

ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

## Resistencia a la pudrición y estabilidad dimensional de la madera acetilada con y sin catalizador

Marcos M. González-Peña<sup>1</sup>  
J. Amador Honorato-Salazar<sup>2</sup>

### RESUMEN

El propósito del presente trabajo fue evaluar la resistencia a la pudrición blanca (*Coriolus versicolor*) y café (*Coniophora puteana*) en madera acetilada de pino escocés (*Pinus sylvestris*) y el efecto de la piridina como catalizador. Las pruebas de biodegradación se realizaron sobre cultivos puros en malta agar al 4% por 12 semanas, conforme a lo establecido en la norma europea EN113. Adicionalmente, se comparó la estabilidad dimensional de la madera impartida por la acetilización, en sistemas de modificación química catalizada y sin catalizar. La modificación química proporcionó resistencia a la biodegradación de la madera contra hongos de la pudrición café y blanca. Se requirió de un nivel de acetilización mayor para inhibir la pudrición café, en comparación con el requerido para impedir la pudrición blanca. Los patrones de pudrición y las pérdidas de peso registradas indicaron que la piridina como catalizador no influyó en la resistencia a la pudrición de la madera acetilada, cuando los resultados fueron comparados dentro de la misma especie de hongo. La estabilidad dimensional impartida por la acetilización, medida por la eficiencia de antiexpansión (ASE), resultó satisfactoria en ambos sistemas de reacción, aunque el sistema no catalizado fue significativamente más eficiente. Se concluyó que la ganancia porcentual en peso, debida a la modificación química, es un buen indicador del grado de expansión parcial permanente de los bloques de madera, así como de la estabilidad dimensional y la resistencia a la pudrición de la madera acetilada.

### PALABRAS CLAVE:

Acetilación, *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, modificación química, pino escocés.

### ABSTRACT

This work was aimed at assessing the decay resistance of acetylated Scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood against white (*Coriolus versicolor*) and brown (*Coniophora puteana*) rot fungi and the effect of pyridine as catalyst. Samples were decayed over pure cultures on 4% malt agar for twelve weeks, following the general procedures of the European Standard EN113. Additionally, the dimensional stability of wood given by acetylation was compared in the catalysed and uncatalysed chemical modification systems. The chemical modification provided resistance to the biodegradation of the wood against brown and white rot fungi. A greater level of acetylation was required to inhibit the brown rot, in comparison with the required level to prevent the white rot. The decay patterns and the weight loss recorded indicated that, pyridine as a catalyst did not influence the decay resistance of acetylated wood, when results were compared within the same fungus species. The dimensional stability provided by acetilización, and measured by the antiswelling efficiency (ASE), was satisfactory in both reaction systems, although the uncatalysed system was significantly more efficient. It was concluded that the weight percentage gain due to chemical modification is a good indicator of the degree of permanent partial swelling of the wood blocks, as well as of the dimensional stability and the resistance to decay of the acetylated wood.

### KEYWORDS:

Acetylation, *Coniophora puteana*, *Coriolus versicolor*, chemical modification, scots pine.

<sup>1</sup> Valle Airoso 112, Fracc. San Javier, Pachuca, Hidalgo, 42070, mmiguelgp@netscape.net  
<sup>2</sup> INIFAP, Investigador Titular. C. E. San Martinito km 56.5, Carr. Fed. Méx.-Pue., 74100, Tlahuapan, Pue. amadorh@computex.com.mx. Autor para correspondencia

## INTRODUCCIÓN

Una de las principales desventajas en la utilización de la madera con fines estructurales es su bio-degradabilidad y su inestabilidad dimensional con los cambios en la humedad relativa del ambiente. La biodegradación causada por hongos e insectos xilófagos, se ha subsanado tradicionalmente mediante el tratamiento a la madera con biocidas. Los tratamientos para mejorar la estabilidad dimensional de la madera todavía no están disponibles comercialmente.

Un enfoque relativamente nuevo para tratar la madera con la finalidad de incrementar su resistencia a la pudrición, es la modificación química de la madera. Este método tiene la ventaja adicional de brindar estabilidad dimensional en el material, al dejarlo en un estado de expansión parcial permanente, debido al simple relleno o a la sustitución de los grupos hidroxilo, o al entrecruzamiento de los polímeros de la pared celular, que reducen los grupos OH disponibles para su reacción con el agua.

El desarrollo tecnológico para la producción y uso de madera modificada químicamente, ha tenido poco éxito, a pesar de haber sido objeto de estudio por más de 50 años (Hon, 1996). A finales del siglo veinte, cuatro empresas comercializaban madera químicamente modificada en Japón, pero esta actividad se vió desalentada con la crisis económica de esa nación en los noventas. Sin embargo, las recientes restricciones de que ha sido objeto el uso de biocidas en la madera, particularmente las sales derivadas del cromo y el arsénico, han generado un renovado interés en los procedimientos de modificación química de la madera en Europa (Evans, 2003).

Actualmente, existen dos plantas piloto para la producción de fibras acetiladas, una en Suecia y otra en Japón, y una más, también en Suecia, para el tratamiento de madera sólida. Asimismo, existe una empresa que produce y comercializa madera modificada con resina furfural en Noruega, y existe un trabajo sobre la utilización de

chapas de madera acetilada para la elaboración de vigas laminadas en Japón (Takahashi, 1996; Evans, 2003).

