debido al carácter higroscópico de la sal. En la segunda región ocurre la fusión, seguida de la evaporación del agua de cristalización. La tercera endoterma se puede atribuir al proceso de descomposición de la sal.

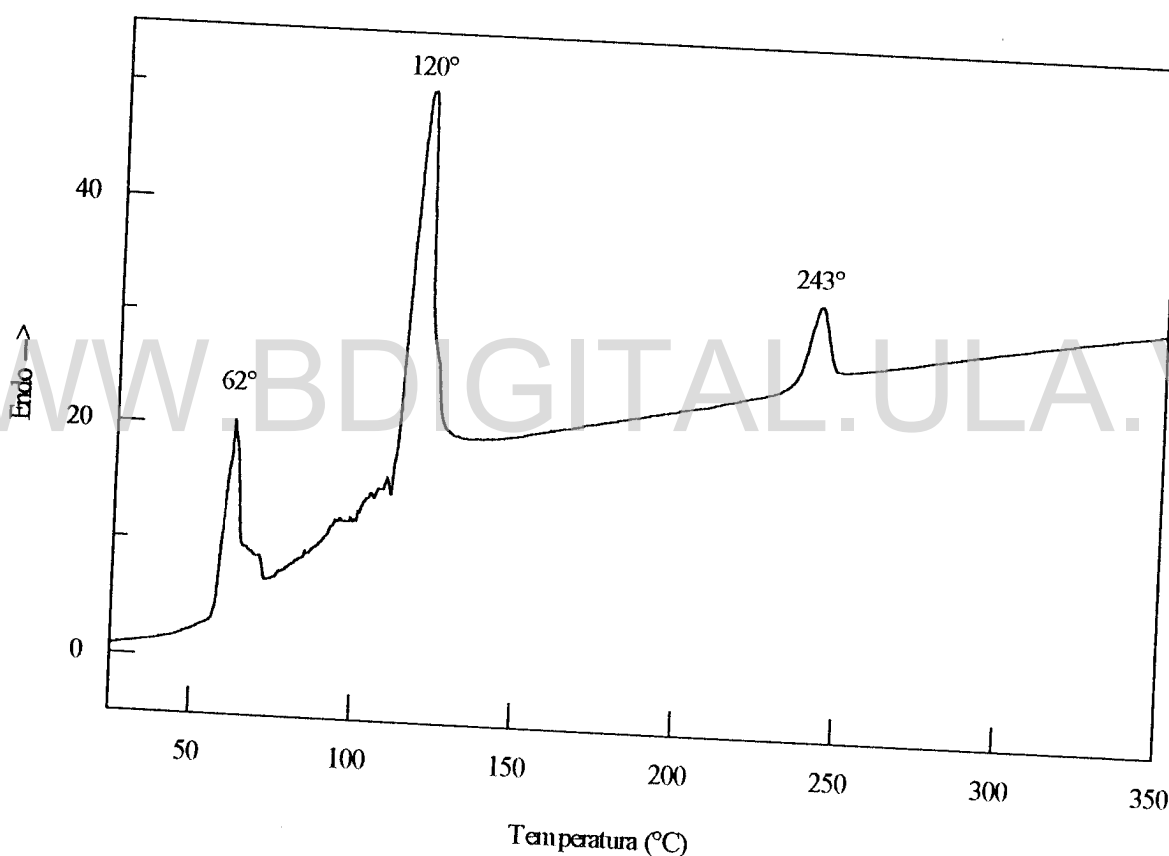


Fig. 4.24. Curva CDB del arseniato de sodio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Calentamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno ($50\text{ml}/\text{min}$).

4.3.2.3. Dicromato de potasio

El termograma CDB (Fig. 4.25) de la sal dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) muestra una endoterma centrada en 274°C que probablemente se origina por la evaporación de alguna

impureza. Este compuesto puro tiene un punto de fusión de 398°C, que no se observa en el termograma debido a que el experimento se llevó a cabo hasta los 350°C.

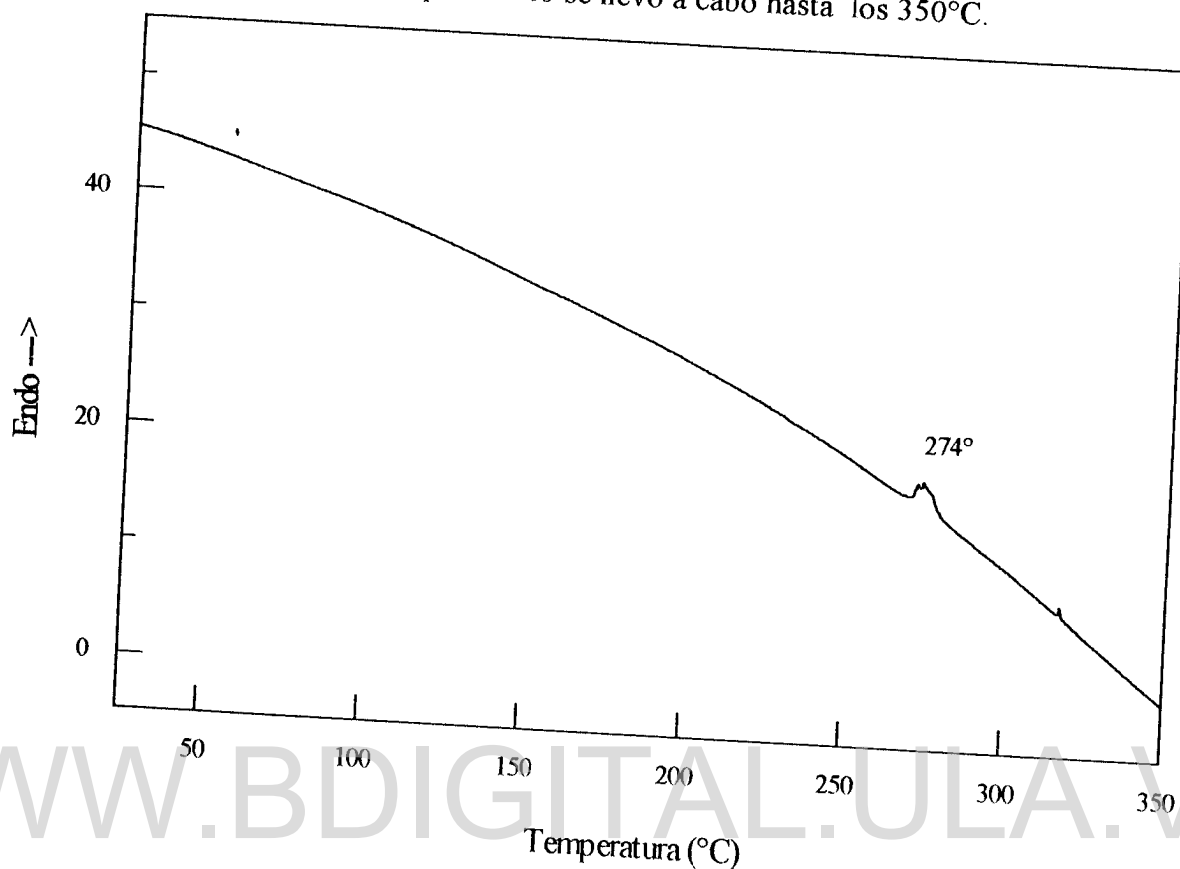


Fig. 4.25. Termograma DSC del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

