

**UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA**  
Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías  
Departamento de Madera, Celulosa y Papel  
"Ingeniero Karl Augustin Grellmann"



“Evaluación de la eficiencia como preservante antifúngico del borato de zinc y su efecto en las propiedades físicas y mecánicas de materiales compuestos de plástico y madera de pino”

Tesis de grado para optar al título de  
Maestro en Ciencia de Productos Forestales

Presenta

Ing. Aldo Joao Cárdenas Oscanoa

Director: Dr. José Antonio Silva Guzmán  
Co-Director: Dr. Francisco Javier Fuentes Talavera  
Asesor: Dr. Jorge Ramón Robledo Ortíz

Guadalajara, Jalisco, México  
Marzo de 2012

***DEDICATORIA***

Cárdenas, A (2012)  
*A mi familia.*

*A mis amigos, los cuales*

*ya forman parte de ella.*

## ***AGRADECIMIENTOS***

Al Deutscher Akademischer Austauschdienst (Servicio Alemán de Intercambio Académico - DAAD). Por la beca otorgada, sin la cual nada hubiera sido posible.

Al Dr. José Antonio Silva Guzmán. Por la dirección e invaluable apoyo durante toda la etapa de investigación y redacción del documento.

Al Dr. Francisco Javier Fuentes Talavera. Por la codirección y predisposición a la colaboración constante en la elaboración del presente escrito.

Al Dr. Jorge Ramón Robledo Ortíz. Por la constante asesoría en todas las etapas de la presente investigación, además de la revisión de la redacción del documento.

A los profesores; Dr. Hans G. Richter, M.Sc Raúl Rodríguez Anda.

A los lectores; los doctores Juan Carlos Meza Contreras y Ricardo Gonzales Cruz.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, José Guadalupe Hernández Rodríguez y Paola Torres Andrade.

A Carolina Tovar Romero, por su invaluable compañía y apoyo emocional, anímico y académico durante todo el tiempo compartido.

Al equipo peruano; Milton Lazo, Rosario Bernaola y Guillermo Riva Reyes.

A todo mis compañeros del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías; Departamento de Madera, Celulosa y Papel "Ingeniero Karl Augustin Grellmann".

A mi alma máter la Universidad Nacional Agraria La Molina. La cual me apoyó de una u otra manera para poder dar este paso.

# ÍNDICE

I.	INTRODUCCIÓN.....	1
II.	ANTECEDENTES.....	3
2.1	Generalidades de los compuestos plástico madera (CPM).....	3
2.2	Propiedades físicas y mecánicas de los CPM.....	5
2.2.1	Propiedades físicas.....	5
2.2.2	Propiedades mecánicas.....	8
2.3	Biodeterioro de CPM por hongos xilófagos.....	19
2.4	Agentes preservantes anti-fúngicos para CPM.....	25
2.5	Comportamiento al intemperismo de los CPM.....	30
III.	JUSTIFICACIÓN.....	36
IV.	OBJETIVOS.....	37
4.1	General.....	37
4.2	Específicos.....	37
V.	HIPÓTESIS.....	38
VI.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	39
6.1	Materiales.....	39
6.2	Métodos.....	40
6.2.1	Ensayos físicos.....	43
6.2.2	Ensayos de durabilidad natural.....	44
6.2.3	Ensayos de intemperismo.....	52
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
7.1	Caracterización físico-mecánica inicial del CPM.....	55
7.1.1	Claridad inicial.....	55
7.1.2	Análisis morfológico de la superficie inicial (SEM).....	55
7.1.3	Contenido de humedad y densidad.....	56
7.1.4	Absorción de humedad.....	58
7.1.5	Resistencia a flexión.....	61
7.1.6	Resistencia a impacto.....	64
7.1.7	Resistencia a tensión.....	65

7.2	Ensayo de biodeterioro.....	68
7.2.1	Método agar .....	68
7.2.2	Método bloque suelo.....	78
7.2.3	Análisis de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	88
7.2.4	Espectroscopía de infrarrojo .....	94
7.2.5	Colorimetría de los CPM.....	98
7.3	Ensayo de intemperismo .....	101
7.3.1	Factores climáticos .....	101
7.3.2	Colorimetría de los CPM.....	101
7.3.3	Análisis de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	103
7.3.4	Espectroscopía de infrarrojo a (ATR-FTIR).....	104
7.3.5	Efecto del ensayo de intemperismo en propiedades mecánicas de los CPM...107	
7.4	Resumen de ensayos de biodeterioro de agar, bloque suelo y propiedades mecánicas de los especímenes expuestos a todos los tratamientos.....	114
VIII.	CONCLUSIONES .....	118
IX.	RECOMENDACIONES.....	119
X.	BIBLIOGRAFÍA .....	120
XI.	ANEXOS .....	127
11.1	Alteración de la claridad en los especímenes de CPM. ....	127
11.2	Valores iniciales de las propiedades mecánicas.....	128
11.3	Valores de las propiedades mecánicas de los especímenes luego de ser expuestos a intemperismo natural.....	130
11.4	Biodeterioro en base agar.....	133
11.5	Biodeterioro de bloque suelo .....	139

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Densidad, extraíbles y propiedades físicas de CPM elaborados con diferentes especies de madera (Fabiya <i>et al.</i> , 2011).....	7
Tabla 2. Influencia del tamaño de partícula de diferentes especies de madera en las propiedades mecánicas de un CPM (Stark, 1997). ....	10
Tabla 3. Influencia del tamaño de partícula comercial y tamizado en las propiedades mecánicas de un CPM (Stark, 1997). ....	11
Tabla 4. Influencia de especie en propiedades mecánicas de CPM elaborados con PEAD (Fabiya y McDonald, 2010). ....	13
Tabla 5. Influencia de la especie de madera entre los espacios vacíos (punteaduras) y fuerza de tensión (Gacitua y Wolcott, 2007). ....	14
Tabla 6. Tipos de MAPP, características y propiedades físicas (Hee-Soo <i>et al.</i> , 2007). ....	17
Tabla 7. Pérdida de peso por hongo y madera en CPM expuestos por 16 semanas a hongos de pudrición (Lomeli <i>et al.</i> , 2009). ....	24
Tabla 8. CPM elaborados con diferentes especies maderables, densidad, composición química y pérdida de peso por exposición a hongos (Fabiya <i>et al.</i> , 2011). ....	24
Tabla 9. Formulación y pérdidas de peso por ataque de hongos en CPM de PP (Simonsen <i>et al.</i> , 2004). ....	29
Tabla 10. Formulación y pérdidas de peso por ataque de hongos en CPM elaborados con PEAD (Simonsen <i>et al.</i> , 2004). ....	29
Tabla 11. Propiedades mecánicas de CPM según método de elaboración (Stark <i>et al.</i> , 2004). ....	34
Tabla 12. PP y BZ en formulaciones de CPM. ....	41
Tabla 13. Perfil de temperaturas para el proceso de extrusión de los CPM.....	42
Tabla 14. Perfil de temperaturas para el proceso de inyección de los CPM.....	42
Tabla 15. Variables consideradas por ensayo de biodeterioro e intemperismo. ....	43
Tabla 16. Dimensiones de los especímenes de CPM en ensayos de biodeterioro. ....	44
Tabla 17. Distribución de especímenes por concentración de BZ en ensayos de biodeterioro. ....	48
Tabla 18. Dimensiones de los especímenes de CPM en ensayos de intemperismo.....	52
Tabla 19. Distribución de especímenes por concentración de BZ en ensayos de intemperismo. ....	53
Tabla 20. Alteración de la claridad en especímenes de CPM expuestos a hongos y control luego de 16 semanas. ....	98
Tabla 21. Factores climáticos en el tiempo de exposición de los CPM a intemperismo. ...	101

Tabla 22. Pérdidas de peso de CPM con diferentes concentraciones de BZ expuestos a los hongos <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> .....	114
Tabla 23. Propiedades mecánicas de CPM según concentraciones de BZ en diferentes tratamientos.....	115

Cárdenas, A (2012)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Función del agente acoplante en la interfase del CPM (Gauthier <i>et al.</i> , 1999). ...	16
Figura 2. Estructura del MAPP obtenido a) bajas y b) altas temperaturas (Gauthier <i>et al.</i> , 1999).....	16
Figura 3. Esquema de reacción de Norrish I y Norrish II en PEAD (Stark y Matuana, 2004). .....	31
Figura 4. Materiales utilizados en la elaboración del CPM: a) partículas de madera, b) polipropileno virgen, c) anhídrido maléico de polipropileno, d) borato de zinc. ....	40
Figura 5. Equipo utilizado en la fabricación de CPM; a) extrusora b) y c) inyectora .....	41
Figura 6. Especímenes de CPM sumergidos en agua por 162 días.....	44
Figura 7. Especímenes de CPM para ensayos de a) impacto, b) flexión y c) tensión elaborados con partículas de madera de pino, PP, MAPP y concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de BZ. ....	45
Figura 8. CPM en cajas Petri expuestos a a) <i>Gleophyllum trabeum</i> y b) <i>Trametes versicolor</i> en método agar.....	46
Figura 9. Especímenes de CPM expuestos en bloque suelo a <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> . ....	51
Figura 10. Especímenes de CPM expuestos a intemperismo natural en las instalaciones del Departamento de Madera, Celulosa y Papel.....	53
Figura 11. Claridad inicial de los CPM donde 0, 1, 3 y 5% de BZ corresponden a a, b, c y d respectivamente. ....	55
Figura 12. Micrografías de los CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ, sin exposición a ningún tratamiento. ....	56
Figura 13. Evolución del contenido de humedad en CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ sumergidos en agua. ....	58
Figura 14. Hinchamiento del espesor de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ, durante 162 días sumergidos en agua. ....	59
Figura 15. Módulo de elasticidad en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.....	61
Figura 16. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.....	63
Figura 17. Resistencia inicial al impacto de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ. ....	64
Figura 18. Módulo de elasticidad en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.....	66



Figura 19. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.....	67
Figura 20. Pérdida de peso por tratamiento en agar luego de exposición de 16 semanas a los hongos <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> .....	69
Figura 21. Especímenes de CPM expuestos a <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> en bloque agar por 16 semanas. ....	71
Figura 22. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas.....	73
Figura 23. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas. ....	74
Figura 24. Efecto del borato de zinc en el impacto de CPM luego de exposición a hongos en agar por 16 semanas.....	75
Figura 25. Resistencia en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas.....	76
Figura 26. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser expuestos en agar por 16 semanas. ....	77
Figura 27. Pérdida de peso por tratamiento en bloque suelo luego de exposición por 16 semanas a los hongos de <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> .....	78
Figura 28. Especímenes de CPM elaborados sin agente preservante expuestos a <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> por 16 semanas en bloque suelo. ....	80
Figura 29. Especímenes de CPM elaborados con 1% de agente preservante expuestos a <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> por 16 semanas en bloque suelo. ....	81
Figura 30. Especímenes de CPM elaborados con 5% de agente preservante expuestos a <i>Gleophyllum trabeum</i> y <i>Trametes versicolor</i> por 16 semanas en bloque suelo. ....	81
Figura 31. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a dos diferentes tipos de hongos y un control en bloque suelo por un tiempo de 16 semanas. ....	83
Figura 32. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a dos diferentes tipos de hongos y un control en bloque suelo por un tiempo de 16 semanas. ....	84
Figura 33. Efecto del borato de zinc en el impacto de CPM luego de exposición a hongos en bloque suelo por 16 semanas. ....	85
Figura 34. Efecto del borato de zinc en el módulo de elasticidad en tensión de CPM luego de exposición a hongos en bloque suelo por 16 semanas. ....	86
Figura 35. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser expuestos en bloque suelo por 16 semanas.....	87