La mayoría de la investigación en la modificación química de la madera, ha sido conducida para mejorar su estabilidad dimensional o su resistencia a la pudrición (Matsuda, 1996). La acetilización de la madera ha sido la modificación química más referenciada, donde el anhídrido acético es el reactivo más frecuentemente utilizado. Este reacciona con la madera en condiciones moderadas de temperatura (50 a 130 °C) para dar madera acetilada (Hill et al., 1998). La investigación en relación a la bio-protección ofrecida por la modificación química de la madera, ha sido revisada por Takahashi (1996). Este autor describe varios sistemas de reacción que proporcionan exitosamente protección contra las termitas y varios tipos de pudrición de la madera. En muchos casos, la reacción involucra el uso de un catalizador o de un agente expansor de la pared celular, para incrementar la eficiencia de la reacción.

La piridina (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N) ha sido el catalizador más comúnmente utilizado en la acetilización de la madera. La piridina es una amina orgánica terciaria, y los reactivos más importantes para realizar la modificación química son solubles o miscibles en ésta (Forster, 1998). Sin embargo, no existe información comparativa de los atributos que se buscan al realizar la modificación química en un sistema de reacción catalizado, con respecto a los de un sistema de reacción no catalizado.

Esta comparación es particularmente importante para determinar si los posibles residuos del catalizador o si la tasa de reacción tienen algún efecto en la resistencia a la pudrición de la madera modificada, o en su estabilidad dimensional. También es importante para evaluar la posibilidad de realizar la acetilización a nivel industrial. Aun no está claro si es más conveniente realizar la operación catalizada, en donde se tienen que recuperar el catalizador para volverlo a utilizar, o si es más conveniente realizar la acetilización no catalizada, con un tiempo de reacción más largo, pero con menos

problemas en cuanto al uso y recuperación de los reactivos.

### OBJETIVO

El presente estudio tuvo por objetivo determinar si existen diferencias en la resistencia a la pudrición y la estabilidad dimensional de la madera acetilada, utilizando solo anhídrido acético en comparación con el uso de la piridina como catalizador y anhídrido acético en las reacciones de acetilación.

### MATERIALES Y MÉTODOS

Trescientos bloques de albura de pino escocés (*Pinus sylvestris* L.) de 20 mm x 20 mm x 10 mm (tangencial x radial x longitudinal), fueron obtenidos de una tabla libre de defectos y con hilo recto. Las piezas fueron seleccionadas de tal forma que los anillos de crecimiento fueran paralelos a la cara tangencial de la probeta. Veinticinco conjuntos de doce bloques fueron sometidos a una extracción durante seis horas usando una mezcla de tolueno:acetona:etanol (4:1:1 v:v) en un equipo Soxhlet y después fueron secados a 105 °C hasta alcanzar un peso constante (P<sub>1</sub>). Sesenta de estos bloques fueron utilizados como controles.

La modificación química de los bloques se llevó a cabo en dos tipos de reacción: catalizada (RAC) y no catalizada (RA). En la reacción catalizada se utilizó piridina, secada molecularmente, como catalizador básico y anhídrido acético como agente modificador. En la reacción sin catalizar solo se utilizó anhídrido acético. En ambos tipos de reacción se determinaron las ganancias porcentuales en peso y los tiempos de reacción en pruebas preliminares. Debido a la variación en los tiempos de reacción se consideraron 6 niveles de ganancia de peso porcentual para la reacción catalizada y 5 niveles para la reacción no catalizada

Setenta y dos bloques fueron modificados a seis ganancias porcentuales en peso (GPP): 3; 7; 11,8; 15,9; 20,8 y 25,5 %,

mediante la reacción catalizada (RAC). Para la reacción, se adoptó el método de Hill y Jones (1996). Primero, los especímenes fueron impregnados al vacío con el catalizador, en condiciones anhidras, a temperatura ambiente, durante 24 horas. Los bloques ya saturados permanecieron sumergidos en el catalizador hasta que fueron introducidos en el reactor (un matraz de fondo redondo con tapa), el cual se colocó semisumergido en un baño de circulación forzada de aceite de silicón precalentado a 115 °C.

Los bloques fueron después reaccionados en 2 litros de una solución uno molar de anhídrido acético en piridina seca, para lo cual se incorporaron al reactor a intervalos de tiempo predeterminados, para obtener períodos de reacción de 3, 10, 15, 30, 45, 115 y 275 minutos. Los primeros bloques incorporados al reactor fueron los que se esperaba que obtuvieran la mayor ganancia de peso debido a la modificación. Al final de la reacción, la solución modificadora fue desechada y se añadió acetona a temperatura ambiente al reactor para apagar la reacción. Los bloques ya modificados fueron entonces limpiados mediante extracción en un Soxhlet, usando el sistema de solventes tolueno:acetona:etanol (4:1:1 v:v), por seis horas. Después de la limpieza, las muestras fueron secadas a 105 °C a peso constante (P<sub>2</sub>).

Otro conjunto de 60 bloques fue modificado a 5 niveles de GPP: 3; 8,3; 13,3; 20,3 y 23,3 %, en una reacción no catalizada (RA). El procedimiento seguido para la modificación química fue similar al descrito anteriormente para la modificación catalizada, con la diferencia que la impregnación previa a la reacción, fue realizada con el anhídrido acético a temperatura ambiente, la solución modificadora no contenía piridina y que los tiempos de reacción obtenidos fueron de 6.5; 31, 150, 780 y 1 440 minutos.

La extensión de la reacción en ambos sistemas de reacción, fue calculada como la ganancia porcentual en peso (GPP), determinada por la diferencia de los pesos de

acuerdo a lo indicado por Stamm y Baechler (1960):

$$GPP(\%) = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde:  $P_1$  = Peso anhidro de la pieza antes de la modificación

$P_2$  = Peso anhidro de la pieza después de la modificación

Los bloques control para la reacción catalizada fueron hervidos en piridina por 2 horas, para después ser limpiados en el Soxhlet con tolueno: acetona: etanol (4:1:1 v:v), por otras 6 horas, para finalmente ser secados a 105 °C a peso constante.