4.3.3. MDI.

En la figura 4.26 se muestra el termograma CDB del MDI líquido. El pequeño pico endotérmico desde 100° hasta 130°C se asocia con la volatilización de algunos de los componentes de la mezcla líquida (monómeros). El pico endotérmico a mayor temperatura (176°-298°C) podría estar asociado a la ocurrencia de reacciones que involucran a los grupos isocianatos de los distintos componentes y/o descomposición del material adhesivo. El pico exotérmico entre 298° y 350°C podría corresponder a un proceso de formación de enlaces -reacción de entrecruzamiento- que involucra posiblemente a los anillos aromáticos del polímero. Las temperaturas a las cuales ocurren las transiciones del material coinciden con las etapas de pérdidas de masa señaladas en el TG. Los datos de la curva de TG

Licencia Creative Commons:

(Fig. 4.11) indican que a elevadas temperaturas ($>298^{\circ}\text{C}$) el material degradado ($\sim 40\%$) prácticamente no experimenta cambios en la masa con el calentamiento, lo que se atribuye a la formación de un material térmicamente muy estable. El proceso de degradación del MDI es complejo y sugiere que durante el calentamiento ocurren diferentes procesos químicos que podrían implicar la depolimerización de las cadenas del polímero, entrecruzamiento de las cadenas mediante reacciones de los grupos isocianato y/o los anillos aromáticos cuando la temperatura es mayor de 170°C .

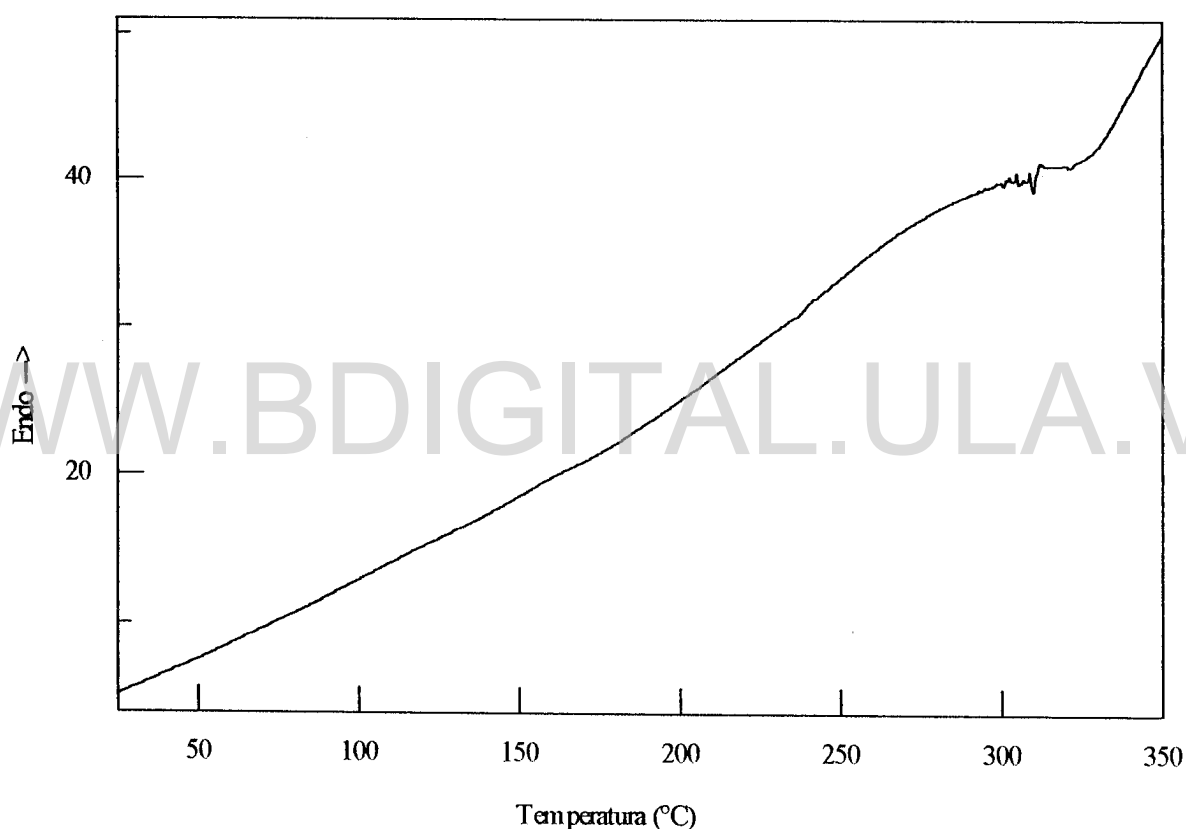


Fig. 4.26. Curva CDB del MDI líquido. Calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno ($50\text{ ml}/\text{min}$).

4.3.4. Mezclas de MDI con agua

Las mezclas de MDI con agua fueron analizadas por la técnica CDB a diferentes tiempos. Los termogramas para las mezclas (12 y 28% de agua) examinadas inmediatamente después

Licencia Creative Commons.

de su preparación, sólo mostraron picos endotérmicos en la región de 60-170°C que se atribuyen a la evaporación de componentes volátiles presentes en el MDI y agua. Los termogramas de las mismas muestras analizadas después de 24 y 48 horas son diferentes a los obtenidos inicialmente. En las figuras 4.27 (a), (b) y (c) se muestran los DSC de la muestra de MDI con un 12% de humedad .