Figura 36. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y utilizados como controles expuestos por 16 semanas a ensayos en agar.....	89
Figura 37. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo <i>Gleophyllum trabeum</i> en ensayos en agar. .....	90
Figura 38. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo <i>Trametes versicolor</i> en ensayos en agar.	91
Figura 39. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y utilizados como controles expuestos por 16 semanas a ensayos en bloque suelo. ....	92
Figura 40. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo <i>Gleophyllum trabeum</i> en ensayos en bloque suelo. ....	93
Figura 41. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo <i>Trametes versicolor</i> en ensayos en bloque suelo. ....	94
Figura 42. Espectros de ATR-FTIR de CPM, después de ser expuestos a a) <i>Gleophyllum trabeum</i> , b) <i>Trametes versicolor</i> y c) Control. ....	96
Figura 43. Especímenes de CPM utilizados como controles (no expuestos a hongos) en ensayo de biodeterioro de bloque suelo, luego de 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc..	99
Figura 44. Especímenes de CPM, expuestos a <i>Gleophyllum trabeum</i> en bloque suelo por 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc. ....	100
Figura 45. Especímenes de CPM, expuestos a <i>Trametes versicolor</i> en bloque suelo por 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc. ....	100
Figura 46. Alteración de la claridad en los CPM según concentración de BZ en 162 días de exposición. ....	102
Figura 47. Comparación de claridad final e inicial de los especímenes de CPM sometidos a intemperismo natural donde a) 0%, b) 1%, c) 3% y d) 5% corresponden a las concentraciones de BZ.....	103
Figura 48. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 6 meses a intemperismo natural.....	104
Figura 49. Espectros de ATR-FTIR de CPM elaborados con 0 (a) y 5% (b) de BZ, antes (negro) y después (verde) de ser sometidos a intemperismo por 6 meses.....	106

Figura 50. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural. ....	108
Figura 51. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural. ....	109
Figura 52. Resistencia al impacto de CPM antes y después del proceso de intemperismo por 6 meses. ....	111
Figura 53. Efecto del borato de zinc en el módulo de elasticidad en tensión de CPM luego de exposición a intemperismo natural por 6 meses. ....	112
Figura 54. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser sometidos a intemperismo por 6 meses. ....	113

Cárdenas, A (2012)

## ***RESUMEN***

Se evaluó el efecto del borato de zinc en las propiedades físicas y mecánicas en especímenes de compuestos plástico madera (CPM). Los CPM se elaboraron con concentraciones de 0, 1, 3, y 5% de borato de zinc, partículas de madera de pino de malla 60 y polipropileno virgen en proporciones de 50/48, 50/47, 50/45 y 50/43 respectivamente. A todos los compuestos se les agregó 2% de anhídrido maléico de polipropileno (MAPP) como agente acoplante.

Especímenes de CPM fueron expuestos a los hongos *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor* para evaluar el biodeterioro por método de agar y bloque suelo durante un tiempo de 16 semanas. Además, otros especímenes fueron sometidos a intemperismo natural por 6 meses (mayo- noviembre 2011). Finalizados ambos procesos, los especímenes fueron evaluados en las propiedades físicas de absorción de humedad e hinchamiento; y propiedades mecánicas de flexión, impacto y tensión. Adicionalmente, pruebas de alteración de color, composición química de la superficie por infrarrojo de transformadas de fourier (FTIR) y estado físico de la superficie por microfotografías (SEM).

Se encontró que el borato de zinc resultó ser un efectivo agente preservante, no obstante los bajos niveles de pudrición presentados por los CPM. Además, no se observó una diferencia significativa entre las pérdidas de peso por pudrición entre los métodos de agar o bloque suelo.

Respecto a la influencia en las propiedades mecánicas, se observó que el borato de zinc no tuvo ninguna influencia cuando los especímenes de CPM fueron sometidos antes de los tratamientos. Luego del tratamiento de intemperismo, el borato de zinc influyó positivamente en los especímenes sometidos a tensión. En cuanto a la influencia del borato de zinc en especímenes sometidos a biodeterioro, se observó que esta es positiva en los ensayos de impacto.

## ***ABSTRACT***

Zinc borate (ZB) effects in physical and mechanical properties were evaluated in wood plastic composites (WPC's). WPC's were elaborated with 0, 1, 3, y 5% ZB concentrations, wood particles mesh 60 and polypropylene in proportions of 50/48, 50/47, 50/45 y 50/43 was aggregated depending ZB concentration. Additionally, 2% of maleic anhydride of polypropylene (MAPP) was included in all WPC's.

WPC's were exposed to fungus *Gleophyllum trabeum* and *Trametes versicolor* in order to evaluate biodegradation. Exposition was in malt extract agar (MEA) and soil block tests for 16 weeks. Also, WPC's specimens were exposed to weathering for 6 months (from May to November 2011). All specimens were evaluated in physical properties of water absorption and swelling. Mechanical properties like static bending, tensile strength and impact were also evaluated. Another assays like surface clarity, chemical composition by Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscope (SEM) were evaluated in order to assessing results.

Regardless low decay rates, ZB exhibited a good effectiveness against decay fungi for WPC's composites. Besides, weight loss in WPC's specimens exposed in MEA and soil block tests have no significant differences between them.

ZB have no effect in mechanical properties before treatments. After weathering, ZB has a positive effect in specimens tested in tensile strength. WPC's exposed to biodegradation exhibited positive ZB influence in impact testings.

## I. INTRODUCCIÓN

Los compuestos plástico madera (CPM) son materiales que pueden ser elaborados a partir de residuos de polímeros y de partículas o fibras de madera, además de algunos aditivos que pueden desempeñar diversas funciones como compatibilizantes o acoplantes, preservantes, colorantes, retardantes de fuego, etc.

Inicialmente se creía que los CPM no podían ser atacados por organismos vivos debido a que el plástico encapsulaba las partículas de madera, evitando la absorción de humedad y por ende la degradación del CPM. Es así que la investigación se orientó en la optimización del tamaño de partícula, proporciones madera/plástico y efectos de diversos aditivos (Simonsen, 1997; Stark, 1997; Gauthier *et al.*; 1999).

Posteriormente, diversos autores comprobaron que si existía una degradación (Morris y Cooper, 1998; Mankowski y Morrell 2000, Verhey *et al.*, 2001; Pendleton *et al.*, 2002). Al no disponer de una norma que estandarice los ensayos de biodeterioro de CPM, los investigadores que realizan estos ensayos se basan en normas para madera modificadas.

En años recientes, la investigación se orientó por comprender mejor la influencia de la especie de madera utilizada y profundizar los conocimientos en aditivos, composición y proporciones. Es así que el borato de zinc como agente preservante en CPM comienza a ser utilizado y evaluado por diferentes autores (Silva *et al.*, 2006; Lebow, 2007; Schirp *et al.*, 2008; Gurhan *et al.*, 2009). Se comprueba la gran influencia en el desempeño de los CPM de estos factores.

La respuesta de los CPM en las propiedades físicas y mecánicas se ve afectado por la exposición a hongos y al intemperismo, alterando sus componentes. Es por esa razón que se evalúan propiedades como absorción, hinchamiento, resistencia a flexión, tensión, impacto, y diversas caracterizaciones.

En la presente investigación se elaboraron especímenes de CPM con diferentes concentraciones de borato de zinc (0, 1, 3 y 5%), además de partículas de madera de pino, polipropileno virgen, y anhídrido maléico de polipropileno (MAPP) como agente acoplante. Se evaluó la influencia del borato de zinc en las propiedades físicas y mecánicas en especímenes de CPM expuestos por 16 semanas a los hongos *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*.

Simultáneamente, especímenes de CPM fueron sometidos a intemperismo natural para evaluar el efecto del borato de zinc en los CPM luego de 6 meses de exposición. Ambos ensayos, de biodeterioro e intemperismo fueron complementados con caracterizaciones por infrarrojo (IR), microfotografías de superficie (SEM) y claridad.

# Cárdenas, A (2012)

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 Generalidades de los compuestos plástico madera (CPM)

El término plástico madera se refiere a cualquier compuesto que contenga madera, en cualquier de sus formas y un material polimérico (Cauldfield *et al.*, 2005). El interés de desarrollar estos productos en la industria se originó a partir de los siguientes factores: 1) reducir los costos de material, 2) incluir un material económico (que es el rellenedor) en la elaboración del CPM, 3) desarrollar productos que puedan formarse a partir de material abundante y reciclado, y 4) producir materiales compuestos que exhiban propiedades similares y/o superiores a los que podrían desempeñar individualmente como por ejemplo, que incrementen su fuerza, resistencia o abrasión (Wood Handbook, 2010).

Desde la década de los ochenta, investigadores e industriales enfocaban sus esfuerzos en cómo optimizar las proporciones de partículas de madera y polímero (Wolcott y England, 1999). En la década pasada, la mayoría de las investigaciones en los CPM fue centralizada en el desarrollo de formulaciones y el procesamiento, asumiendo que los CPM tienen una alta resistencia al biodeterioro (Rowell, 2006; Schirp *et al.*, 2008).

Las partículas y fibras de madera, debido a su alta disponibilidad y bajo valor adquisitivo han venido siendo utilizadas en la industria de los CPM como rellenedores con el fin de mejorar las propiedades de dichos materiales. La proporción más común utilizada es de 50%, pudiendo variar entre 30 y 70%, haciendo que la madera llegue a ser utilizado como componente principal en algunos casos. Las especies de madera más utilizadas son pino, maple y roble, mientras que los tamaños de partícula usuales varían entre malla 10 y 80. En algunos casos se pueden añadir aditivos que mejoran el rendimiento de las uniones entre las fibras de la madera y el plástico (Cauldfield *et al.*, 2005).



El otro componente utilizado en los CPM son los polímeros. Existen dos clases; los termoplásticos, que son moldeables cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían, y los termoestables que no pueden ser moldeados. En la fabricación de los CPM, los termoplásticos son los más utilizados debido a que tienen la propiedad de fundirse o ablandarse en el proceso de producción. Cuando se escoge el polímero a utilizar en el CPM, debe tener una temperatura de fusión menor que 200 °C, debido a que en dicha temperatura la lignocelulosa empieza a degradarse. Estos termoplásticos incluyen polipropileno (PP), poliestireno, vinilos y polietileno de alta y baja densidad (Wood Handbook, 2010).

Dichos compuestos pueden ser producidos por diversos métodos: extrusión, moldeo por inyección y moldeo por compresión. Cada uno de estos métodos produce compuestos con diferentes propiedades mecánicas dependiendo del tamaño de fibra y principalmente de la proporción madera polímero utilizado (Clemons, 2002).

En el proceso de producción, estos plásticos forman una barrera en las partículas de madera, previniendo la absorción de agua; mientras que las características higroscópicas de la madera hacen el efecto opuesto. Es por eso que se incorporan agentes acoplantes para hacer que se complementen ambos materiales, siendo los más comunes el anhídrido maléico de polipropileno (MAPP) y el anhídrido maléico de polietileno (MAPE) (Cauldfield *et al.*, 2005).

Actualmente, los principales productos en la industria de los compuestos con base a fibras naturales son interiores, barandillas, exteriores en residencias, así como ventanas, techos, molduras, muebles y tarimas. Esta industria está valorizada en alrededor de un billón de dólares y tiene el potencial para expandirse en líneas como mueblería e infraestructura para transporte de materiales. El valor más apreciado en un CPM es la durabilidad, mientras que los menos apreciados son la resistencia y la estética. Los principales factores que se toman en cuenta para el ingreso de un nuevo producto al mercado son costo y durabilidad (Smith y Wolcott, 2006; McGraw y Smith, 2007).