En todos los casos se tomaron las dimensiones anhidras en los tres planos de cada espécimen y se registro el volumen original ( $V_1$ ). Después de la modificación química, las medidas fueron registradas nuevamente y se calculó el nuevo volumen ( $V_2$ ). La ganancia en volumen ( $GV$ ) porcentual, se determinó mediante la expresión siguiente:

$$GV(\%) = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100 \quad (2)$$

Donde:  $V_1$  = Volumen anhidro del espécimen antes de la modificación

$V_2$  = Volumen anhidro del espécimen después de la modificación

El grado de expansión permanente resultado de la acetilización, obtenido para cada sistema de reacción, fue ajustado al modelo de regresión siguiente:

$$y = a + b \ln(t) \quad (3)$$

Donde:  $y$  es el incremento en peso o volumen,  $a$  y  $b$  son constantes del modelo y  $t$  es el tiempo en minutos.

Previamente a la biodegradación, los bloques fueron acondicionados a 22 °C y a 65 % de humedad relativa hasta lograr un peso constante. Las piezas fueron subsecuentemente colocadas en bolsas de polietileno selladas, para ser esterilizadas en una fuente de Cobalto 60, a 2,5 Mrad.

Los hongos de la pudrición café *Coniophora puteana* (Shumacher: Fr.) Karsten, cepa PRL11E y de la pudrición blanca de *Coriolus versicolor* (Linnaeus ex Fries) Quélet, cepa CTB 863, fueron precultivados en geles de malta agar al 4 %, y después inoculados en cajas de Petri redondas desechables de 150 mm x 25 mm (d x h), por 4 semanas y con el mismo medio de cultivo. Los bloques modificados y esterilizados se colocaran sobre su cara transversal encima de una malla de plástico inerte en las cajas de Petri y se sometieron a la biodegradación por 12 semanas en una cámara oscura a 22 °C y 75 % de humedad relativa. Este procedimiento se hizo de acuerdo a los lineamientos generales establecidos en la norma europea EN113 (BSI, 1982). Cuatro bloques estériles fueron utilizados para el cálculo de pérdidas de peso operacionales de los controles para cada nivel de  $GPP$  (Tabla 1). Al final de las 12 semanas de incubación, los bloques fueron limpiados, secados y pesados ( $P_3$ ), para determinar la pérdida de peso debida a la degradación,  $PP$ , con respecto al peso seco después de la modificación ( $P_2$ ), expresada como un porcentaje de  $P_2$ . El arreglo general de las muestras para la biodegradación se muestra en la Tabla 1.

El efecto del catalizador en la resistencia a la pudrición fue evaluado visualmente, de acuerdo con los patrones de pudrición de los bloques. La protección obtenida en cada sistema de reacción fue ajustada a un modelo de regresión (3) para cada hongo por separado. Posteriormente, los modelos de cada sistema fueron comparados estadísticamente, utilizando la prueba de hipótesis de homogeneidad de

Tabla 1. Arreglo y número de especímenes usado en la biodegradación

Reacción	GPP (%)	Control Estéril	Exposición a			
			<i>Coniophora puteana</i>		<i>Coriolus versicolor</i>	
			Modificado	Control	Modificado	Control
Sin catalizador	0	4	-	4	-	4
Solo catalizador	0	4	-	4	-	4
Catalizada	3.0	4	4	4	4	4
	7.0	4	4	4	4	4
	11.8	4	4	4	4	4
	15.9	4	4	4	4	4
	20.8	4	4	4	4	4
	25.5	4	4	4	4	4
No catalizada	3.0	4	4	4	4	4
	8.3	4	4	4	4	4
	13.3	4	4	4	4	4
	20.3	4	4	4	4	4
	23.3	4	4	4	4	4

No modificado tratado con piridina

No modificado sin tratamiento

modelos de regresión (Zamudio, 2003, Com. Pers.)<sup>1</sup>.

Los niveles de modificación fueron determinados como adecuados (el llamado umbral de protección), cuando la *PP* corregida por pérdidas operacionales de los controles fue menor al 3 % de  $P_2$ , y cuando no más de un espécimen presentara una pérdida de peso mayor al 3 %, pero menor al 5 %.

La comparación de las *PP* de los controles de los dos sistemas de reacción (no modificado ni tratado con piridina, y no modificado tratado con piridina), se realizó mediante una prueba de *t*, con la finalidad de establecer la posible influencia del tratamiento con catalizador en la biodegradación.

La estabilidad dimensional de la madera acetilada en los dos sistemas de reacción, se determinó en 32 bloques por sistema con *GPP* mayores a 13 % después de someterlos a tres ciclos de saturación-secado, de acuerdo a Rowell y Ellis (1978). Ocho bloques sin tratamiento se utilizaron como control. La estabilidad dimensional se calculó por la eficiencia de antiexpansión de

los bloques (ASE, por sus siglas en inglés) según lo indicado por Honorato (1999). La estabilidad dimensional obtenida en cada sistema de reacción también se ajustó a un modelo de regresión lineal simple y, los modelos fueron comparados estadísticamente utilizando la prueba de hipótesis de homogeneidad de modelos de regresión.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la modificación química mostraron una correlación positiva entre el tiempo de reacción y la *GPP*. Los datos permitieron un buen ajuste de los valores de la *GPP* y la *GV*, tanto en el sistema RAC (Figura 1), como en el sistema RA (Figura 2).

Como se esperaba, las *GPP* se alcanzaron más rápido en la reacción catalizada. El incremento en la velocidad de reacción en RAC, se atribuye a un efecto sinérgico entre la catalización y la expansión del substrato (Hill *et al.*, 1998). En ambos casos, la modificación se logró más rápidamente al inicio de la reacción, y

<sup>1</sup> Zamudio, S. F. J. 2003. Prueba de homogeneidad de modelos de regresión. Comunicación personal.