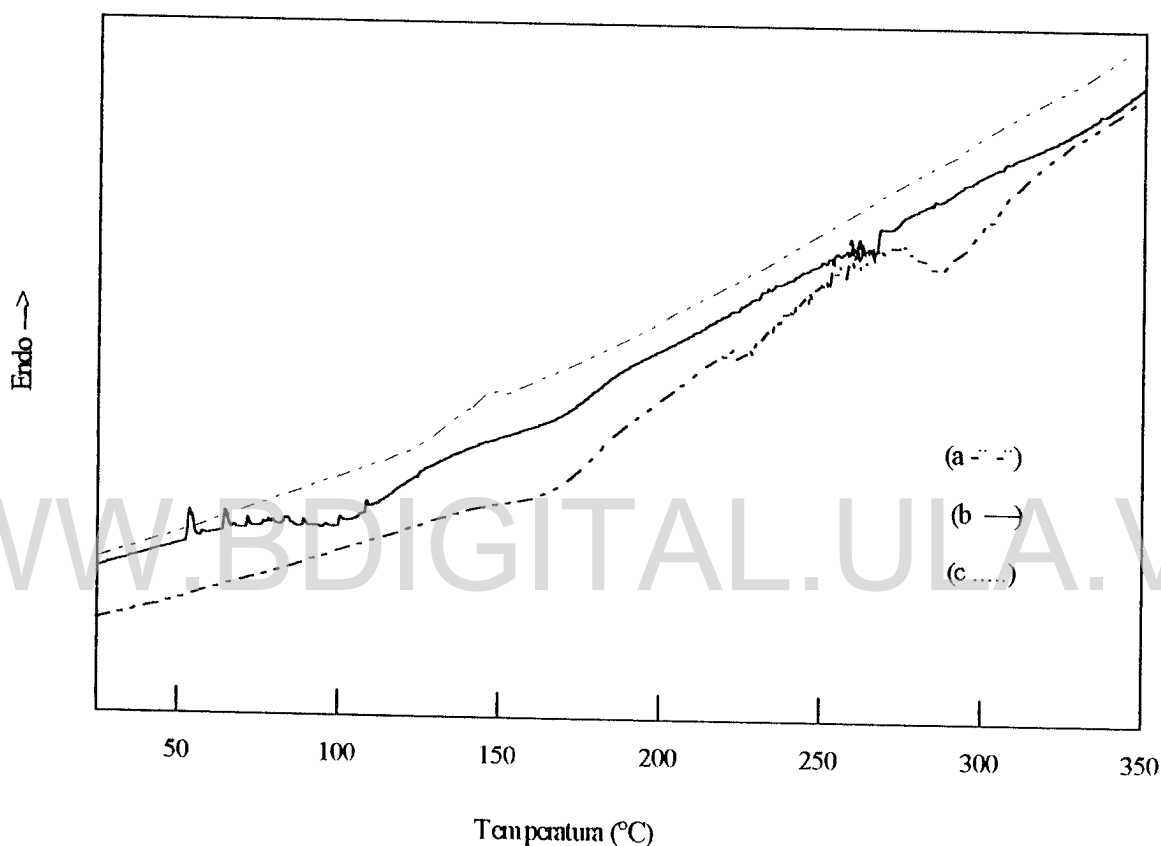


Fig. 4.27. Curvas de CDB de la mezcla de MDI- agua (12%). (a) 0h, (b) 24h y (c) 48h después de su preparación. Calentamiento a 10°C/min en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min).

El termograma CDB para la mezcla examinada a las 24h [Fig. 4.27(b)] presenta a bajas temperaturas picos endotérmicos y exotérmicos desde 50° hasta 150°C, seguidos de dos exotermas en el intervalo 140°-291°C. A las 48 horas [fig. 4.27(c)] la curva de DSC muestra un pico exotérmico entre 124°-182°C. En la región de temperatura desde 232° a 327°C se aprecian picos endotérmicos y exotérmicos. El proceso exotérmico que se presentan en ambos termogramas se atribuye a la reacción de adición de los grupos isocianatos del

Licencia Creative Commons:

adhesivo a los grupos -OH del agua, produciéndose derivados del MDI con grupos amina y desprendimiento de dióxido de carbono. Como hay un excedente de grupos isocianatos estos derivados del MDI podrían continuar reaccionando para formar productos del tipo urea y poliureas. Las endotermas observadas a más baja temperatura (50-100°C) son características de la evaporación de agua, mientras que las que se presentan a más altas temperaturas corresponderían a la descomposición térmica del adhesivo modificado. Estos resultados concuerdan bien con el estudio calorimétrico reportado por Steiner y colaboradores⁽²⁰⁾, en el cual analizaron mezclas de poli (difenil metano diisocianato) con diferentes porcentajes de agua.

4.3.5. Mezclas de MDI con sales CCA y sales modelos.

Fueron analizadas mezclas de MDI con el preservante CCA y con las sales modelos: sulfato cúprico pentahidratado, arseniato de sodio heptahidratado y dicromato de potasio bajo las mismas condiciones. Los termogramas DSC para las diferentes mezclas examinadas inmediatamente después de su preparación, muestran picos endotérmicos y exotérmicos similares [Fig. 4.28 (a), (b), (c) y (d)]. Las muestras exhiben picos endotérmicos a bajas temperaturas (40°C), los cuales posiblemente se originan de la evaporación del agua adsorbida por las sales. A temperatura más elevadas (>280°C) se puede observar un pico exotérmico que ha sido atribuido a las reacciones de los grupos isocianatos de las cadenas del polímero. Los termogramas obtenidos a las 24 y 48 horas son diferentes a los iniciales.

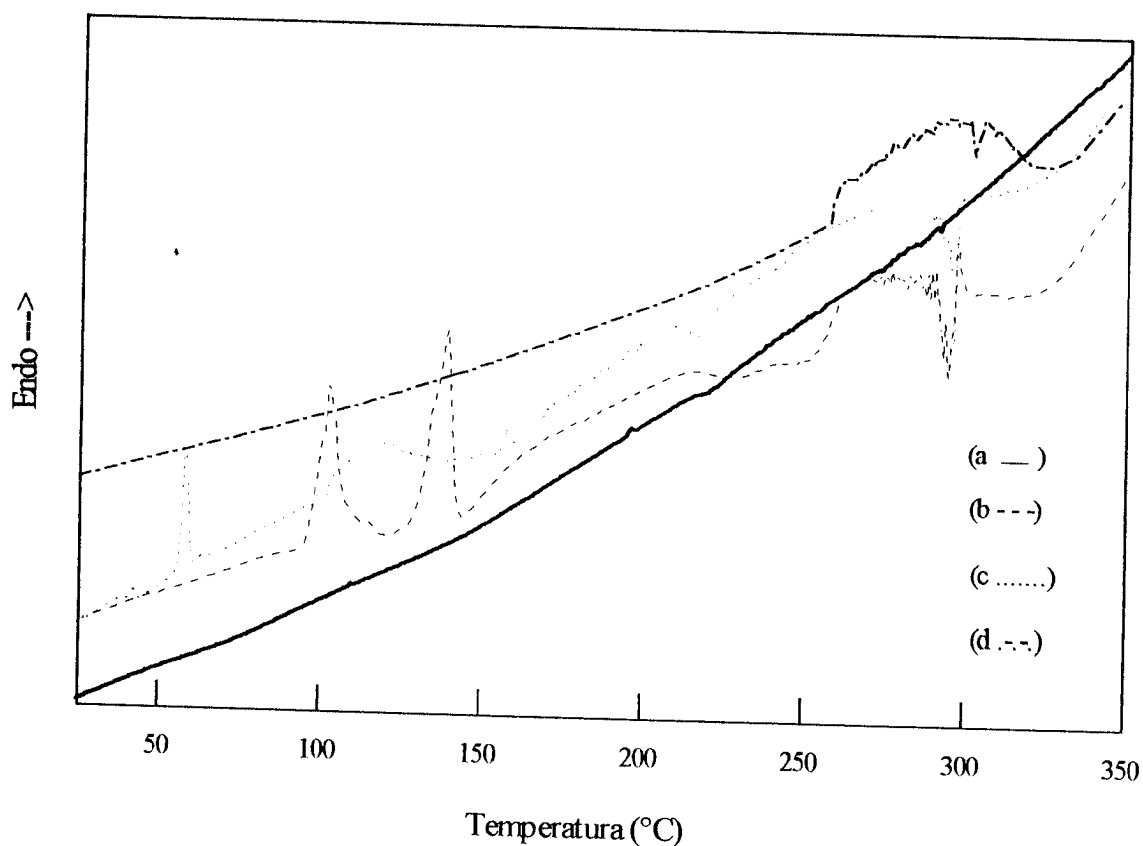


Fig. 4.28. Curvas CDB de mezclas de MDI con las sales al 4% p/p: (a) sales CCA (b) sulfato cúprico pentahidratado, (c) arseniato de sodio heptahidratado y (d) dicromato de potasio. Análisis llevado a cabo a las inmediatamente después de su preparación.

En la Fig. 4.29 (a), (b), (c) y (d) se muestran las curvas DSC de las distintas mezclas de MDI con sales que fueron examinadas a las 24 horas. En los diferentes termogramas se manifiestan picos exotérmicos y endotérmicos a bajas temperaturas ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) y temperaturas más elevadas ($\sim 200^{\circ}\text{C}$), muy próximos entre sí. Los procesos endotérmicos a bajas temperaturas probablemente son una consecuencia de la volatilización del agua de cristalización y fusión de las sales, que en los CDB respectivos se encuentran en las mismas regiones de temperatura. Los que se encuentran hacia temperaturas superiores podrían originarse por la descomposición del material adhesivo modificado. Las regiones exotérmicas que se presentan a bajas temperaturas ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) se atribuyen a la reacciones de los grupos isocianatos con el agua de cristalización de las sales. Por otra parte, las exotermas ubicadas a mayores temperaturas ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) podrían estar relacionadas con los

Licencia Creative Commons:

procesos de degradación que involucran posiblemente a los anillos aromáticos del MDI, como se ha mencionado anteriormente en la sección 5.3.4.