## 2.2 Propiedades físicas y mecánicas de los CPM

### 2.2.1 Propiedades físicas

Inicialmente, se creía que los CPM eran inmunes a la absorción de agua, debido a la naturaleza hidrofóbica del plástico contenido y que la fibra estaba encapsulada en el mismo. Wang y Morrell (2004) y Morrell *et al.* (2010) señalaron que a pesar que siempre se sugirió que los CPM eran resistentes a la humedad, se ha demostrado que una vez que la humedad penetra por las grietas del plástico, la fibra se hincha por absorción, fomentando así el deterioro del polímero que la envuelve debido a la expansión de las grietas. La absorción de humedad influye decisivamente en la disminución de las propiedades mecánicas. Una vez que las fibras se hinchan, suceden tres cosas en los compuestos: 1) la interfase polímero-madera se rompe debido al constante hinchamiento y contracción del compuesto, 2) aparecen microagrietamientos en el plástico, 3) las fibras de la madera se fracturan internamente debido al hinchamiento.

Los factores que afectan el nivel de absorción de agua y, en consecuencia, propician el biodeterioro, son: el tamaño y la geometría de la partícula de madera; composición madera/polímero y la presencia de otros aditivos que repelen el agua.

Al respecto Wang y Morrell (2004) evaluaron la absorción en CPM comerciales (Strandex y Tex) de dimensiones  $0.25 \times 138 \times 120 \text{ cm}^3$  y  $0.38 \times 138 \times 240 \text{ cm}^3$  respectivamente. Obtuvieron que en el primero la absorción de agua era más lenta, debido probablemente a que en este CPM las partículas estaban mejor orientadas y eran más cortas, por lo que el plástico la recubre más fácilmente. La temperatura fue un factor importante debido a que cuanto mayor sea esta, se facilita la absorción de agua en el CPM; como se demostró cuando se comparó dicha absorción a temperaturas entre 5 y 25 °C.

En ambos tipos de CPM evaluados, la absorción de agua es lenta, sin embargo, en los 5mm más cercanos a la superficie se alcanza un contenido de humedad suficiente para el ataque

de hongos (Schirp *et al.*, 2008). Esto a pesar que en el interior del CPM, la humedad no experimentó variación, permaneciendo seco.

También se evaluaron formas de disminuir la absorción de humedad de un CPM con un tratamiento de acetilación o pre-calentamiento de las fibras que lo componen. Se utilizó fibra modificada de pino con polipropileno (PP) en una proporción de 70/30 en un CPM, el cual tenía un contenido de humedad inicial de 1.4%. Luego de saturarlo alcanzó un contenido de humedad (CH) de 8.1%, valor que representa la tercera parte de un CPM sin fibra modificada el cual alcanzó los 24.1% partiendo de un contenido de humedad inicial de 3.2% (Segerholm *et al.*, 2007).

El tratamiento de acetilación es uno de los más conocidos para disminuir la absorción de humedad de la madera. Se explica de la siguiente manera; la reacción del anhídrido acético con la madera resulta en la esterificación de los grupos hidroxilos accesibles de la pared celular junto con los grupos acetilo; disminuyendo así la absorción de humedad (Ibach *et al.*, 2007).

Fabiyi *et al.* (2011) reportaron que la resistencia a la absorción de agua es un buen indicador de la resistencia al ataque de hongos en materiales que utilizan maderas poco resistentes. Los resultados de densidad, absorción de agua e hinchamiento (luego de 63 días) se indican en la Tabla 1.

Tabla 1. Densidad, extraíbles y propiedades físicas de CPM elaborados con diferentes especies de madera (Fabiya *et al.*, 2011).

Especies de madera	Densidad de la madera [kg/m <sup>3</sup> ]	Extraíbles [%]	Lignina Klason [%]	Densidad del CPM [kg/m <sup>3</sup> ]	Absorción de agua [%]	Hinchamiento [%]
<i>Populus spp.</i>	295	1.96	18	1.14	21	13.2
<i>Pinus ponderosa</i>	432	3.77	25	1.14	22	14.1
<i>Gleditsia triacanthos</i>	622	1.24	23	1.12	10	6.6
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	623	5.25	28	1.16	15	10.1
<i>Quercus alba</i>	764	1.14	23	1.14	12	7.4

*Populus spp.* y *Pinus ponderosa* mostraron mayor absorción de agua e hinchamiento en los CPM. En contraste con *Gleditsia triacanthos* que arrojó los menores valores. Se conoce que las especies con mayor cantidad de lignina y extractivos (resinas, ceras) absorben menos agua en los CPM debido a la naturaleza hidrofóbica de dichos componentes.

La baja densidad aparente de *Populus spp.* y *Pinus ponderosa* (0.32 y 0.40 g/cm<sup>3</sup> respectivamente), favorecieron la absorción de agua, en consecuencia el hinchamiento. Esta misma densidad aparente explica por qué se requieren mayores volúmenes de fibra de madera para alcanzar los pesos requeridos en la producción de CPM, sin olvidar que a mayores porcentajes de fibra de madera, mayor absorción de agua.

Adicionalmente, otros factores como la compatibilidad entre la fibra de madera y la matriz polimérica, además del tipo de madera del cual proviene la fibra podrían afectar la absorción de agua y los cambios dimensionales.

Investigaciones recientes analizaron el efecto del cambio en las proporciones de los materiales sobre las propiedades físicas de los CPM. Evaluaron cuatro variables: el tamaño de partícula de la madera, la cantidad de agente acoplante, el contenido de lubricante y la

proporción de partículas de madera y polímero. Los resultados demostraron que al utilizar un tamaño de partícula más fino se reduce el hinchamiento debido a la menor absorción de agua. Las mejores concentraciones sugeridas de agente acoplante utilizado (MAPP) y lubricante (estearato de zinc) en los CPM fueron de 3%. Una cantidad adecuada de agente acoplante reduce el hinchamiento, el exceso ocasiona lo contrario. Contenidos de madera superiores a 50% en proporción disminuyeron las propiedades físicas en CPM. El estudio demostró la estrecha relación entre absorción de humedad e hinchamiento (Shao *et al.*, 2012).

### **2.2.2 Propiedades mecánicas**

Diversos estudios se han realizado para evaluar la eficiencia de utilizar diferentes materiales en la elaboración de los CPM. Simonsen (1997), utilizó partículas de madera de pino (*Pseudotsuga mensiezii*) de malla 80 a 100; en compuestos que contenían polímeros. Entre los polímeros utilizados se encontraban polietileno, polipropileno, poliestireno y estireno con anhídrido maléico.

La propiedad mecánica utilizada para la evaluación fue la flexión estática, de acuerdo a la norma ASTM D790-86 (03). Se asumió como resistencia de las partículas de madera 20 GPa. Los mejores desempeños de las partículas de madera utilizados como material rellenedor se dieron en el módulo de elasticidad (MOE) de poliestireno, donde a mayor cantidad de partículas de madera estos compuestos mejoraban su desempeño. Se observó que el módulo de ruptura (MOR) y la resistencia máxima en CPM elaborados con polipropileno no presentaron respuesta al incremento de partículas de madera. Se comprobó que se puede mejorar la fuerza o resistencia de los compuestos de 2 hasta 4 veces dependiendo de la cantidad de rellenedor y su clase.

En general, el mejor material rellenedor fue la fibra de vidrio. Se encontró que la eficiencia de las partículas de madera como material rellenedor varió desde un 25 a un 63% en diferentes propiedades, debido a que mejoraban la fuerza del compuesto a través de una mejor unión entre la fibra y la matriz.

Otros factores que inciden sobre la eficiencia de un CPM son el efecto del tamaño de partícula, porcentaje de concentración en base a peso y especie de madera sobre las propiedades mecánicas de un CPM elaborado. Esto fue analizado en un CPM elaborado con PP (Stark, 1997).

En la Tabla 2, se muestran los efectos del porcentaje de madera en peso en diferentes especies, entre las cuales se encuentran dos coníferas y dos latifoliadas. El tamaño de partícula en todos los casos fue de malla 40.

En el caso de gravedad específica, durante el proceso de elaboración las partículas de madera se concentran al punto que alcanzan la densidad de las paredes celulares. Como la densidad de estas paredes es mayor que el PP, se podría predecir que conforme aumente la concentración de partículas, aumentará la gravedad específica.

La temperatura de fusión y el módulo de contracción disminuyen conforme aumenta la concentración de partículas debido a que estas restringen el movimiento y el flujo de calor.

Señaló, además que a mayores concentraciones de madera, la resistencia a la flexión estática aumentó puesto que la madera le dio una mayor capacidad de elongación y flexión al CPM.

En la Tabla 3, se muestra la influencia del tamaño de partícula sobre las propiedades mecánicas de los CPM. Todas las muestras son de Pino (*Pinus* sp.), con una concentración de 40% de madera. En el caso de la gravedad específica se observa que el tamaño de partícula no influye en el valor debido a que en el proceso estas partículas son colapsadas alcanzando densidades similares, no dependiendo del tamaño inicial.

Tabla 2. Influencia del tamaño de partícula de diferentes especies de madera en las propiedades mecánicas de un CPM (Stark, 1997).

Especie	Madera en peso [%]	Gravedad específica [g/cm <sup>3</sup> ]	Temperatura fusión [g/10 m/190 °C]	Módulo de contracción [%]	Tensión		Flexión	
					Fuerza [MPa]	Módulo [GPa]	Fuerza [MPa]	Módulo [GPa]
<i>Pino (Pinus ponderosa)</i>	20	0.95	9.5	0.76	27	2.0	42	1.9
	30	0.98	6.3	0.59	25	3.2	43	2.6
	40	1.04	3.2	0.41	26	3.7	44	3.2
	50	1.09	2.6	0.36	23	4.3	42	3.7
	60	1.13	0.01	0.26	20	4.6	39	4.0
<i>Pino (Pinus taeda)</i>	20	0.94	9.1	0.94	25	2.1	41	1.7
	30	1	7.5	0.7	24	2.5	41	2.3
	40	1.04	3.6	0.6	21	3.3	39	2.8
	50	1.09	2	0.49	20	4.0	37	3.4
	60	1.12	0.1	0.34	18	4.3	34	3.8
<i>Maple (Acer sp.)</i>	20	0.94	10.1	0.88	28	2.9	46	2
	30	0.98	6.2	0.65	27	3.3	47	2.5
	40	1.04	3.2	0.47	26	4.7	45	3.2
	50	1.09	0.4	0.37	24	5.2	42	4.2
	60	1.13	0	0.35	20	4.8	38	4.4
<i>Roble (Quercus sp.)</i>	20	0.94	8.9	0.84	27	2.5	44	1.8
	30	1.01	4.4	0.56	26	3.8	46	2.9
	40	1.02	1.1	0.51	25	4.2	45	3.4
	50	1.13	0.1	0.35	23	4.8	43	4.0
	60	0.87	0	0.29	20	5.1	38	4.6
<b>PP</b>		0.87	16	1.46	29	1.3	35	1.0

Tabla 3. Influencia del tamaño de partícula comercial y tamizado en las propiedades mecánicas de un CPM (Stark, 1997).