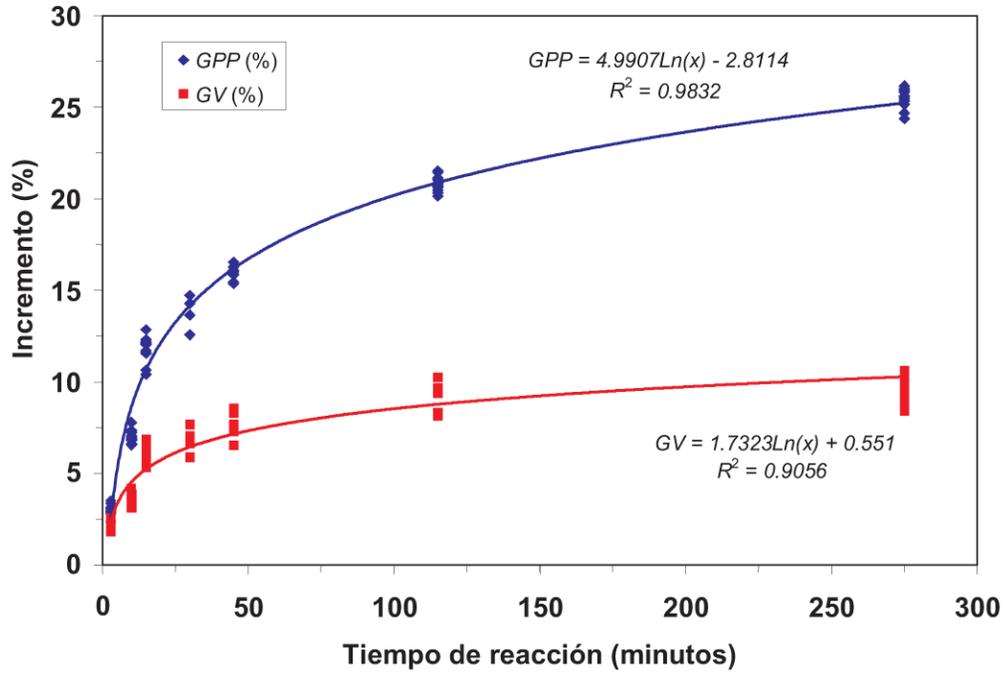


Figura 1. Ganancias porcentuales en peso (GPP) y en volumen (GV) obtenidas en la reacción catalizada (RAC)

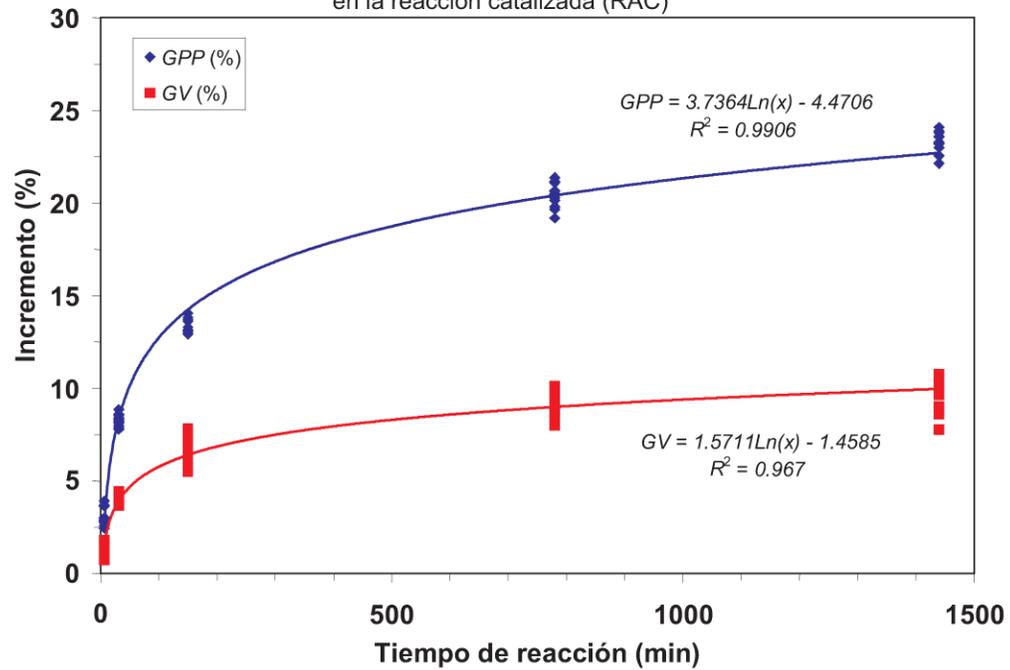


Figura 2. Ganancias porcentuales en peso (GPP) y en volumen (GV) obtenidas en la reacción no catalizada (RA).

después se fue haciendo más lenta al incrementarse la GPP. La máxima GPP registrada en la RAC fue de 25,50 %, misma que se consiguió en un tiempo de reacción de 4,5 horas. En el caso de RA, se requirieron 24 horas de tratamiento continuo para registrar una GPP máxima de 23,3 %.

Con respecto a las ganancias en volumen (GV), éstas presentaron también una correlación positiva con respecto a la GPP correspondiente. En la figura (Figura 3) se observa que el patrón de la GV es similar en los bloques de ambos sistemas de reacción.

Comparando los resultados de GV, los modelos de regresión resultaron estadísticamente diferentes. Al aplicar la prueba F (con  $F_{calc} = 8.47$ ,  $F_{2,128}^{0.01} = 4.78$ ), se concluye que a una GPP de 15, la GV en la RA es ligeramente menor que en la RAC. Esto puede explicarse por el hecho de que el a

piridina es un agente expansor y pudo haber originado una mejor distribución inicial de los grupos acetilo en la madera con un menor tiempo de reacción, lo que a su vez causó una GV marginalmente más grande en las muestras modificadas con catalizador hasta la GPP de 15, sobre todo en los tiempos más cortos de reacción (Rowell *et al.*, 1994, Rowell, 2005).