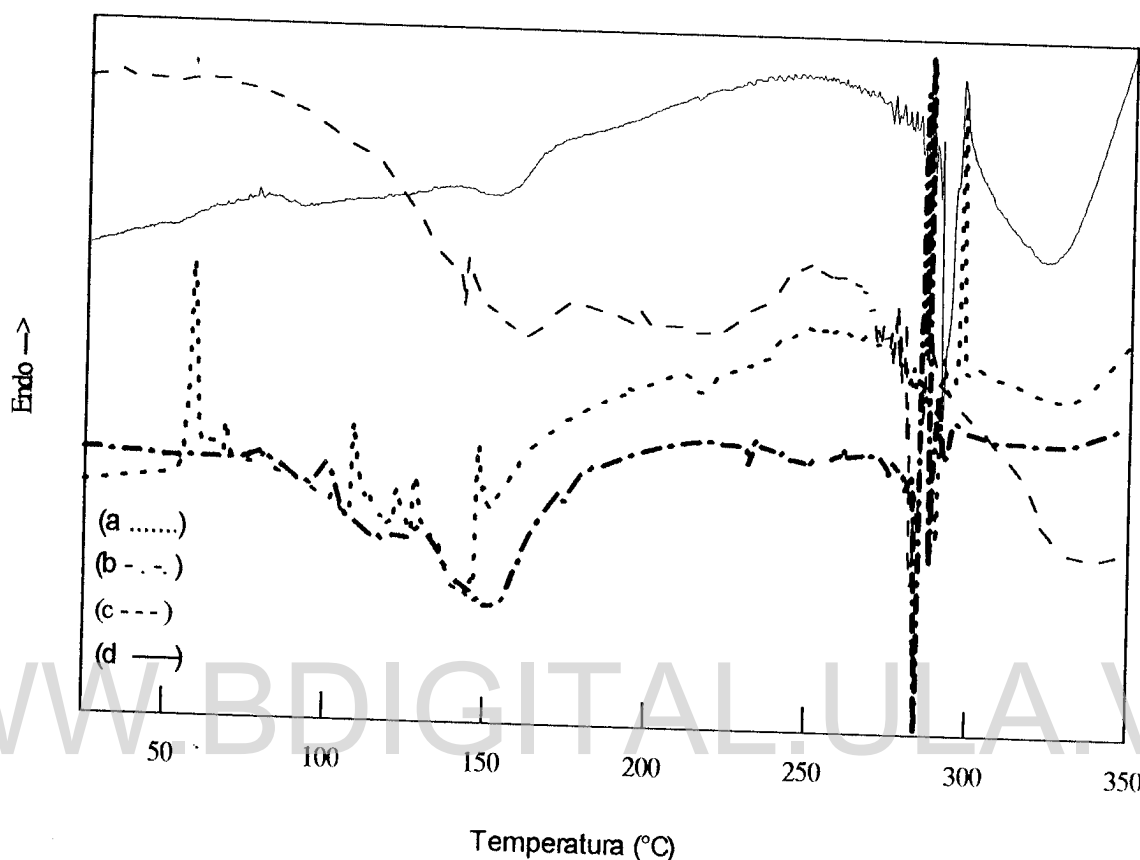


Fig. 4.29. Curvas DSC de mezclas de MDI con las sales al 4% p/p: (a) sales CCA (b) sulfato cúprico pentahidratado, (c) arseniato de sodio heptahidratado y (d) dicromato de potasio. Análisis llevado a cabo a las 24 horas después de su preparación. Calentamiento a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min).

Las mezclas de MDI con las sales indicadas muestran procesos endotérmicos y exotérmicos cuyas temperaturas coinciden con las que se presentan en los termogramas DSC de las mezclas de MDI con agua. Este hecho evidencia que bajo las condiciones experimentales empleadas, los procesos que se observan son debidos a las interacciones químicas de los isocianatos del adhesivo con los grupos hidroxilos del agua que se evapora al calentar las sales hidratadas y a la descomposición del MDI.

Licencia Creative Commons:

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

4.3.6. Análisis calorimétrico (DSC) de madera de Pino caribe.

Para las muestras de madera natural y preservada al 1% y 4%, los termogramas DSC se caracterizan por presentar un pico endotérmico amplio. En la madera natural termina a los 156°C, mientras que en las muestras de madera preservada se extiende hasta los 170°C. Esta endoterma se asocia con el proceso de evaporación del agua adsorbida en la madera.

En las muestras de madera natural y preservada al 1%, los termogramas DSC exhiben dos exotermas. En el primer caso [Fig. 4.30(a)] estas se observan a temperaturas desde 165° a 245°C y entre 261° - 341°C. En la madera preservada al 1% [Fig. 4.30 (b)] estos procesos se presentan a temperaturas más elevadas en el intervalo desde 240°-290°C y 290°- 338°C. La muestra de madera preservada al 4% [Fig. 4.30(c)] presenta sólo una exoterma amplia en el intervalo 240-335°C. Los procesos exotérmicos mencionados pueden atribuirse al proceso de descomposición de la madera.

Los resultados calorimétricos muestran que los procesos de descomposición en la madera preservada se observan a temperaturas más elevadas. Ello sugiere que las interacciones químicas entre las sales CCA y la madera producen un aumento en la estabilidad térmica de ésta.