Método	Tamaño partícula [malla]	Gravedad específica [g/cm <sup>3</sup> ]	Índice de fusión [g/10 m/190 °C]	Módulo de contracción [%]	Tensión		Flexión	
					Fuerza [MPa]	Módulo [GPa]	Fuerza [MPa]	Módulo [GPa]
Tamizado	35	1.05	4.13	0.49	22	3.2	39	2.7
	70	1.05	1.5	0.47	26	3.6	43	3.2
	120	1.04	2.03	0.52	25	3.5	43	3
	235	1.04	1.2	0.58	24	3.5	41	2.9
Comercial	20	1.05	3	0.44	23	3	43	3
	40	1.05	2.5	0.41	24	3.6	42	3.1
	80	1.04	1.6	0.45	25	3.6	42	3.1
	120	1.04	2.03	0.53	25	3.5	42	2.8
<b>PP</b>		0.87	16	1.46	29	1.3	35	1.0

En el caso del índice de fusión, encontró que debido a que las partículas son más grandes, el plástico tuvo más espacio para fluir en el CPM, ocasionando mayores valores de este índice. No sucedió lo mismo con el módulo de contracción tanto para los CPM elaborados con partículas de diferentes mallas obtenidas comercialmente como con las obtenidas por tamiz.

Acerca de las propiedades mecánicas, se observó un incremento a menor tamaño de partícula debido a un mejor acoplamiento de la interfase. En general, las latifoliadas exhibieron mejores propiedades que las coníferas en los CPM.

En general, añadir fibra de madera a los compuestos termoplásticos incrementa las propiedades mecánicas y la estabilidad calórica comparada con los termoplásticos. De acuerdo con Stark (1997), se ha demostrado la influencia de la madera en la resistencia a la tensión de CPM. La resistencia a la tensión de muestras extruídas de PP, polietileno de alta densidad reciclado y poliestireno disminuyeron con el aumento de fibra, sin embargo, el módulo de tensión aumentó hasta un 30%. En el caso de polietileno de alta densidad



(PEAD) reciclado se incrementó hasta un 60%, respecto a la madera sola (Wolcott y England, 1999).

Solis y Lisperguer (2002) ensayaron compuestos mixtos a base de Pino (*Pinus radiata*), Raulí (*Nothofagus alpina*) y Eucalipto (*Eucalyptus nitens*) con polietileno (PE) y cloruro de polivinilo (PVC) usando madera en polvo de malla 60 y 100. Obtuvieron que la resistencia al impacto para los compuestos mixtos (PE/Pino o Raulí) con 10-20% de reemplazo fueron mayores para las mezclas con Raulí (3,15 y 2,15 kg.cm, respectivamente).

Para todas las mezclas, los valores de resistencia al impacto son menores en relación al valor dado por el polietileno puro (10,75 kg.cm). La resistencia a la tracción de compuestos mixtos (PE/Pino o Raulí) con 10 y 20% de reemplazo de madera, fue mayor para CPM elaborados con Pino (152,5-115,6 kgf/cm<sup>2</sup> respectivamente), lo que indica una mayor cohesión del material. Los valores de resistencia a la tracción para mezclas con 20% de reemplazo, para Pino son mayores que el valor dado por el polímero puro (115,6 kgf/cm<sup>2</sup>). En relación al módulo de elasticidad de Young, en todo los casos fue mayor para las mezclas en relación al polímero puro (7788-6233 kgf/cm<sup>2</sup>). Lo anterior indica que se aumentó la rigidez del material al agregarle partículas de madera.

Para la resistencia al impacto de compuestos mixtos (PVC/Eucalipto) se observó que para reemplazos de 20% de madera, se tuvo los valores más altos (1,37 kg.cm). Con 10% de reemplazo se obtuvo un valor de 1,04 kg.cm. El valor de referencia del polímero fue de 1,2 kg/cm. Estos resultados indican la influencia que tiene la adición del polvo de madera en la formulación pura de PVC, al aumentar o disminuir la interacción entre las fases (polímero-madera).

Además, a las muestras anteriores, se les realizó el ensayo de resistencia al impacto, después de haber sido pasadas por agua fría. Los valores de resistencia al impacto con reemplazo de 10% disminuyeron levemente a 1,0 kg.cm, mientras que los que contenían 20% de reemplazo bajaron a 1,2 kg.cm. Esto se debe a que la mezcla con 20% de madera,

al tener mayor cantidad de madera absorbe más agua y, por consiguiente, disminuye la resistencia.

Relacionados a otros factores, se evaluaron diversos CPM elaborados con base en diversas especies maderables y polietileno de alta densidad (PEAD). Fabiyi y McDonald (2010), reportaron que la descomposición final de las hemicelulosas en CPM elaborados con partículas de madera de latifoliadas ocurre a mayor temperatura que en coníferas.

En las especies evaluadas, se realizaron ensayos de flexión estática en donde los valores de Módulo de Ruptura (MOR) y Módulo de Elasticidad (MOE) fueron más altos en general para las latifoliadas (*Gleditsia triacanthos* y *Quercus alba*) y para el *Populus* spp. Se observa que el contenido de lignina en *Populus* spp. es el menor, lo que explica su bajo valor en dureza. Sin embargo, su alto valor en los ensayos de flexión estática radica en la alta cantidad de punteaduras intervasculares y su baja densidad aparente, factores que permiten un mejor acoplamiento entre el polímero y la madera. Los valores de las propiedades se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Influencia de especie en propiedades mecánicas de CPM elaborados con PEAD (Fabiyyi y McDonald, 2010).

<b>Especies de madera</b>	<b>MOR[MPa]</b>	<b>MOE[GPa]</b>	<b>Dureza Janka[kN]</b>
<i>Populus</i> spp	25	2.6	1.5
<i>Pinus ponderosa</i>	23	1.5	2.7
<i>Gleditsia triacanthos</i>	23	1.8	7.8
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	24	2.6	4.3
<i>Quercus alba</i>	21	2.0	6.5

De acuerdo a los autores se evidencia la influencia de las especies de madera en las propiedades mecánicas de los CPM, esto llevó a la conclusión de que la elección de las especies adecuadas permite optimizar las propiedades de los diversos CPM.

Las características anatómicas de las especies son determinantes para explicar el desempeño de los CPM (sin aditivos) en las propiedades mecánicas y su morfología. Otro factor importante son los espacios vacíos internos que se originan en el proceso, sobre todo

en la extrusión. Se muestra en la Tabla 5 la relación entre las diferentes especies de madera (dentro de un CPM), la fuerza de tensión y el promedio de espacios vacíos.

Tabla 5. Influencia de la especie de madera entre los espacios vacíos (punteaduras) y fuerza de tensión (Gacitua y Wolcott, 2007).

CPM	Fuerza de tensión [MPa]	Contenido de espacios vacíos [%]
<i>Pinus contorta</i> (Lodgepole Pine)	24	14
<i>Abies grandis</i> (Grand Fir)	24	16
<i>Pseudotsuga menziesii</i> (Douglas Fir)	23	16

Gacitua y Wolcott (2007) evaluaron la correlación entre el área potencial de fluido transversal (por donde fluye el plástico una vez fundido) con la interacción entre el PEAD y la especie de madera de un CPM sin aditivos. Demostraron que esta relación es muy alta y que a mayor área hay mayor superficie interfacial entre las fases lo que genera un mejor acoplamiento. Esta área fue determinada midiendo los diámetros y el número de las punteaduras cercanas al área de entrecruzamiento. El colapso de las células de diferentes especies de madera fue identificada como el probable mecanismo que impide la movilidad de los termoplásticos, lo cual ocasiona un retraso en la penetración del mismo en las superficies interfaciales.

Respecto a la influencia de los agentes acoplantes en CPM, es importante recordar que para tener buenas propiedades mecánicas en CPM el uso de agentes acoplantes es vital (Figura 1). Estos permiten la unión entre la fibra la cual es higroscópica, con el polímero, que tiene un comportamiento hidrofóbico. Al respecto Gauthier *et al.* (1999) reportaron que los puntos básicos para el rendimiento de cualquier agente acoplante son:

1. La energía de la superficie de los dos componentes utilizados debe tener un nivel similar para que hagan una buena compatibilización. Lo anterior es logrado por la modificación de

la superficie de la celulosa utilizando grupos OH para que puedan unirse a los grupos alquilo.

2. Anhídridos carboxílicos e isocianatos son los más preferidos por su disponibilidad. Un alto peso molecular puede ser manejado si el aditivo se sitúa en la superficie.

3. Cadenas poliméricas largas son la mejor opción para unir los tejidos vegetales con las cadenas poliméricas, mejorando el desempeño en las propiedades mecánicas de los compuestos.

4. El tratamiento con aditivos es limitado a la superficie y no pueden ser prevenidos de la lixiviación propia de los aditivos o de provocar hinchamiento.

En el caso del CPM hecho con PP, la dificultad se origina porque el PP presenta poliolefina, el cual es un material hidrofóbico apolar, y la fibra presenta un comportamiento polar debido a los grupos alcohol presentes en la glucopiranososa y en los fenil propano que son unidades constituyentes de la lignina. Como resultado se da la pobre adherencia entre la madera y el PP.

Un agente acoplante tiene por lo general bajo peso molecular, y tiene dos diferentes grupos funcionales para poder unir las dos naturalezas de los materiales participantes en cualquier CPM. Es así que el agente acoplante establece enlaces químicos continuos entre la fibra y la matriz polimérica (Gauthier *et al.*, 1999).

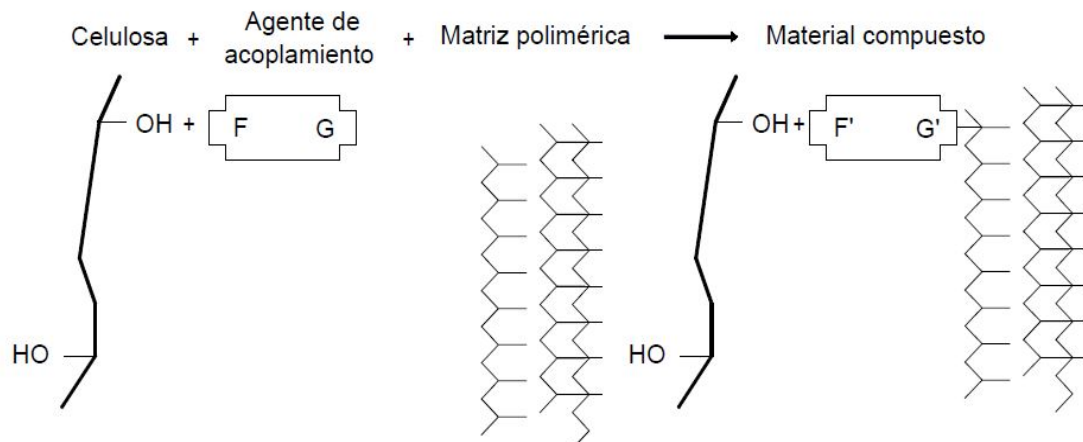


Figura 1. Función del agente acoplante en la interfase del CPM (Gauthier *et al.*, 1999).

El largo de la cadena injertada es el parámetro más importante para evaluar la efectividad del agente acoplante. El aditivo más utilizado en cantidades industriales son los basados en PP, la compatibilización entre la matriz y la fibra debido a la misma cadena añadida se debe a la alta reactividad de los grupos OH. La Figura 2 presenta dos tipos de MAPP obtenidos de la reacción de anhídrido maléico (AM) con PP en diferentes condiciones experimentales como temperatura y concentración de peróxido.