Lo anterior se refleja estadísticamente en la comparación de los parámetros de la ordenada al origen de ambos modelos, donde la ordenada de RAC es más grande, y es estadísticamente diferente a la ordenada en RA ( $F_{calc} = 15.16$ ,  $F_{1,128}^{0.01} = 6.85$ ). Conforme la reacción progresa, a GPP mayores del 15%, la GV fue ligeramente mayor en el sistema RA. Es factible que, debido a lo prolongado del tratamiento sin catalizador, haya ocurrido un relajamiento de las paredes celulares en los bloques durante la reacción. Al irse rellenando los espacios capilares con grupos acetilo, los polímeros pudieron no haber

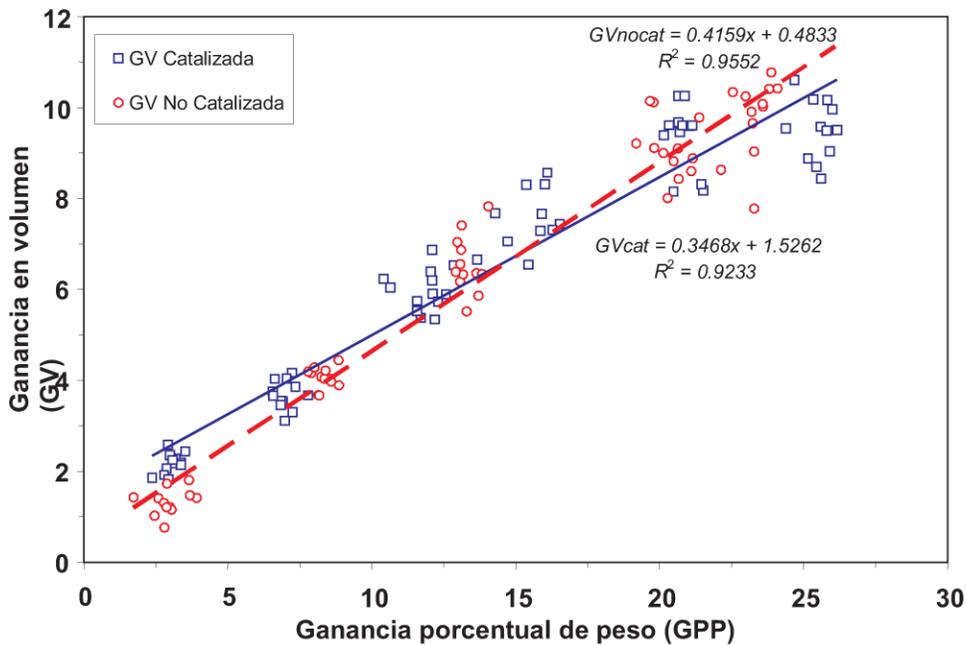


Figura 3. Ganancia en volumen (GV) en las reacciones catalizada (□) y no catalizada (○), con respecto a la GPP.

regresado a su arreglo inicial, lo que se reflejó en un marginal aumento de volumen en los bloques en la reacción no catalizada, con respecto a los de la reacción catalizada. Sin embargo, esto no significa que todos los grupos acetilo reaccionen con los grupos funcionales de la pared celular (Matsuda, 1996; Rowell, 2005).

Los bloques de madera acetilada soportaron mejor que los bloques de madera no modificada las condiciones severas de exposición a hongos biodegradadores. La degradación de la madera fue disminuida considerablemente aún a niveles bajos de modificación, independientemente del sistema de reacción utilizado y del hongo estudiado. En todos los casos, las pérdidas de peso debidas a la pudrición se redujeron a cero a GPP de alrededor de 20 % (Figuras 4 y 5).

No se obtuvo diferencia significativa en el nivel de protección proporcionado por ambos sistemas de reacción al cuantificar las PP causadas por *C. puteana*, con respecto a la GPP ( $F_{calc} 0.37 F_{2,48}^{0.01} 5.08$ ). De igual forma, no se obtuvo ninguna diferencia significativa en el nivel de protección proporcionado por ambos sistemas de reacción, al cuantificar las PP causadas por *C. versicolor*, con respecto a la GPP ( $F_{calc} 4.34 F_{3,92}^{0.01} 4.84$ ). Sin embargo, la eficiencia del tratamiento varió de acuerdo al hongo al que fue expuesta la madera modificada, independientemente del sistema de reacción.

En el caso de la degradación causada por *C. puteana*, el umbral de protección, determinado según EN113, fue a una GPP de 20,1 % para el sistema RA, y de 18,5 % para el RAC. En cambio, para *C. versicolor*, los valores fueron de 5,4 % y 5,5 % para RA y RAC, respectivamente. Los valores al umbral