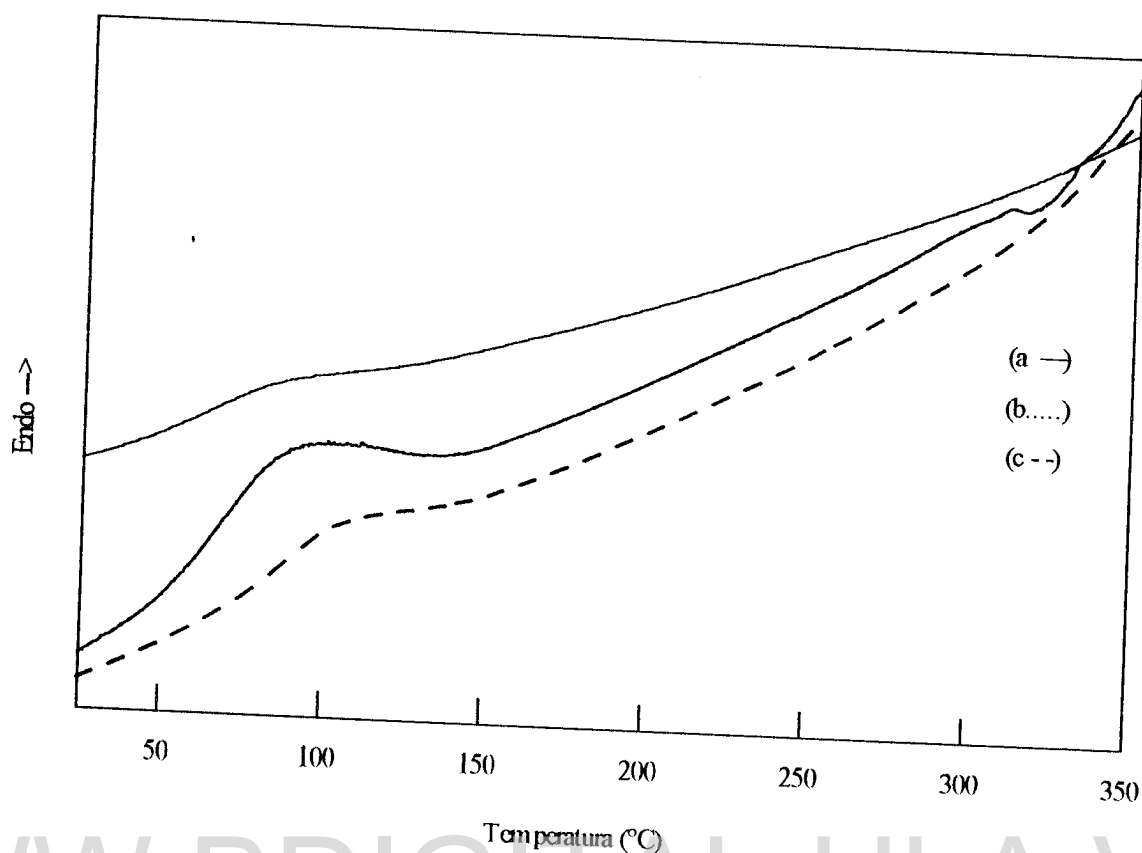


Fig. 4.30. Curvas CDB de madera de pino caribe: (a) natural, (b) preservada con sales CCA 1% y (c) 4%. Calentamiento a 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno (50 ml/min).

En investigaciones anteriores donde se analizaron los comportamientos térmicos de algunas maderas latifoliadas y coníferas, se determinó que el proceso de descomposición de la madera se lleva a cabo en dos etapas. Un primer proceso endotérmico, que se inicia entre 120° - 150°C, el cual se atribuye a la evaporación de agua en la madera. En la segunda etapa se presenta un proceso exotérmico a temperaturas entre 200° y 250°C, que en algunos casos llega a extenderse hasta los 400°C y es asociado con la degradación térmica de los componentes químicos de la madera. La descomposición de la madera se inicia con la pérdida de agua adsorbida a temperaturas entre 20° y 110°C. Una vez evaporada el agua, comienza el proceso de descomposición como tal, entre 110° y 270°C. Durante este proceso se liberan trazas de CO₂, CO, ácido acético y metanol, entre otros. A temperaturas superiores entre 270 y 290°C se considera que se inicia el proceso exotérmico de descomposición. Finalmente, entre 290 y 400°C se completa el proceso de degradación.

ocasionando el rompimiento de los enlaces que constituyen los componentes químicos de la madera (celulosa, lignina y hemicelulosa), produciéndose metanol, hidrógeno, vapor de agua, ácido acético, acetona y brea. Sobre los 400°C se completa el proceso de transformación de la madera en carbón^(36, 78).

De acuerdo con los resultados obtenidos por Hirata y colaboradores⁽⁹⁷⁾ en los estudios termogravimétricos de maderas preservadas con CCA, se determinó que las CCA cambian el mecanismo de pirólisis de la madera tratada con esta sal, acelerando las reacciones de iniciación y terminación, incrementando la energía de activación de la pérdida de peso de la pirólisis y aumentando el rendimiento del residuo en atmósfera de oxígeno y helio. También encontró que la concentración de CCA empleada tendría una correlación directa con el efecto producido, es decir a mayor concentración de CCA, mayores temperaturas de iniciación y terminación del proceso de degradación térmica.

Es preciso hacer notar que hasta nuestro conocimiento, en la literatura no se han reportado trabajos donde se investigue el comportamiento térmico de la madera de la especie *pinus caribaea* Mor var. *hondurensis* al natural o preservada con sales CCA.

4.3.7. Mezclas de MDI-madera.

Los termogramas CDB de las mezclas de MDI con la madera natural y preservada analizadas inmediatamente después de su preparación, muestran regiones exotérmicas y endotérmicas similares. Las mismas muestras examinadas después de 24 y 48 horas no presentaron diferencias respecto a las primeras. La Fig. (4.31) representan las curvas CDB para las muestras investigadas a tiempo cero. En la curva CDB de la mezcla MDI -madera natural [Fig. 4.31(a)], se observa una primera región exotérmica que se encuentra a bajas temperaturas (15° a 48°C), la cual se atribuye al proceso de curado del adhesivo, que involucra posiblemente a los grupos isocianatos y a los hidroxilos presentes en los componentes lignocelulósicos de la madera, formando enlaces uretanos.

Licencia Creative Commons:

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

En las mezclas de madera preservada al 1 y 4% con el MDI, ilustradas en la Fig. 4.31 (b) y (c) también se evidencia este proceso exotérmico, con la variante de que la temperatura a la que finaliza la exoterma es mayor ($\sim 70^\circ\text{C}$) que para la mezcla de madera natural con MDI.

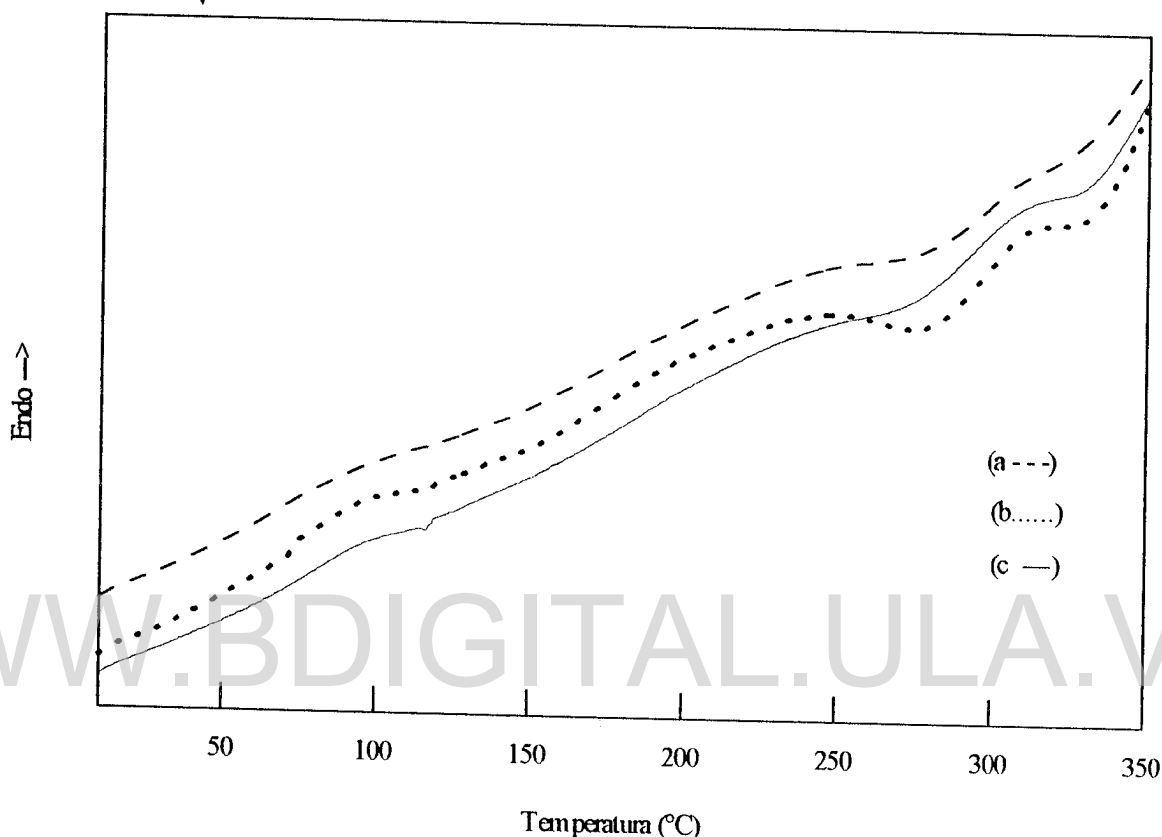


Fig. 4.31. Curvas de CDB de mezclas MDI con: (a) madera natural, (b) madera preservada al 1% y (c) madera preservada al 4%. Proporción en peso de los componentes 1:1, velocidad de calentamiento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno.