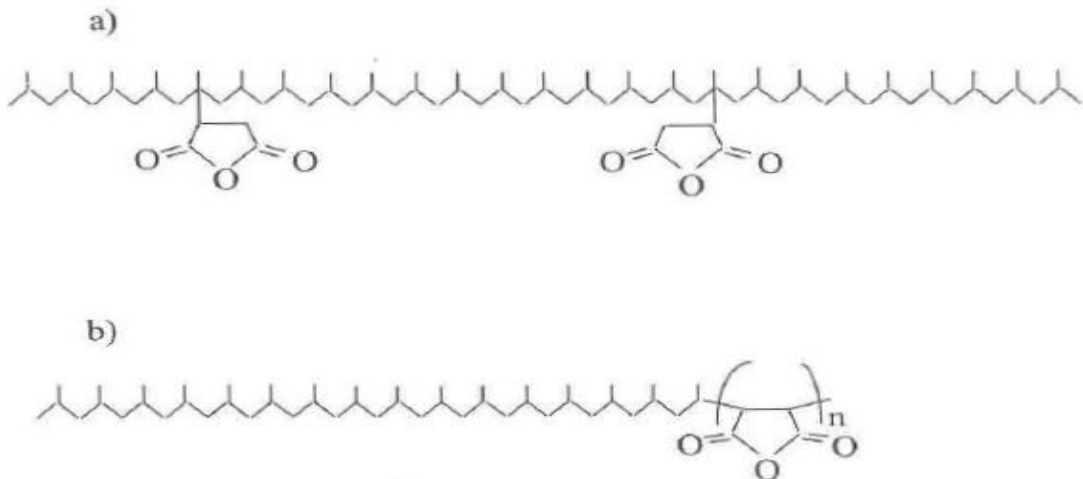


Figura 2. Estructura del MAPP obtenido a) bajas y b) altas temperaturas (Gauthier *et al.*, 1999).

A bajas temperaturas las cadenas de PP son unidas con anhídrido maléico colgante, sin embargo, la degradación total hacia oligómeros de MAPP ocurre a altas temperaturas. Se debe recordar que durante el almacenamiento el MAPP puede sufrir hidrólisis parciales, por lo que es necesario recalentarlo (5 minutos/180 °C) antes de su uso para la reactivación.

Estos compuestos referidos como MAPP son administrados por diferentes proveedores diferenciándose en el peso molecular de la cadena de PP, el contenido de anhídrido maléico (AM) en peso y su distribución.

Al respecto, Hee Soo *et al.* (2007) utilizaron diferentes tipos de MAPP diferenciados en peso molecular de la cadena y contenido de AM para compuestos en base de madera y de arroz. De acuerdo a eso presentaron diferentes propiedades físicas, como son indicadas en la Tabla 6.

Tabla 6. Tipos de MAPP, características y propiedades físicas (Hee-Soo *et al.*, 2007).

MAPP	Peso molecular	AM injertado [%]	Índice de fluidez [g/10min]	Temperatura de fusión [°C]
<b>Polybond 3150</b>	46000	0.5	20	165
<b>Polybond 3200</b>	42000	1.0	104	164
<b>G-3003</b>	52000	1.2	90	162
<b>E-43</b>	9100	1.2	N.D	154
<b>Bondyram 1004</b>	66000	0.8	90	160

El índice de fluidez es contrario a la viscosidad, el de mayor peso molecular es menos viscoso por tanto tiene un índice mayor.

El bajo peso molecular del MAPP no permite una suficiente unión a lo largo de la cadena entre la matriz polimérica y la fibra, por el contrario un alto peso molecular dificulta la penetración del agente acoplante en la interfase. El bajo AM injertado no ofrece la suficiente interacción entre el MAPP y la fibra, un alto AM injertado hace que el MAPP sea retenido muy cerca de la superficie hidrofóbica impidiendo una adecuada interacción con la matriz.

El mejor agente acoplante para el desempeño en las propiedades mecánicas de tensión, impacto y flexión resultó el G-3003 por presentar los mejores valores, de peso molecular y AM injertado. Cualquier CPM con agente acoplante tiene un mejor desempeño en propiedades mecánicas que cualquiera sin este.

Existe una gran variedad de agentes acoplantes, entre los más comunes esta el MAPP, además hay varias clases de este y difieren entre sí por el peso molecular y la cantidad de anhídrido maléico injertado. Los más utilizados tienen un peso molecular de 20000 g/mol y contienen un 6% de anhídrido maléico en su composición (Cauldfield *et al.*, 2005).

El mecanismo de acción del MAPP funciona de la siguiente manera; primero el anhídrido maléico reacciona con los grupos hidroxilo de las partículas de madera y forman enlaces éster, luego el PP se une al anhídrido maléico insertándolo en su cadena principal.

Shao *et al.* (2012) analizaron el efecto del cambio en las proporciones de los materiales sobre las propiedades mecánicas de los CPM. Cuatro parámetros fueron considerados: el tamaño de partícula de la madera, la cantidad de agente acoplante, el contenido de lubricante y la proporción de partículas de madera y polímero. Los resultados demostraron que al utilizar un tamaño de partícula más fino (mayor a malla 125) se podrían mejorar las propiedades de resistencia máxima a la flexión y a la tensión. Las mejores concentraciones sugeridas de agente acoplante utilizado (MAPP) y lubricante (estearato de zinc) en los CPM es de 3%. Cantidades adecuadas de agente acoplante mejoran las propiedades mecánicas, el exceso (mayor a 3%) ocasiona lo contrario. Contenidos de madera superiores a 50% en proporción reducen las propiedades mecánicas en CPM. Reducir la exposición de las partículas de madera a la atmósfera incrementa las propiedades mecánicas en CPM.

### 2.3 Biodeterioro de CPM por hongos xilófagos

Existen dos tipos de daño biológico, por insectos y hongos o bacterias. El ocasionado por hongos que es el de interés en la presente investigación se divide en: moho en superficies, manchado de la madera y deterioro de la madera (pudrición suave, pudrición marrón y blanca).

Existe una gran variedad de agentes biológicos pueden atacar la madera, el plástico y su interfase. Para fines prácticos los agentes más comunes asociados a este ataque son hongos, insectos y taladradores marinos, a pesar de que otros organismos como líquenes y algas tienen la capacidad de colonizar su superficie, estos no degradan el material pero deben ser considerados por la enorme importancia que tiene el aspecto de la superficie del producto en su calidad. Agregan que los primeros ataques de hongos se debieron a hongos de pudrición blanca, mostrando claramente que las partículas de este material aún eran susceptibles a ser atacados por estos. Lo anterior generó que muchos laboratorios hicieran ensayos y evidenciaran una pérdida de peso en estos compuestos cuando eran sometidos a ataques de hongos. La mayor dificultad en evaluar el grado de durabilidad de los CPM es humedecer los bloques debido a la resistencia inherente del plástico a la penetración de líquido. Sin embargo, una vez humedecido el compuesto, la degradación puede iniciarse (Morrell *et al.*, 2010).

El deterioro de la madera, como parte de los CPM, es el daño más común y es ocasionado por hongos. Es originado básicamente por la acción de estos. Esta digestión causa una serie de cambios físicos, químicos y en apariencia de la madera. Sólo un limitado número de hongos tiene la capacidad enzimática de degradar madera. El desarrollo de los hongos depende de los siguientes factores; un sustrato digerible (madera), oxígeno, temperatura adecuada (15° a 45 °C), pH favorable (3 a 6), sustancias químicas relacionadas al crecimiento (N, vitaminas), y agua (25% a 30% de contenido de humedad).



Los hongos de pudrición suave atacan mayormente la lignina ubicada en la pared celular secundaria. Altos contenidos de humedad y exposición solar favorecen su desarrollo. Hongos de pudrición marrón atacan selectivamente los polisacáridos en la pared celular (celulosa, hemicelulosa); mientras que hongos de pudrición blanca atacan los carbohidratos y la lignina aunque esta última en mayor cantidad. Ambos tipos de hongos, los que ocasionan pudrición marrón y blanca pertenecen a la subdivisión Basidiomicetos dentro del reino Fungi. Los Ascomicetos es otra subdivisión relacionada a hongos de pudrición suave y manchado de la madera. (Zabel y Morrell, 1992).

Anteriormente se consideraba que en los CPM el ataque de hongos tendría mayores dificultades debido al encapsulamiento de las partículas de madera por el polímero. Sin embargo, Morris y Cooper (1998) evidenciaron ataque de dos hongos, *Gloeophyllum striatum* y *Pycnoporus sanguineus*, de pudrición parda y blanca, respectivamente. Estos CPM se situaban en el Parque Nacional de los Everglades en Florida, E.E.U.U, siendo este el primer reporte de ataque de hongos en CPM.

Cuando los CPM fueron lanzados al mercado estuvieron promocionados como resistentes al ataque biológico debido a que la fibra de madera estaba encapsulada por el plástico, protegiéndole de la humedad y del ataque biológico. A pesar que grandes mejoras en la formulación se han realizado para incrementar su durabilidad, es claro que estos materiales no son resistentes al biodeterioro. Se ha demostrado en muchos estudios posteriores que en realidad estos materiales son susceptibles al ataque de hongos, tal y como señalaron diversos autores (Mankowski y Morrell 2000; Pendleton *et al.*, 2002; Silva 2004; Fabiyi *et al.*, 2011).

Existe una evidente correlación entre la humedad y el deterioro. Las pérdidas de peso siempre aumentan conforme aumenta la humedad en los CPM (Ibach y Clemons, 2002; Silva, 2004). Los mismos autores indican que es eficaz controlar la humedad en los CPM, disminuyendo la humedad de la pared celular por debajo del nivel que requieren los microorganismos para atacar. En su estudio modificaron químicamente la fibra de madera

de pino con óxido de propileno, óxido de butileno y anhídrido acético, encontrando que la mayor pérdida de peso por biodeterioro se dio con el primero de los mencionados, mientras que la menor fue con el anhídrido acético.

El nivel de degradación de estos compuestos está en función del porcentaje de madera y plástico presentes, el uso de aditivos, el tamaño de la partícula y la especie de madera. CPM elaborados con proporciones mayores al 50% de madera y partículas grandes de madera de malla 20-60, son más susceptibles al biodeterioro por hongos.

Se realizaron diversos ensayos para poder evaluar el biodeterioro en CPM con diferentes formulaciones. Entre ellos, Mankowski y Morrell (2000) sometieron 3 materiales compuestos de harina de madera y polietileno de alta densidad (PEAD) a ataque por hongos en bloque suelo. El primero en la proporción de 70/30 y los restantes en 50/50. El tamaño de partícula en el primero fue de 0.25 mm (equivalente a malla 60), y de 1 y 2mm en los otros (equivalente a malla 18 y 10). En CPM elaborados con mayor proporción de madera la pérdida de peso fue mayor; 10.2% y 20.4% con hongos de pudrición blanca y parda respectivamente en el primer compuesto. Mientras que a menor contenido de madera esta pérdida es menor 0.4% y 3.1%, de pudrición blanca y parda en el tercer compuesto. Este estudio demostró que el ataque por hongos se concentra en la interfase madera polímero y que las microgrietas observadas a lo largo de la misma podrían ser utilizadas por los hongos para su desarrollo. Además el mayor tamaño de partícula fomenta el ataque del hongo por tener mayor material susceptible al ataque.

La pérdida de peso es proporcional al contenido de madera en el CPM, se notaron pérdidas de peso substanciales en los CPM no preservados, sobre todo los expuestos a los hongos de pudrición marrón; mientras que en los de pudrición blanca sobresalieron efectos mayores sólo cuando las concentraciones de madera eran mayores, particularmente cuando las superficies de los especímenes eran lijadas antes del ensayo (Verhey *et al.*, 2001). El borato de zinc (BZ) demostró ser un buen agente preservante en todas las concentraciones.