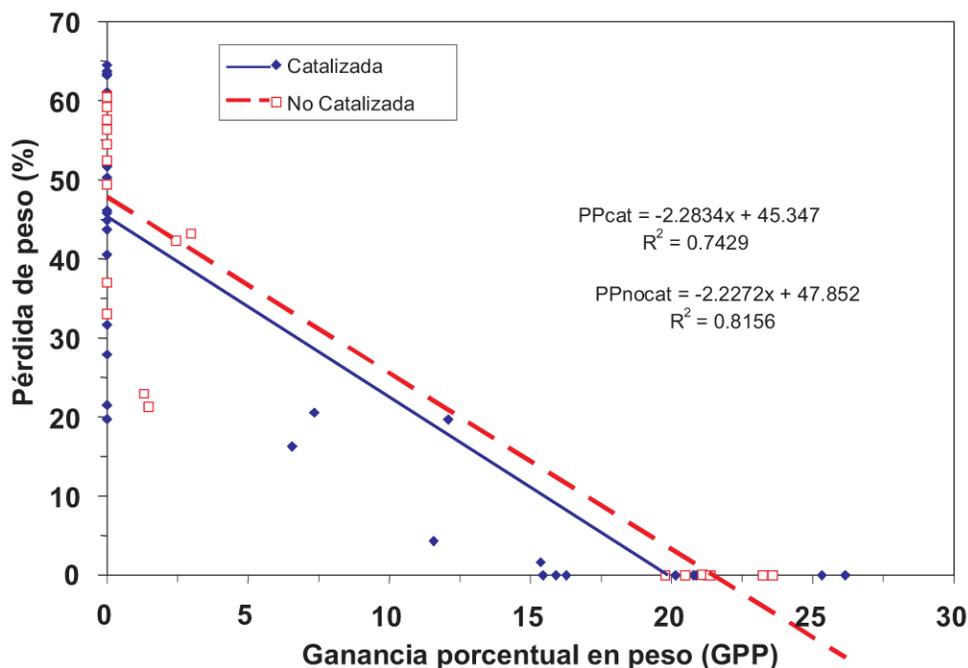


Figura 4. Pérdidas de peso en la prueba de biodegradación con respecto a las GPP causadas por *Coniophora puteana*.

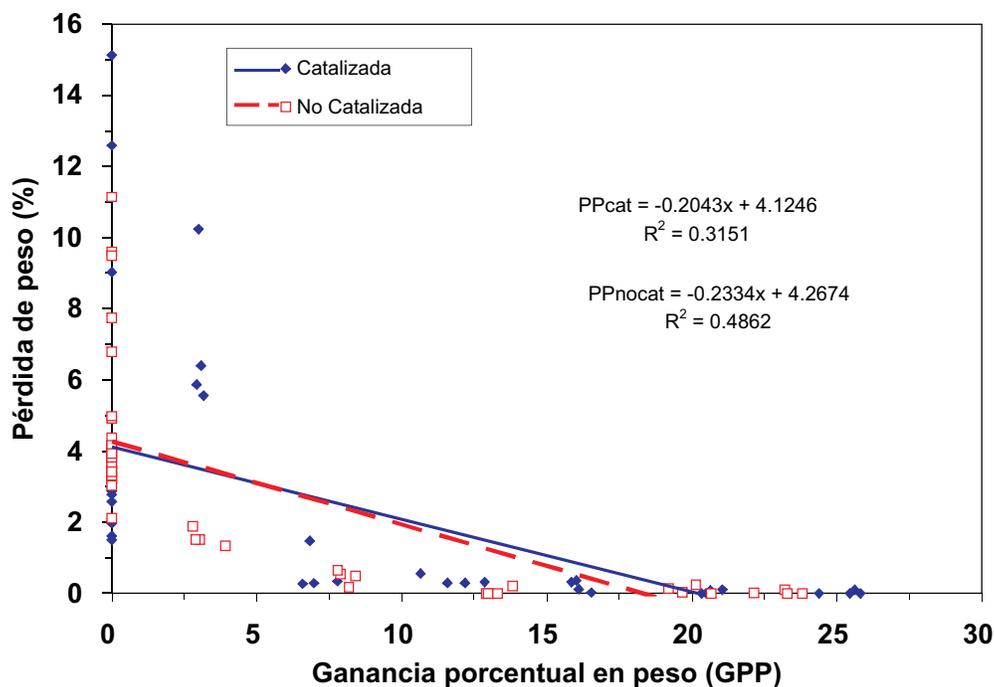


Figura 5. Pérdidas de peso en la prueba de biodegradación con respecto a las GPP causadas por *Coriolus versicolor*.

de protección y la diferencia en el nivel de acetilización requerido para proteger la madera según el tipo de pudrición, concuerdan con los encontrados en otros trabajos. Por ejemplo, en el caso de la pudrición café, Goldstein *et al.* (1961), mencionan un nivel general de protección del 18 % contra todos los hongos basidiomicetos ensayados (pudrición blanca y café). Beckers *et al.* (1994) también encontraron que la acetilización al 18 % de GPP protegía a la madera contra *C. puteana* y *Gloaeophyllum trabeum*, aunque *Poria placenta* requirió de valores de GPP superiores al 20 %. Takahashi (1996) encontró que se necesitó de una ganancia de peso de cerca del 20 % para eliminar la pudrición de *Tyromyces palustris* en las especies maderables sobre las que trabajó (cedro japonés, pino rojo japonés, albizia y haya japonesa).

En el caso de la pudrición blanca, los valores de GPP al umbral de protección son ligeramente menores a los encontrados en

otros trabajos de la pudrición blanca en madera acetilada. Por ejemplo, Peterson y Thomas (1978), acetilaron *Pinus taeda*, *Fraxinus americana* y *Liriodendron tulipifera*, y los probaron contra *G. trabeum* (pudrición café) y *C. versicolor*. Ellos encontraron que el hongo de la pudrición blanca era en general más fácil de controlar que el hongo de la pudrición café, y que el valor más bajo de GPP ensayado (aproximadamente 7 %), era tan eficiente para controlar la pudrición de *P. taeda* como los valores más altos. Beckers *et al.* (1994) midieron los valores al umbral de protección en la acetilización de *P. sylvestris*, y encontraron que la madera modificada al 12 % de GPP se encontraba protegida contra *C. versicolor* en pruebas con cultivos puros. Takahashi (1996) encontró en su trabajo de acetilización de la madera para prevenir la pudrición de 4 especies maderables (2 gimnospermas y 2 angiospermas), que el 6 % de GPP fue suficiente para proteger a las maderas de gimnospermas contra *C. versicolor*, mientras que para las maderas de

angiospermas se requirió del 12 % al 15 % de GPP.