El origen de esta diferencia de temperaturas podría deberse a la presencia de las sales CCA en la madera preservada. Ostmeier y Pizzi⁽⁴⁹⁻⁵⁴⁾ han señalado que el cromo, el cobre y el arsénico se unen a la madera a través de la celulosa y la lignina, dando cromatos de cobre/lignina, arsenatos de cromo/lignina, cromatos cúpricos/lignina y formando complejos estables del tipo de cobre y celulosa. Además, las sales inorgánicas de estos componentes químicos del preservante se precipitan sobre la celulosa. Este hecho, explicaría el aumento en la temperatura del proceso de curado del MDI que se ha mezclado con la madera

Licencia Creative Commons:

preservada. Posiblemente los grupos hidroxílicos restantes en la estructura de los componentes de la madera serían menos accesibles al ataque de los grupos isocianatos, lo que representaría un retardo en el proceso de curado del adhesivo.

En la segunda región se presenta una endoterma pequeña y amplia, atribuida a la evaporación del agua de la madera. Inmediatamente se encuentra un proceso exotérmico ligeramente superpuesto al primero, posiblemente originado por las reacción de los grupos isocianatos con los hidroxilos del agua contenida en la madera. Finalmente se evidencian dos picos, uno endotérmico que se inicia a $\sim 150^{\circ}\text{C}$ y otro exotérmico alrededor de $\sim 250^{\circ}\text{C}$, respectivamente. El proceso endotérmico podría deberse a la descomposición del material adhesivo, mientras que el proceso exotérmico se debe posiblemente a la contribución de los procesos de degradación de la madera y del MDI.

Estas asignaciones están basadas en el comportamiento térmico de las muestras de madera y MDI analizadas individualmente, debido a que las regiones de temperatura donde ocurren los procesos exotérmicos y endotérmicos para las mezclas de MDI con la madera son similares a las presentadas por éstos en forma aislada. Por otra parte en los análisis termogravimétricos, tanto de los componentes aislados y de sus mezclas, los intervalos de temperatura donde ocurren las pérdidas de masa coinciden con las temperaturas de las transiciones observadas en los termogramas CDB de las muestras estudiadas.

Licencia Creative Commons:

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

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ♦ El espectro IR de la madera de Pino caribe preservado con sales CCA evidenció una nueva banda de absorción que se atribuye a la formación de enlaces éster cromato de lignina.
- ♦ Los sistemas MDI-madera tratada y sin tratar mostraron las señales IR características de los enlaces uretanos, formados por la reacción de los grupos hidroxilos de la madera y los isocianatos del MDI.
- ♦ La estabilidad térmica del MDI aumentó al encontrarse mezclado con agua, preservante CCA y sales modelos: dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), sulfato cúprico pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) o arseniato de sodio ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$), lo cual se debió probablemente a la reacción química de los grupos isocianato del MDI con los grupos hidroxilo activos presentes en dichos compuestos, dando derivados de tipo poliurea y Biuret, que fueron observados por espectroscopía infrarroja.
- ♦ En los sistemas MDI-madera de pino caribe tanto natural como preservada se observó un incremento de la estabilidad térmica de la madera. Este efecto se debe posiblemente a la formación de enlaces uretano entre el adhesivo y la madera.
- ♦ No se observaron diferencias en el comportamiento térmico del sistema MDI-madera (tratada y no tratada) al incrementar el contenido de humedad o la concentración del preservante CCA en la madera.

Licencia Creative Commons:

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

- ♦ Se encontró que el fraguado del MDI es retardado cuando se mezcla con madera preservada. Este efecto se debe posiblemente a la reacción del adhesivo con CCA remanente en la madera que podrían interactuar con MDI.

De acuerdo a los resultados obtenidos se recomienda :

- ♦ Realizar el análisis químico de los productos de degradación de los sistemas MDI-madera preservada con CCA y madera al natural, empleando las técnicas de análisis de volatilización térmica (TVA), cromatografía de gas, espectroscopía infrarroja (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN).

- ♦ A partir de los productos de degradación conocidos, dilucidar el mecanismo de reacción del preservante CCA con la madera de pino caribe y del sistema MDI-madera preservada.

Licencia Creative Commons:

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

BIBLIOGRAFÍA

1. _____. (1999). Understanding gluing. <http://www.altagolboard.com>
2. **Radian Corporation** (1991). Diphenylmethane diisocyanate. www.htp.db.niehs.nhi.gov.com
3. **Pagel, H. and Luckman, E.** (1982). Emulsion polymer isocyanate: A durable water bond adhesive. *Adhesives Age* 24 (10):34-39.
4. **Skeist, I.** (1977). Polymerization processes. Wiley-Interscience Publication. John Wiley & sons. New York. Chapter 17. 642.
5. **Sellers, T., Miller, G.** (1997). Evaluation of three adhesive system for CCA-treated lumber. *Forest Products Journal*. 24(10):73-76.
6. **Jianwen, N., Frazier, C.** (1998). ¹⁵NCP/MAS RMN Study of the isocyanate/wood adhesive bondline. Effects os structural isomerism. *Journal of adhesion*. (66):89-116
7. **Troughtton, G.** (1986). Finger and edge-jointing softwood lumber using the preheating method and emulsion polymer isocyanate glue. *Forest Products Journal*. 36 (1):59-63.
8. **Schmidt, E. and Gertjansen, R.** (1988). Trials of two powdered preservatives for phenol-formaldehyde-bonded and polymeric isocyanate-bonded aspen structural composite board. *Forest Products Journal*. 38 (3):19-21
9. **Skeist, I.** (1962). Handbook of adhesives. Reinhold Publishing Corporation. New York. USA.333-343.
10. **Seabright, D.** (1998). MDI for MDF and OSB. <http://www.mtp.online.com.sg>.
11. **Wender, S., Frazier, C.** (1996). The effects of cure temperature and time on the isocyanate wood adhesive bondline by ¹⁵N cp/MAS RMN. *Journal of adhesion and adhesives*. 16(3):179-186.
12. **Vick, C.** (1984). An emulsion polymer/isocyanate adhesive for laminating composite lumber *Forest Products Journal*. 34 (9):27-34.
13. **Sellers, T.** (1989). Diisocyanate furfural adhesive for bonding plywood. *Forest Products Journal* 39(11/12):53-56.
14. **Johns, W.** (1982). Isocyanate bonded aspen flakeboard. *Forest Products Journal*. 32(11/12): 47-50.
15. **Sachs, H.** (1977). Isocyanates as binders for particle board. *Holzforchung*. 103(20): 295-296.
16. **Hawke, R., Sun, B., Gale, M.** (1992). Effect of fiber mat moisture content on strength properties of polyisocyanato-bonded hardboard. *Forest Products Journal*. 42 (11/12): 61-68.
17. **Sun, B., Hawke, R., Gale, M.** (1994). Effect of polyisocynate level strength properties of wood fiber composites materials. *Forest Products Journal*. 44 (3): 34-40.
18. **Haataj, B. Laks, P.** (1995). Properties of flakeboard made from northern White cedar. *Forest Products Journal*. 45 (1): 68-70.
19. **Milota, M., Wilson, J.** (1981). Isocyanate polyol resin as a binder for particleboard. *Forest Products Journal*. 35 (7):44-48.
20. **Steiner, P., Chow, S., Vadja, S.** (1980). Interaction of polyisocyanate adhesive with wood. *Forest Products Journal*. 30(7).
21. **Wender, S., Frazier, C.** (1996). Effect of moisture content on the isocyanate/wood bonded by ¹⁵N CP/ Mas NMR. *Journal of Applied Polymer Science*. 61: 775-782.