La pérdida de peso ocasionada por el biodeterioro genera pobres desempeños en las propiedades mecánicas de los CPM. Verhey *et al.* (2003) evaluaron los cambios en las propiedades mecánicas de especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de pino (*Pinus ponderosa*) de malla 20, PP y BZ en diferentes proporciones expuestos a biodeterioro natural por hongos. Especímenes con 30, 40, 50, 60 y 70% de concentración de madera fueron expuestos en Hilo, Hawai por un año. Además compuestos que contenían 50% de partículas de madera y 1, 3 y 5% de BZ fueron evaluados en las propiedades de impacto y resistencia a flexión estática. Encontraron que la fuerza de flexión disminuyó drásticamente antes de los 3 meses de exposición debido principalmente a la absorción de humedad y al hinchamiento. Asimismo, los compuestos que contenían BZ también disminuyeron sus propiedades mecánicas, lo que podría indicar un efecto superior de la humedad antes que el de la pérdida de peso causada por la exposición a hongos.

Silva (2004) investigó sobre métodos acelerados en agar extracto de malta y agar de papa y dextrosa (MEA y PDA, respectivamente) para observar donde se inducían las mayores pérdidas de peso en compuestos elaborados con 40/60 de PEAD y madera de Maple (*Acer saccharum*) o Pino (*Pinus sp.*). Encontró que *P. placenta* logra desarrollarse en cualquier medio de cultivo estudiado, mientras que *G. trabeum* y *T. versicolor*, se desarrollan mejor en MEA y PDA, respectivamente. La mayor pérdida de peso fue de 50%. Esta se dio en especímenes de CPM elaborados con PEAD y expuestos al hongo *T. versicolor* en ensayos en agar de papa por 16 semanas.

Actualmente no existen normas para evaluar el biodeterioro en CPM. Es por esa razón que se utiliza para este tipo de ensayos la norma ASTM (1999) referida a la evaluación del biodeterioro en madera en CPM, en donde se utilizan hongos de pudrición marrón o blanca según sea el caso. La dificultad del ensayo radica en que los especímenes de CPM no son saturados de agua antes del ensayo y por lo tanto se dificulta el crecimiento del hongo a evaluar debido a la demora que experimentan los especímenes en alcanzar los niveles de humedad mínimos para el desarrollo del hongo (Cauldfield *et al.*, 2005).

Al respecto, Silva *et al.* (2006), señalaron la dificultad existente en la actualidad para evaluar el biodeterioro por hongos en CPM, debido a la no existencia de una norma que estandarice los procesos. Debido a ello, exploraron dichos ensayos en diversos métodos: agar, bloque suelo, vermiculita y en medio líquido con especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de maple (*Acer saccharum*) y pino (*Pinus* sp.) y polietileno de alta densidad (PEAD) en proporciones de 60/40. Estos especímenes fueron expuestos a los hongos de *G. trabeum*, *P. placenta* y *T. versicolor*. Encontraron que los mejores medios, es decir los que causan mayor pudrición y en menor tiempo son agar y bloque suelo, además que los CPM elaborados con maple fueron más susceptibles que los elaborados con pino, lo que podría indicar la influencia de la especie utilizada en la resistencia al biodeterioro por hongos. El factor más influyente en el biodeterioro es la humedad de los CPM, cuanto mayor espesor tengan estos, la absorción de humedad se hace más lenta. Esto provoca una mayor resistencia al biodeterioro. Debido a aquello, sería idóneo utilizar especímenes tan delgados como sea posible para las pruebas.

Lomelí *et al.* (2009) analizaron la resistencia a la exposición de hongos de pudrición blanca y parda en CPM 60/40 (PP y pino) elaborados por presión. Se evaluó la pérdida de peso y el contenido de humedad para cuantificar esta resistencia.

Se encontró que el ensayo de bloque suelo registra mayores pérdidas de peso que agar. Además que los CPM que contienen maple y roble son más susceptibles que aquellos que contienen pino. Los resultados de la pérdida de peso de la porción lignocelulósica del tablero (madera) generados por los hongos *T. versicolor* y *G. trabeum* se muestran en la Tabla 7.

A raíz de los resultados, se concluyó que el método bloque suelo es mejor para evaluar la pérdida de peso en CPM. El *G. trabeum* produjo las mayores pérdidas de peso en los CPM elaborados con maple y roble, mientras que el *T. versicolor* generó mayores pérdidas de peso en los ensayos en agar. En general los compuestos con pino presentaron menores pérdidas de peso.

Tabla 7. Pérdida de peso por hongo y madera en CPM expuestos por 16 semanas a hongos de pudrición (Lomeli *et al.*, 2009).

Ensayo	Tratamiento	Exposición [semanas]	Pérdida de peso [%]		
			Pino	Maple	Roble
Suelo	<i>Trametes versicolor</i>	6	2.2	4	6
		12	2.8	10	11
	<i>Gleophyllum trabeum</i>	6	3.9	13	11
		12	7	28	24
	Control	6	1.3	1.3	1.3
		12	1.6	1.5	1.6
Agar	<i>Trametes versicolor</i>	6	1.1	7.1	10
		12	2	17	13
	<i>Gleophyllum trabeum</i>	6	1.2	1.7	2.9
		12	1.6	2.3	3.9
	Control	6	0.3	0.6	1.1
		12	0.8	0.9	1.9

La influencia de la especie de madera también ha sido evaluada en los cambios químicos y el deterioro de CPM con base de polietileno. Las 5 especies evaluadas, densidad, extractivos, contenido de lignina y la pérdida de peso por *T. versicolor* y *G. trabeum* (luego de 16 y 12 semanas de exposición respectivamente) se presentan en la Tabla 8 (Fabiyyi *et al.*, 2011).

Tabla 8. CPM elaborados con diferentes especies maderables, densidad, composición química y pérdida de peso por exposición a hongos (Fabiyyi *et al.*, 2011).

CPM	Densidad [kg/m <sup>3</sup> ]	Contenido [%]		Pérdida de peso [%]	
		Extractivos	Lignina Klason	<i>Trametes versicolor</i>	<i>Gleophyllum trabeum</i>
<i>Populus spp</i>	295	1.96	18	6.7	9.5
<i>Pinus ponderosa</i>	432	3.77	25	3.4	7.4
<i>Gleditsia triacanthos</i>	622	1.24	23	2.0	3.1
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	623	5.25	28	1.1	8.1
<i>Quercus alba</i>	764	1.14	24	2.2	3.2

No se observaron diferencias significativas en pérdida de peso en los CPM, luego de ser expuestas a *G. trabeum* (hongo de pudrición marrón) en las coníferas *Pseudotsuga menziesii* y *Pinus ponderosa* (8%). Sin embargo, si presentaron mucho menor pérdida de

peso que el control (71%). Además, en contraste mostró 2 - 3 veces una mayor pérdida de peso que con especies de latifoliadas como *Gleditsia triacanthos* y *Quercus alba* (3%). Estas especies de latifoliadas son clasificadas como altamente durables y su presencia en el CPM aparentemente alargaría la vida útil del material.

*T. versicolor* (hongo de pudrición blanca) si produjo pérdidas de peso mucho más altas en el caso de compuestos con *Populus* spp. (7%), que en las maderas restantes. Se evidenció que la resistencia al hongo de pudrición marrón tiene una estrecha correlación ( $R^2=0.97$ ) con la resistencia a la absorción de agua. Los resultados sugirieron que la producción de CPM debería incorporar residuos de especies con alta durabilidad natural, esto afectaría la respuesta en cuanto a resistencia a la exposición de hongos.

#### **2.4 Agentes preservantes anti-fúngicos para CPM**

**Cárdenas, A (2012)**  
El método más común para agregar agentes preservantes en los CPM es durante el proceso de manufactura, por eso la importancia de conocer a fondo los requerimientos y efectos de estos en diferentes procesos.

El borato de zinc (BZ) es muy poco soluble en agua en comparación con otros boratos, resistente a la lixiviación y de baja toxicidad para seres vivos, lo que lo hace una buena elección como agente preservante en los CPM (Verhey *et al.*, 2001).

Además, es utilizado como retardante de fuego en polímeros, madera y productos textiles (Gurhan *et al.*, 2009). Este borato, añade Gurhan tiene comportamientos aceptables como antibacterial y como agente antifúngico, a su vez indica que existen una amplia variedad y que pueden ser aislados en diferentes formas, una de ellas cristalino. El BZ puede tener propiedades únicas que lo hacen un excelente agente retardante de fuego, entre ellas la resistencia a evaporar el agua ligada a temperaturas cercanas a 290 °C. Se recomienda,

cuando se utiliza como aditivo, usar partículas pequeñas que puedan esparcirse homogéneamente en la matriz.

Un agente preservante se selecciona de acuerdo al tiempo de exposición que tendrá, el clima que soportará, su uso final, color, olor y la facilidad de unión con adhesivos (Lebow, 2006). Agrega también que la principal función es evitar el crecimiento de hongos en la madera, esto lo logra por medio de principios activos. Los preservantes en base a boro ofrecen buena protección en la madera, además de ser fácilmente reformulados debido a su flexibilidad para obtener mejores resultados. La clave para extender su eficiencia es limitar su movilidad para reducir su lixiviación al máximo (Obanda *et al.*, 2008).

Los preservantes en madera se dividen en dos grandes tipos, los inorgánicos (solubles en agua) y los orgánicos (aceitosos). Los primeros no requieren costosos solventes, además que dejan la superficie de la madera limpia. Los aceitosos no se lixivian y son fácilmente retenidos por la madera. Los principales preservantes utilizados se dividen en; orgánicos: creosota, pentaclorofenol, naftenato de cobre, tributíloxiido e inorgánicos: cobre-quinolinolato, arsenato de cobre crómico (CCA), arsenato de cobre amoniacal (ACA), cloruro de zinc cromado (CZC) y diversos compuestos de boro.

En razón de la evidente biodegradación en los compuestos plástico madera, muchos industriales han empezado a adicionar BZ a la mezcla. Los boratos son excelentes fungicidas e insecticidas y el BZ es especialmente atractivo debido a que no se degrada a la temperatura que usualmente se procesan estos compuestos (180 °C en promedio), además no se disuelve fácilmente en agua y es económico (Verhey *et al.*, 2003). Boratos como tetraborato de sodio y pentaborato de sodio, tienen una baja solubilidad en agua y al parecer no afecta en el proceso de manufactura. Sin embargo, una de las desventajas del borato es que no protege contra las manchas o decoloraciones, una característica muy importante que da una apariencia indeseada a los CPM.

Los compuestos bóricos protegen a la madera de los ataques por hongos de pudrición marrón en los CPM. A mayor cantidad de polímero, menor degradación (Simonsen *et al.*,

2004). Además, en cantidades homogéneas de madera, si esta es preservada, la degradación también es menor. Agregó que estos pueden llegar a lixiviarse en condiciones extremas, lo que podría afectar su desempeño al intemperismo. Simonsen, realizó un ensayo para evaluar cómo influye la proporción de madera/plástico y la presencia de un compuesto bórico sobre la resistencia a la biodegradación de un CPM ante *G. trabeum* en bloque suelo encontrando que la pérdida de peso de la madera sola es superior a la pérdida de peso en CPM en todos los casos. Altos contenidos de madera están asociados a altas pérdidas de peso lo cual podría indicar que el plástico cubre mejor la madera cuanto menor sea esta. Además, los boratos reducen drásticamente estas pérdidas de peso sea de calcio, sodio o zinc. Las propiedades mecánicas no arrojaron un buen desempeño en las condiciones evaluadas, pero podría deberse al efecto de la humedad.

Existe una continua búsqueda para otros componentes que puedan ser utilizados como inhibidores de los hongos de manchado; sin embargo, esta búsqueda se dificulta por la falta de estabilidad frente al calor que presentan la mayoría de preservantes que se utilizan en madera con este fin.