No se encontró diferencia significativa en las pérdidas de peso en los controles en los dos sistemas de reacción. Para el caso de las pérdidas de peso de los controles en *C. puteana*,  $P(T = t = 0.369)$ . En el caso de las pérdidas de peso de los controles biodegradados por *C. versicolor*,  $P(T = t = 0.308)$ . Lo anterior sugiere que el catalizador no tiene efecto fungicida en las muestras tratadas con dicha sustancia o que, por el contrario, pudiera constituirse en una fuente de nitrógeno complementario para que prospere la biodegradación.

Por otro lado, la acetilización confirmó su utilidad como tratamiento para conferir estabilidad dimensional a la madera modificada, lográndose valores de ASE de hasta el 79 % en el sistema RA y del 81 % en el sistema RAC. El ajuste obtenido mediante el análisis de regresión indicó una relación lineal positiva entre la extensión de ASE y la GPP.

En la Figura 6, se observa que existe cierta tendencia en todo el espectro de la modificación, donde el sistema no catalizado parece brindar una mayor estabilidad dimensional que el catalizado. Una prueba F de homogeneidad de modelos, determinó que sí existe diferencia estadística de ASE entre los dos sistemas de reacción ( $F_{catc} = 13.03$ ,  $F_{2,61}^{0.01} = 4.97$ ).

Este resultado es similar al de la GV, donde a GPP mayores al 15 %, la GV fue significativamente mayor en el sistema no catalizado. Como el análisis de ASE se realizó únicamente para GPP mayores al 14 %, no fue posible obtener la tendencia de la ASE a todos los niveles de GPP. Para GPP mayores del 13 %, es factible que, debido a lo prolongado del tratamiento sin catalizador, haya ocurrido un relajamiento de las paredes celulares de la madera. Al irse rellenando los espacios capilares de la pared celular con grupos acetilo, los polímeros pudieran no haber regresado a su arreglo inicial. Esto

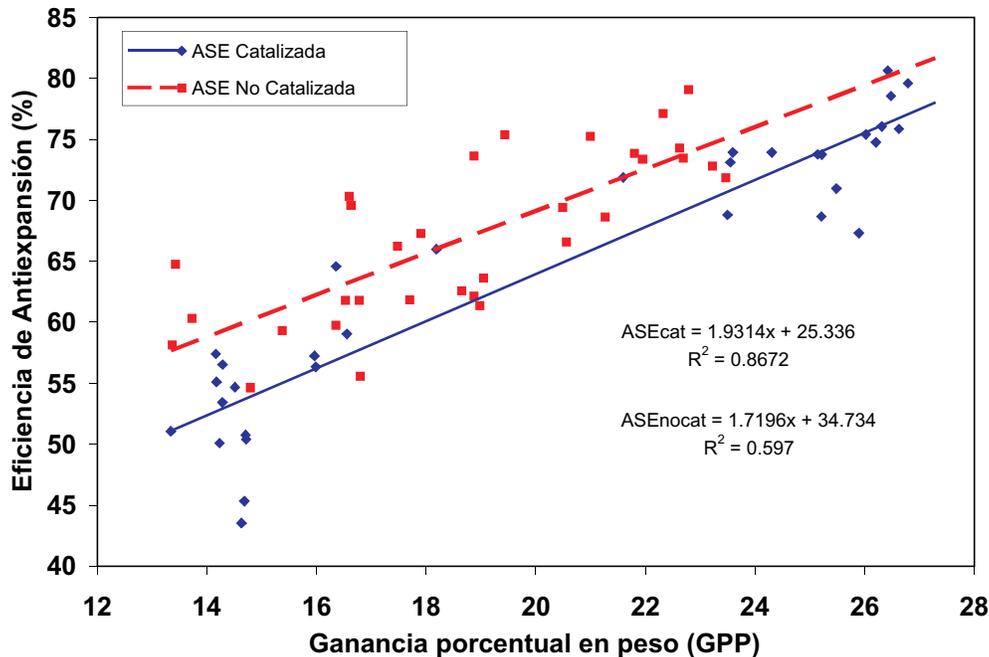


Figura 6. Efecto de la GPP en la eficiencia antiexpansión (ASE, %).

podría reflejarse en un aumento marginal en el abultamiento o relleno de los bloques en la reacción no catalizada. Lo anterior pudo haber conducido, subsecuentemente, a una mayor estabilidad dimensional, debido a la dificultad encontrada por las moléculas de agua para reaccionar con los grupos hidroxilo remanentes en la pared celular, propiciada por el papel de escudo que, se piensa, juegan los grupos que reaccionan con los polímeros de la madera (Martins, 1992).

El hecho de que se registre una mayor estabilidad dimensional en la RA, sugiere indicar que la estabilidad dimensional en la madera acetilada se origina por el efecto de abultamiento y relleno de los capilares en la pared celular, y que es un tanto independiente de la disponibilidad de los grupos OH para su reacción con el agua (Martins y Banks, 1991; Ohkoshi, 1996).

El mayor grado de abultamiento de la pared celular en RA, y en virtud de que la resistencia a la pudrición resultó ser similar en ambos sistemas de reacción, parece indicar que la resistencia a la pudrición tiene escasa relación con el efecto de escudo que se piensa desempeña el relleno de la pared celular. Los resultados sugieren más bien, que la protección brindada por el tratamiento contra la biodegradación está relacionada con la reducción de grupos hidroxilo para su reacción con el agua o con los agentes enzimáticos de los hongos xilófagos, por lo que éstos pueden morir de inanición en la madera acetilada (Peterson y Thomas, 1978; Kalnins, 1982; Takahashi, 1996; Moheby y Militz, 2002).