22. **Weaver, W., Owen, N.** (1995). Isocyanate wood adhesive bond. *Applied Spectroscopy*. 49(2): 171-176.
23. **Vick, C. and Okkonen, E.** (1998). Strength and durability of one part polyurethane adhesive bonds to wood. *Forest Products Journal*. 48(11/12): 71-76.
24. **Hawke, R., Sun, B., Gale, M.** (1993). Effect of fiber mat moisture content on physical properties of polyisocyanates-bonded hardboard. *Forest Products Journal*. 43(1): 15-20.
25. **Frazier, C. and Jianwen, N.** (1998). On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase. *Journal of Adhesion & Adhesives*. 18: 81-87.
26. **Laks, P., Haataja, B., Palardy, R., Bianchini, R.** (1988). Investigation on particle board exposed to the weather. *Forest Products Journal*. 38(11/12): 23-24.
27. **Sun, B. and Hawke, R.** (1997). Properties of polyisocyanate resin consolidated composites made from secondary fibers of corrugated containers. *Forest Products Journal*. 47(2): 80-88.
28. **Erikson, K., Grünewald, A., Nilson, T.** (1980). A scanning electron microscopy study of the growth and attack on wood by tree white rot fungi and their cellulose less mutants. *Holzforchung*. 34: 207-213.
29. **Panshin, A. and DeZeeuw, C.** (1970). Textbook of wood technology. 3th ed. McGraw-Hill. New York. Chapter 2. 73.
30. **Sjostrom, E.** (1981) Wood chemistry fundamentals and applications. Academic Press. London. Chapter 9. 223.
31. **Tsoumis, G.** (1991). Science and technology of wood: Structure, properties, utilization. By Nostrand Reinhold. New York. New York. 293-307.
32. **Siau, J.** (1984). Transport processes in wood. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. Chapter 2. 63-68.
33. **Rainer, A. and Boddy, L.** (1988). Fungal decomposition of wood. Its biology and ecology. Chapter 6. John Wiley & Sons. London. 587.
34. **Preston, A. and Jin, L.** (1991) Wood chemical interactions and their effect on preservative performance. In the chemistry of wood preservation. Thompson CBE. Teddington. 315.
35. **Higley, T.** (1983). Influence of type and amount of lignin on decay by *Coliolum versicolor*. *Canadian Journal Forest Research*. 12: 435-438.
36. **Fengel, D., and Weneger, G.** (1984). Wood: Chemistry, ultrastructure and reactions. Wayter de Gryter & co. Berlin. Chapter 12. 321.
37. **Hillis, W.** (1987). Heartwood and tree exudates. Syracuse, New York. USA. 267.
38. **JUNAC.** (1988). Manual del Grupo Andino para la preservación de maderas. Lima-Perú. 548.
39. **Taylor, J.** (1976). Present condition pressure treated poles in Colombia: Recommendations and suggested specifications timber. Products Specialist. REA. USDDA. 39-45.
40. **Eaton, R. and Hale, M.** (1993). Wood: Decay Pest and Protection. Chapman & Hall. London. 546.
41. **Felton, C. and DeGroot, R.** (1996). The recycling potential of preservative treated wood. *Forest Products Journal*. 46 (7/8): 37-46.
42. **De Groot, R., Gioyick, L.** (1998). Field durability of CCA and ACA treated plywood composed of hardwood and softwood veneers. *Forest Products Journal*. 48(2): 76-82.

43. **Dickinson, D.** (1974). The micro-distribution of copper-chrome-arsenate in *Acer pseudoplatanus* and *eucalyptus masculata*. Material nad organismen. 9(19): 21-23.
44. **Instituto Forestal Santiago de Chile.** (1979). Impregnación a presión con sales hidrosolubles tipo CCA. Informe Técnico N° 68. Abril.
45. **Greaves, H.** (1973). X-Ray analysis of selected anatomical structures in copper/chrome/arsenic treated wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP/320. 5th annual Meeting. Aulanko. Finland. June. 255-264.
46. **Chou, C., Chandler, J., Preston, R.** (1973). Micro-distribution of metal elements in wood impregnate with copper-chrome-arsenic preservative as determined by analytical electron microscopy. Wood Science and Technology. 7: 151-160.
47. **Greaves, H. and Levy, J.** (1978). Penetration and distribution of copper-chrome-arsenic preservative in selected wood species I. Holzforchung.(32):200-208.
48. **Dahlgren, S.** (1972). The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservative. The International Research Group on Wood Preservation. Annual Convention. Boliden. Sweden. 75-86.
49. **Pizzi, A.** (1981). The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. I fixation of chromium on wood. Journal of polymer Science. 19: 3093-3121.
50. **Pizzi, A.** (1981). The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. II fixation of copper/chrome system on wood. Journal of polymer Science. 20: 707-724.
51. **Pizzi, A.** (1982). The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. III fixation of Cr/As system on wood. Journal of polymer Science. 20: 725-738.
52. **Pizzi, A.** (1983). The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. IV fixation of CCA to wood. Journal of polymer Science. 20: 739-764.
53. **Pizzi, A.** (1983). A new approach to the formulations and applications of CCA preservatives. Wood Science and Technology. 17: 303-319.
54. **Pizzi, A.** (1983). Practical consequences of the clarification of the chemical mechanism of CCA fixation to wood. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP/3220. 14th Annual Meeting to be held in Surfers paradise. Australia. 254-298.
55. **Zhang, J., Gardner, D., Wang, J., and Shi, Q.** (1997). Surface tensión, adhesive wettability and bondability of artificially weathered CCA-treated Sourthern Pine. Forest Products Journal. 47 (10):39-72.
56. **Vick, C.** (1994). Preliminary findings on adhesive bonding of CCA-treated Sourthern Pine. In Adhesives and bonded wood products. Forest Products Society. 158-176.
57. **Dahlgren, S., Hartford.** (1972) Kinetics and mechanism of fixation of CCA wood preservatives I-III. Holzforchung. 26:61-69.
58. **Jain, N., Gupta, R., Chauhan, B.** (1976). Effect of preservative on gluing of *pinus roxburghii* in plywood making. Holzforschung und Holzverwertung. 28 (6):134-137.
59. **Chauhan, B. and Gupta, R.**(1982). Studies on glued laminated constructions effect of preservative on bonding of *mangifera indica* (mango). Holzforschung und Holzverwertung. 34 (1):12-14.