Al respecto, Pendleton *et al.* (2002) señalaron que cuando expusieron especímenes pequeños de CPM tratados con BZ a hongos de pudrición parda y blanca, la mayoría no sufrió pérdidas de peso, sin embargo, en el caso de las formulaciones con alto contenido de fibra de madera o sin BZ estas pérdidas de peso se hicieron evidentes, resaltando la alta resistencia del polímero a la degradación biótica y la eficiencia del BZ como agente preservante. Este ensayo de biodeterioro se realizó en un compuesto por extrusión de PEAD/madera y fue sometido a 3 hongos: *G. trabeum*, *T. versicolor* y *P. placenta*. Arrojando que la formulación con mayor degradación fue la compuesta por un 70% de madera, 24% de PEAD, 0% de BZ y 6% de agente acoplante (8.4%). En contraste la que no tuvo pérdida de peso fue la compuesta por 45% de madera, 39% de PEAD, 10% de BZ y 6% de agente acoplante. En el mismo ensayo, se realizó un estudio con microscopio



electrónico de barrido en los compuestos afectados, observando que el micelio se ubica, por lo general entre la interacción de la madera y el polímero.

Además, evaluaron la lixiviación del borato de zinc en CPM bajo la norma ASTM C-1308. Situaron especímenes de CPM en botellas de 1L de PE fluorizado debido a que es inerte a la mayoría de los químicos, luego se llenaron las botellas con agua deionizada y se sellaron a temperaturas de 23 y 50 °C según el ensayo.

Se confirmó el buen desempeño del BZ frente a la lixiviación al tener un índice muy bajo y que puede ser controlado perfectamente por solución, más no por difusión. Los ensayos demostraron que el BZ tardaría más de 20 años para disolverse completamente y lixivarse del material. En temperatura ambiente, con un 2 y 10% de concentración de BZ en un CPM, se tardarían 24 y 18 años para que se lixivie completamente el aditivo inorgánico. Con las mismas concentraciones, a 50 °C se tardarían 2 y 3 años.

Existen otros mecanismos que afectan la disolución del BZ, entre estos está la absorción física de iones en la superficie de los especímenes y la diferente composición química de las especies presentes en el CPM. Además debido a la heterogeneidad del material la posición de las partículas afectan los índices de disolución y difusión. Las partículas de BZ cercanas a la madera y no injertadas en el plástico deben diluirse y distribuir sus iones de una manera más rápida. En contraparte, las partículas injertadas en el plástico se disuelven más lentamente.

El efecto del borato de zinc, borato de calcio y borato de sodio como biocidas en compuestos con base a PP y PEAD fue estudiado por Simonsen *et al.* (2004). Se observó que los CPM con base a PEAD resisten más el ataque por hongos que los CPM en base a PP. Además que el borato de zinc actúa mejor que los boratos en base a calcio y sodio, debido posiblemente a un efecto de lixiviación. Se observó que a mayor cantidad de madera en el CPM se pierde más peso ante los ataques de hongos. Los resultados de pérdida de peso se muestran en las Tablas 9 y 10.

Tabla 9. Formulaciones y pérdidas de peso por ataque de hongos en CPM de PP (Simonsen *et al.*, 2004).

Madera /PP	Preservante [%]	Peso perdido base madera [%]		
		Sin preservante	Borato Zinc	Borato Sodio/Calcio
20/80	0	-1.75		
	0.5		-1.5	-1.81
	1		-2.47	-0.76
40/60	0	2.16		
	0.5		0.65	1.58
	1		0.46	1.93
60/40	0	6		
	0.5		0.27	1.53
	1		0.42	1.7

Tabla 10. Formulaciones y pérdidas de peso por ataque de hongos en CPM elaborados con PEAD (Simonsen *et al.*, 2004).

Madera /PEAD	Preservante [%]	Peso perdido base madera [%]		
		Sin preservante	Borato Zinc	Borato Sodio/Calcio
20/80	0	-6.07		
	0.5		-6.96	-8.13
	1		-7.09	-10.54
40/60	0	-2.83		
	0.5		-3.75	-2.79
	1		-3.25	-2.49
60/40	0	1.56		
	0.5		0.29	0.79
	1		0.25	1.69

## 2.5 Comportamiento al intemperismo de los CPM

Las principales variables que afectan el desempeño de los CPM cuando son expuestos a intemperismo son el tipo y cantidad de pigmentos, las condiciones de fabricación, y las variables climáticas (Stark, 2007).

Los agentes físicos y químicos tienen una gran importancia en el deterioro de los compuestos plástico madera, no obstante que lo más común es asociarlo con agentes biológicos. El daño causado por el intemperismo, el cual está relacionado directamente a la superficie del material es más crítico debido a que estos materiales son comercializados con la premisa de que son altamente resistentes a estos cambios (Morrell *et al.*, 2010).

Respecto a las reacciones en los CPM, se dice que el intemperismo propiamente dicho es una combinación de fotodegradación en presencia de agua o humedad y calor. Esta acción conlleva a que las reacciones de oxidación sean aceleradas facilitando la absorción de la luz UV y por ende la degradación de la madera. Teóricamente el plástico no es susceptible a la degradación por rayos UV, sin embargo, los residuos de los polímeros y la madera foto-oxidada podrían ocasionar una mayor sensibilidad de los componentes de la matriz polimérica a la degradación (Gnatowski *et al.*, 2007; Fabiyi *et al.*, 2008).

El mecanismo de fotodegradación, indican Stark y Matuana (2004) se origina en la fotodegradación de las poliolefinas, la cual es causada en su mayoría por la introducción de los grupos cromóforos, tales como grupos hidroperóxidos, grupos carbonilo, y dobles enlaces. Se atribuye a los grupos carbonilo ser los mayores absorbentes de luz y responsables de la fotodegradación por la inducción a la reacción con los rayos UV.

La degradación ocurre a partir de los precursores de los grupos carbonilo y puede ser según la reacción de Norrish I o Norrish II (Figura 3). Si es según Norrish I los radicales resultantes pueden atacar la poliolefina lo cual lleva a que la terminación sea por ruptura de cadena o por entrecruzamiento. Si es según Norrish II, se forman nuevos grupos carbonilo y

vinilo, además que ocurre un corte de cadena. El nuevo grupo carbonilo formado es capaz de fomentar la degradación. Los cortes de cadena disminuyen el peso molecular mientras que el entrecruzamiento lo eleva incrementando las uniones entre las cadenas poliméricas.

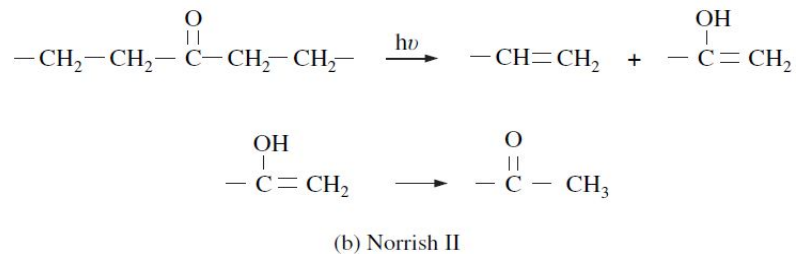
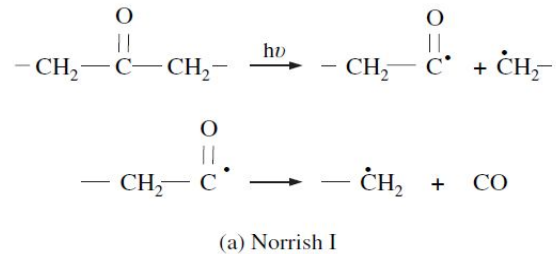


Figura 3. Esquema de reacción de Norrish I y Norrish II en PEAD (Stark y Matuana, 2004).

El corte de las cadenas en una reacción de degradación de polímeros ocurre vía las reacciones de Norrish tipo I y II. Estas reacciones dan como resultado una pérdida en la densidad de los enlaces de la cadena en la fase amorfa, permitiendo una mayor facilidad de cristalización de las moléculas por su alta movilidad permitida. En consecuencia propiedades como viscosidad, fusión, peso molecular y propiedades mecánicas son afectadas (Fabiya *et al.*, 2008).

Todos los componentes de la madera son susceptibles a la degradación por UV, los grupos cromóforos en madera y plástico facilitan la absorción del 80 al 90% del total de luz UV que causa la degradación de la madera haciendo que su superficie sea lanosa y rica en celulosa. El amarillamiento de la madera es originado por la rotura de la lignina en productos solubles en agua, los cuales forman los grupos cromofóricos como los ácidos

carboxílicos, las quinonas y los radicales hidroperóxidos. Además, los aditivos que contiene metales, introducen más grupos cromóforos, además de los fenoles y carbonilos generados durante la degradación (Fabiya *et al.*, 2008).

El infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), se utiliza para monitorear la formación de grupos carbonilo, grupos vinilo y los cambios en la superficie del CPM, lo cual podría colaborar con estudios de cristalinidad en CPM expuestos a intemperismo. Al respecto, agregan Stark y Matuana (2004), que la adición de partículas de madera disminuye la cristalinidad del PEAD. Un incremento de la cristalinidad es un indicador del aumento de cadenas cortadas de PEAD, esta ruptura de cadenas reduce la densidad de los enmarañamientos en la fase amorfa lo cual permite una mayor movilidad de las cadenas y un fácil reacomodo para la cristalización.

El efecto del tipo de polímero también es importante, esto fue demostrado por Gnatowski *et al.* (2007); el cual evaluó CPM elaborados con PEAD y PP. Los CPM en base a PEAD exhibieron una mayor resistencia al cambio de color cuando fueron comparados con los CPM en base a PP, además de que la cantidad de madera en la superficie de los CPM también se redujo. Además se revelaron grietas y pérdida de madera las cuales fueron confirmadas con microfotografías de las superficies de los CPM. Estas grietas podrían verse disminuidas con un tratamiento de acetilación o precalentamiento de las fibras, previo a la formación de un CPM por extrusión (Segerholm *et al.*, 2007; Ibach *et al.*, 2007).

Además del efecto del tipo de polímero en el intemperismo, si este proceso es natural o acelerado también afecta el desempeño de los CPM. Se expusieron a intemperismo natural e intemperismo acelerado compuestos elaborados en una proporción de 50/50 de partículas de madera de pino o roble de malla 20 y PE, encontrando mecanismos de degradación similares en ambos casos. Reportaron que los rayos ultravioleta (UV) de onda corta son los que ocasionan el deterioro en la superficie de los CPM. La presencia de madera acelera el proceso de oxidación, esta aceleración varía según la especie utilizada en el CPM, cuando se utilizó pino se encontró que se oxidaba más rápidamente a comparación de los CPM

elaborados con roble. Los aditivos pueden tener efectos negativos o positivos para la oxidación, se encontró que el borato de zinc tiene un efecto negativo en la misma. El calor inducido por las ondas largas, produce agrietamientos en la superficie e interior de los CPM, asimismo, el stress producido en CPM con un tiempo considerable de exposición es asociado con la degradación posterior ocasionada por los grupos carbonilo sobrantes (Gnatowski *et al.*, 2007).

Otros ensayos de intemperismo acelerado fueron realizados por Stark y Matuana (2004), los cuales estudiaron el comportamiento al intemperismo acelerado por 2000 horas en especímenes de PEAD puro y compuestos elaborados con 50% de partículas de madera y 50% de PEAD. Utilizando las técnicas de FTIR y XPS encontraron que la oxidación de la superficie ocurre apenas son expuestas en ambos casos, la superficie de los que contenían madera se oxidó en una mayor cantidad que los que sólo contenían PEAD lo que pudo indicar que la adición de madera facilita el daño de la superficie en los casos de intemperismo acelerado.