### CONCLUSIONES

La acetilización de la madera es un mecanismo para aumentar la estabilidad dimensional y la resistencia a la pudrición de la madera de pino escocés. La *GPP* es un buen indicador tanto de la resistencia a la pudrición, como de la estabilidad dimensional de la madera acetilada. Los resultados obtenidos en las pruebas de biodegradación sugieren que la diferencia en la resistencia, según el tipo de pudrición, está ligada a la

resistencia inherente del material a la pudrición blanca. Así, los valores del umbral de protección para *C. versicolor* fueron menores que para *C. puteana*, en ambos tipos de reacción.

La resistencia a la pudrición es independiente de la velocidad de reacción del anhídrido acético con la madera y es sólo dependiente de la *GPP*. Por el contrario, la ASE está relacionada positivamente con el sistema de reacción, donde resulta que el sistema no catalizado es significativamente más eficiente. No se determinó ninguna ventaja de utilizar el sistema catalizado en las pruebas de pudrición, a excepción de la rapidez con que se alcanza la *GPP* que brinda protección contra la pudrición café.

La estabilidad dimensional alcanzó valores de ASE de hasta 79 % en el sistema de reacción no catalizada y del 81 % en el caso de la reacción catalizada. Se propone que el mecanismo de bioprotección a la madera está dado por el relleno y abultamiento de la pared celular pero que, también está en función de la sustitución de los grupos hidroxilos y/o disminución de la higroscopicidad de la madera.

### REFERENCIAS

- Beckers, E. P. J.; Militz, H. y M. Stevens. 1994. Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and bluestain. International Research Group on Wood Preservation. Document No. IRG/WP/94-40021.
- British Standard Institution (BSI). 1982. Wood preservatives: determination of the toxic values against wood destroying basidiomycetes cultures on an agar medium, British Standard 6009 (EN113). London: British Standard Institution. 15 p.
- Evans, P. 2003. Emerging technologies in wood protection. Forest Products Journal 53(1): 14-22.

- Forster, S. 1998. Mechanisms of protection of chemically modified wood against fungal decay. Ph. D. Thesis. School of Agricultural and Forest Sciences University of Wales, Bangor, Wales, U. K., 253 p.
- Goldstein, I. S.; Jeroski, E. B.; Lund, A. E.; Nielson, J. F. y J. K. Weaver. 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. *Forest Products Journal* 11(8): 363-370.
- Hill, C. A. S. y D. Jones. 1996. The dimensional stabilization of Corsican Pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. *Holzforschung* 50(5): 457-462.
- Hill, C. A. S.; Jones, D.; Srickland, G. y N S. Cetin. 1998. Kinetic and mechanistic aspects of the acetylation of wood with acetic anhydride. *Holzforschung* 52 (6): 623-629.
- Hon, D. N.S. 1996. Functional natural polymers: A new dimensional creativity in lignocellulosic chemistry. In: Hon, D. N.S. (Ed.). *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York: Marcel Dekker Inc., p. 1-10.
- Honorato S., J. A. 1999. Modificación química de la madera y algunos efectos de adsorción y desorción. *Revista Chapingo* 5 (1): 85-89.
- Kalnins, M. A. 1982. Chemical modification of wood for improved decay resistance. *Wood. Sci.* 15(2); 81-89.
- Martins, V. A. 1992. Dimensional stabilization by chemical modification of wood. Ph. D. Thesis. School of Agricultural and Forest Sciences University of Wales, Bangor, Wales, U. K., 268 p.
- Martins, V. A. y W. C. B. Banks. 1991. Sorptive properties of chemically modified wood. *Wood Protection* 1(2): 69-75
- Matsuda, H. 1996. Chemical modification of wood. In: Hon, D. N.S. (Ed.). *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York: Marcel Dekker Inc., p. 159-183.
- Mohebbi, B. y H. Militz. 2002. Soft rot decay in acetylated wood: Chemical and anatomical changes in decayed wood. International Research Group on Wood Preservation. Document No. IRG/WP 02-40231.
- Ohkoshi, M. 1996. Wood (Chemical modifications). In: Salome, J. C. (Ed.). *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 11. CRC Press. Boca Raton, Florida, p. 8714-8719.
- Peterson, M. D. y R. J. Thomas. 1978. Protection of wood from decay fungi by acetylation An ultrastructural and chemical study. *Wood and Fiber* 10(3): 149-163.
- Rowell, R. M. y W. D. Ellis. 1978. Determination of the dimensional stabilization of wood using the water soak method. *Wood and Fiber* 10 (2): 104-111.
- Rowell, R. M.; Simonson, R; Hess, S; Plackett, D. V; Cronshaw, D y E. Dunningham. 1994. Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated wood cell-wall components to acetic anhydride. *Wood and Fiber Sci.* 26(1): 11-18.
- Rowell, R. M. 2005. Chemical modification of wood. In: Rowell, R. M. (Ed.). *Handbook of wood chemistry and wood composites*. Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, p. 385-420.
- Stamm, E. L. y R. H. Baechler. 1960. Decay resistance and dimensional stability of five modified woods. *Forest Products Journal* 10 (1): 22-26.
- Takahashi, M. 1996. Biological properties of chemically modified wood. In: Hon, D. N.S. (Ed.). *Chemical modification of lignocellulosic materials*. New York: Marcel Dekker Inc., p. 331-361.

Manuscrito recibido el 15 Abril de 2005

Aceptado el 7 de Junio de 2005

Este documento se debe citar como:

González-Peña, M. M. y J. A. Honorato-Salazar. 2005. resistencia a la pudrición y estabilidad dimensional de la madera acetilada con y sin catalizador. *Madera y Bosques 11(1): 49-61.*