Licencia Creative Commons:

60. **Boggio, K., Gertjeansen, R.** (1982). Influence of ACA and CCA waterborne preservatives on the properties of Aspen waferboard. *Forest Products Journal*. 32(3):22-26.
61. **Winandy, J. and River, B.** (1986). Evaluation of a method for testing adhesive preservative compatibility. *Forest Products Journal*. 36(1): 27-32.
62. **Vick, C.** (1980). Structural bonding of CCA treated wood for foundation system. *Forest Products Journal*. 30 (9):25-32.
63. **Vick, C.; DeGroot, R.; and Youngquist, J.**(1990). Compatibility of nonacidic waterborne preservatives with phenol-formaldehyde adhesive. *Forest Products Journal*. 40 (2):16-22.
64. **Narayana, T., Humprhrey, P., and Morrel, J.** (1994). The effects of chromate copper arsenate and amoniactal copper zinc arsenate on shear strength development of phenolic resin to Sitka spruce bonds. *Wood and fiber Science*. 26(2):223-228.
65. **Vick, C.** (1995). Coupling agent improves durability of PRF bonds to CCA- treated *southern pine*. *Forest Products Journal*. 45 (3): 78-84.
66. **Vick, C.** (1997). Enhance adhesion of melamine-urea and melamine adhesive CCA-treated lumber southern pine lumber. *Forest Products Journal*. 40 (7/8):83-87.
67. **Vick, C. and Christiansen, A.** (1993). Cure of phenol-formaldehyde adhesive in the presence of CCA-treated wood by Differential Scanning Calorimetric. *Wood and fiber Science*. 25 (1):77-86.
68. **Pizzi, A., Kubel, H.** (1982) The chemistry and kinetic behavior of copper-chromium-arsenic/boron wood preservatives. Part. V. *Holzforchung and Holzverwert* 34(4):75-83.
69. **Levy, J. and Graves, H.** (1978). Penetration and distribution of copper-chrome-arsenic preservative in selected wood species II. Detailed microanalysis of vessel, rays and fibers. *Holzforchung*. 32(6):209-213.
70. **Peters, G. And Parameswaran, N.** (1980). Transmission electron microscopical localization of salt preservative components in wood cell wall. *Wood Science Technology*. (14): 81-88.
71. **An, Y.; Ruddick, J., Morris, P.** (1998). CCA component distribution in the heartwood of treated Lodgepole Pine and White spruce. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 98-30173.
72. **Shaler, S., Wright, B., Manbeck, H.** (1988). Strenght and durability of phenol-resorcinol joints of CCA-treated and untreated southern pine. *Forest Products Journal* 38(10):59-63.
73. **Calderón, J. y Avendaño, R.** (1979). *Espectroscopía Infrarroja*. Editorial Alhambra S. A. Madrid.España. 343.
74. **Silverstein, G., Clayton, B., Terence, C.** (1980). Identificación espectométrica de compuestos orgánicos. Ed. DIANA, S.A. México. Cap. 3. 85-171.
75. **Wade, L.** (1993). *Química orgánica*. Ed. J.T. Pérez. Prentice Hall. Hispanoamericana . México. Capítulos 11 y 12. 479-600.
76. **Blazet, A.** (1972). Termal análisis. Van Nostrand. Reinhold Co. Ltd. 210-230.
77. **McNaughton, B. and Mortimer, C.** (1975). Differential Scanning Calorimetric. IRS. Physical Chemistry. Series 2. Butterworths. London. 10.
78. **Williams, P. and Essie, S.** (1996). Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renewable Energy*. 7(39): 233-250.

79. **Wendelant, W.** (1976). Thermal analysis. By Dowden & Ross Inc. Benchmark papers in analytical chemical. Vol. 2. Stradsburgh. Pennsylvania. 59.
80. **Shnabel, W.** (1981). Polymer degradation. Principles and Practical applications. Macmillan Publishing Co. New York. Chapter 2. 24-61.
81. **Blankenhorn, P., Baldwin, R., Merril, W., Ottone, S.** (1980). Calorimetric analysis of fungal degraded wood. Wood Science. 13 (1): 27-31.
82. **Haines, P.** (1995). Thermal methods of analysis . Fist edition . Blackie Academic & Professional. London. Chapter 2 y 3. 21-122.
83. **Owen, N., Thomas, D.** (1989). Infrared studies of "hard" and "soft" woods. Applied Spectroscopy. 43(3):451-455.
84. **Kuo, M., McLleland, J., Luo, S., Chien, P., Walker, R.** (1988). Applications of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples. Wood and Fiber Science. 20(1): 132-154.
85. **Chen, G.** (1992). Fungal decay resistance and dimensional stability of loblolly pine reacted with 1,6 diisocyanate hexane. Wood and Fiber Science. 24(3): 307-314.
86. **Rowell, R.** (1983). Chemical modification of wood. Commonwealth Forestry Bureau. Forest Products Abstracts Review: Article. December 6(12):363-382.
87. **Osmeyer, J., Elder, T., Winandy, J.** (1989). Spectroscopic analysis of southern pine treated with chromated copper arsenate. II Difuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFT). Journal of Wood Chemistry and Technology. 9(1): 105-122.
88. **Michell, A.** (1993). FTIR spectroscopy studies of the reactions of wood and lignin models compounds with inorganic agents. Wood Science and Technology. 27: 69-80.
89. **Lebow, S., Morrel, J.** (1995). Interactions of ammoniacal copper zinc arsenate (ACZA) with Douglas Fir. Wood and fiber Science. 27(29): 105-108.
90. **Zhang, J., Kandem, P.** (1999). FTIR characterization of copper ethanolamine-wood interactions. The International Research Group on Wood Preservation. IRG/WP 99-20154. 30th Annual meetings. Roseheim. Germany.
91. **Beall, F.** (1971). Thermogravimetric analysis of wood lignin and hemicellulose . Wood and fiber. 16(3): 215-226.
92. **Beall, F., Merril, W., Baldwin, R., Wang, J.** (1976). Thermogravimetric evaluation of fungal degradation of wood. Wood and fiber. 8(3): 159-161.
93. **Fang, P., McGinnis, G., Parish, E.** (1975). Thermogravimetric analysis of Loblolly pine bark components . Wood and fiber Science. 7(2): 136-145.
94. **Short, P., Wellons, J.** (1980). Thermal characteristics of Douglas fir bark fiber 25-250°C. Wood and fiber Science. 12(2): 88-97.
95. **Yanlinkilic, M., Imamura, Y., Takahashi, M., Dermirci , Z., Yanlinkilic, A.** (1999). Biological mechanical and thermal properties of compressed wood polymer composite (CWPC) pretreated with boric acid. Wood and fiber Science. 31(2): 151-163.
96. **Fairbridge, C., And Ross, R.** (1978). The thermal reactivity of wood waste systems. Wood Science and Technology . 12: 169-185.
97. **Hirata, T., Inoue, M. and Fukui, Y.** (1993). Pyrolysis and combustion toxicity of wood treated with CCA. Wood Science and Technology. 27: 35-47.

98. **Faix, O., Jakab, E., Szekely, T.** (1988). Study on low mass thermal degradation products of milled wood lignins by termogravimetric mass spectrometry. *Wood Science and Technology* . 22: 323-334.
99. **Burgois, J., Bartholin, M., Guyonmet, R.** (1989). Thermal treatment of wood: analysis of the obtained products. *Wood Science and Technology* . 25: 303-310.
100. **Wolcott, M. and Rials, T.** (1995). In situ cure monitoring of isocyanate adhesive using microdielectric analysis. *Forest products Journal*. 45(2): 72-77.

WWW.BDIGITAL.ULA.VE

Licencia Creative Commons:

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