Los resultados indican también que el ordenamiento del PEAD en la fase inicial de intemperismo es totalmente por entrecruzamiento de las cadenas, además las partículas de madera ocultan físicamente la habilidad del PEAD de entrecruzarse, todo esto contribuye a la ruptura de las cadenas del PEAD en las fases iniciales del intemperismo. Cetonas, ácidos carboxílicos y grupos vinilo son los principales grupos formados en la fotodegradación del polietileno. Cuando este es sometido a intemperismo aumenta su cristalinidad, lo cual indica que están aumentando los cortes de cadena debido a que al ser más cortos se ordenan más fácilmente. En contraste el entrecruzamiento no afecta la cristalinidad. La degradación ocurre mayormente en la fase amorfa y es controlada por la difusión de oxígeno.

Stark *et al.* (2004) expusieron a intemperismo acelerado CPM en proporción 50/50 de madera de pino y PEAD virgen por 3000 horas. Se observó que existió influencia por el método de elaboración del CPM en sus propiedades como muestran los resultados de la Tabla 11.

Tabla 11. Propiedades mecánicas de CPM según método de elaboración (Stark *et al.*, 2004).

	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Claridad [%]	MOE [GPa]	Resistencia a flexión [MPa]
<b>Inyección</b>	1.135	49	3.6	39.6
<b>Extrusión</b>	1.087	57	3.3	24.5
<b>PEAD</b>	0.953	76.4	0.9	22.3

Se ha señalado también que el congelamiento y el descongelamiento afectan en gran medida a estos compuestos debido a la fuerza de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas. Esto es crítico en territorios donde estos materiales son expuestos a este tipo de clima. Algunos ensayos en especímenes pequeños demostraron que se pierde algunas propiedades después de algunos ciclos de congelado y descongelado, sin embargo, no se evidenció pérdidas en la resistencia a flexión. Respecto a la degradación UV, la mayoría de componentes mostraron signos de fotodegradación cuando fueron expuestos a dichos ciclos.

Manning y Ascherl (2007) sometieron a intemperismo natural CPM de pino, polietileno y aditivos en una proporción de 66/30/4 de malla 60. Se encontró contenidos de humedad máximos de 45% en los 5mm superficiales de los tableros, estos contenidos de humedad eran suficientes para iniciar el ataque biológico. BZ fue añadido a dos muestras, dando como resultado que podría actuar como inhibidor en la absorción de humedad.

Luego de 18 meses de exposición se hallaron cuerpos fructíferos de *Schizophyllum commune* L. Fr. y *Pycnoporus sanguineus* Murrill en muestras no tratadas con BZ, situadas en Hilo, Hawai. Estos cuerpos aparecieron solo en el lado no expuesto directamente al sol, y aumentaron drásticamente luego de 18 meses de exposición apareciendo en los lados laterales.

El cambio o alteración de color de los CPM va en aumento conforme el tiempo que es expuesta a rayos UV, sin embargo este aumento depende de la especie de madera utilizada

en el compuesto. *Populus* spp. y *Pinus ponderosa* deben ser las preferidas en las aplicaciones donde la estabilidad de color y las propiedades mecánicas de resistencia a flexión son importantes (Fabiya y McDonald, 2010).

Quintana (2011) evaluó especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP en tres diferentes mallas (60, 100 y fina) y tres proporciones diferentes (50-47, 40-57 y 30-67), los cuales fueron sometidos a intemperismo natural por un tiempo de 4 meses. Reportó alteraciones en la claridad de los CPM luego del periodo de intemperismo, una menor alteración del valor de impacto con tamaños de partículas mayores y proporciones de madera menores. Respecto al MOE en flexión se observaron menores pérdidas cuando se utilizaban los tamaños de partícula más pequeños y las menores concentraciones de madera. El MOR tanto para flexión y tensión aumentó luego del proceso, explicado en parte por el reordenamiento de las capas poliméricas, lo cual contribuyó a un mejor ordenamiento y por ende un aumento en el desempeño de las propiedades.

Cárdenas, A (2012)



### III. JUSTIFICACIÓN

Actualmente los CPM son producidos con énfasis en soportar climas con alta incidencia de sol y lluvia, existe la necesidad de conocer más sobre el comportamiento de los CPM sometidos a biodeterioro e intemperismo una vez preservados. Debido a lo anterior la presencia de ataque biológico en el componente maderable es un factor importante en este tipo de estudios debido a la degradación que eso conlleva.

Una información adecuada sobre la durabilidad de estos CPM preservados podría sustentar una producción constante, además de otorgar condiciones óptimas de uso.

Es por eso que se necesita extender los límites del conocimiento acerca de los agentes preservantes y su eficiencia en los CPM; además de su influencia en las propiedades físicas y mecánicas.

Se requiere conocer más sobre la eficiencia del borato de zinc en la protección de CPM contra el deterioro, ocasionado por hongos xilófagos. Este es el más utilizado por su resistencia a las altas temperaturas sin degradarse, su baja lixiviación y solubilidad en agua, y su bajo costo. Debido a ello se decidió su uso en el presente estudio.

## **IV. OBJETIVOS**

### **4.1 General**

- Evaluar la eficiencia de borato de zinc como agente preservante ante hongos xilófagos y su efecto en las propiedades físicas y mecánicas de un compuesto plástico madera.

### **4.2 Específicos**

- Evaluar el efecto del intemperismo sobre CPM preservados con borato de zinc.
- Determinar el efecto del borato de zinc, sobre las propiedades físico mecánicas de CPM sometidos a biodeterioro e intemperismo.

Cárdenas, A (2012)

## V. HIPÓTESIS

Los materiales compuestos tratados con borato de zinc presentarán mayor resistencia al ataque de hongos, asimismo, las propiedades físicas y mecánicas de los CPM se verán afectadas luego de que sean sometidos a intemperismo y biodeterioro.

Cárdenas, A (2012)

## VI. MATERIALES Y MÉTODOS

### 6.1 Materiales

Partículas de madera: Las partículas de madera de Pino (*Pinus* sp.) se obtuvieron del aserradero Gómez Farias, situado a dos kilómetros de Ciudad Guzmán, Jalisco. El aserrín colectado fue secado al aire libre para disminuir su contenido de humedad. Con base a referencias bibliográficas y experiencias previas se utilizó tamaño de malla 60 (246  $\mu$ .), el cual se clasificó utilizando un sistema de cribas (mallas).

Las partículas seleccionadas fueron secadas en una estufa de laboratorio a una temperatura de 70 °C durante 8 horas para eliminar toda la humedad presente. Luego fueron colocadas en bolsas de plástico selladas para evitar la absorción de humedad del medio ambiente hasta su uso posterior en la elaboración de los CPM.

El rendimiento aproximado del material colectado, de malla 60 comparado con el total con la cantidad de partículas recolectadas fue de 18% en peso.

Polipropileno: Se utilizó polipropileno (PP) virgen comprado en Formolene (densidad 0.9 g/cm<sup>2</sup>, velocidad de fundido (230 °C/2.16 kg./ 4g/10min).

Aditivos: 1) El agente preservante utilizado fue borato de zinc (BZ), marca SIGMA de tamaño de partícula entre 1.91-2.7  $\mu$ . (pureza 98.5%). 2) El agente acoplante fue anhídrido maléico de polipropileno (MAPP), adquirido en OREVAC (temperatura de fusión 167 °C).

Los materiales utilizados se muestran en la Figura 4.



Figura 4. Materiales utilizados en la elaboración del CPM: a) partículas de madera, b) polipropileno virgen, c) anhídrido maléico de polipropileno, d) borato de zinc.

## 6.2 Métodos

En la Tabla 12 se presentan las diferentes formulaciones utilizadas en la elaboración de los especímenes requeridos por cada concentración de borato de zinc. Se utilizaron en total 1120 especímenes para la totalidad de ensayos. Se emplearon 768 para biodeterioro (384 para agar y 384 para bloque suelo), 176 para intemperismo y 176 para los ensayos iniciales (bases) en especímenes no expuestos a ningún tratamiento.

Se presentan sólo los valores de PP y BZ debido a que en el caso de partículas de madera de pino y MAPP se utilizaron siempre las mismas concentraciones, correspondiente a 50% y 2% respectivamente.

Tabla 12. PP y BZ en formulaciones de CPM.

Formulación	Polipropileno [%]	Agente preservante – borato de zinc [%]
1	48	0
2	47	1
3	45	3
4	43	5

El método de la elaboración de los pellets fue por extrusión, para esto se utilizó una máquina extrusora de doble husillo marca Leistritz modelo MICRO 27 GI/GG-36 L/D (Figura 5) en donde se mezcló el PP, MAPP, el BZ y las partículas de madera de pino previamente secadas.

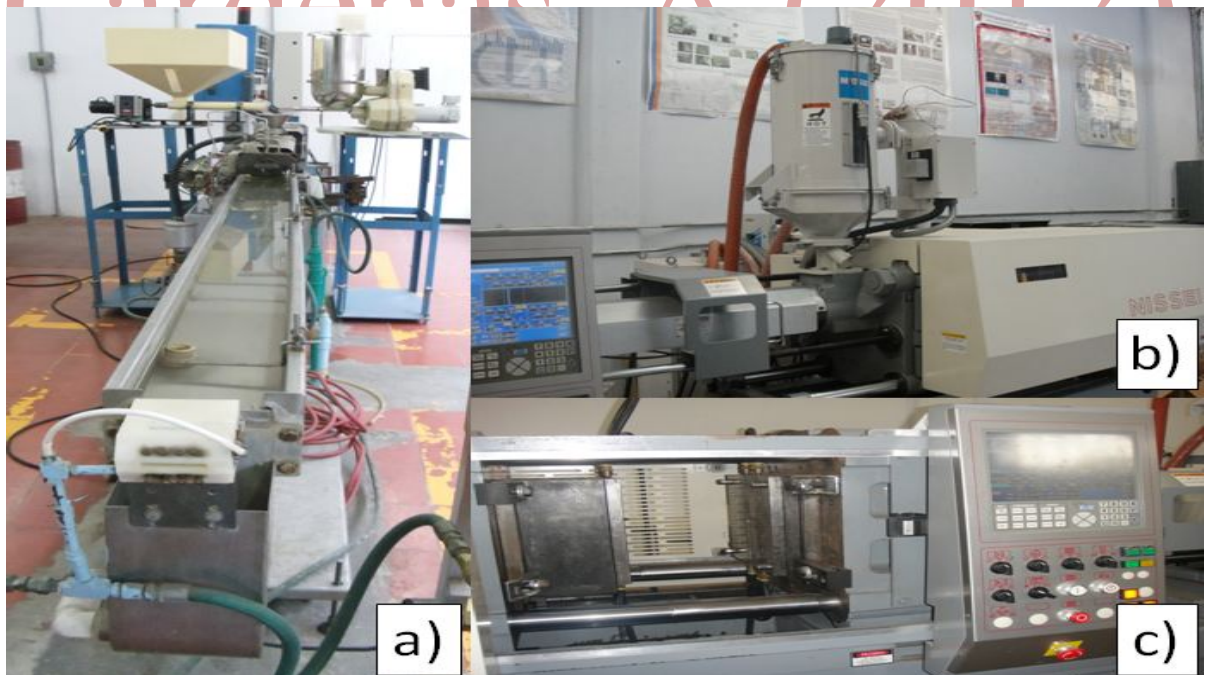


Figura 5. Equipo utilizado en la fabricación de CPM; a) extrusora b) y c) inyectora

El perfil de temperatura desde la zona de alimentación de los materiales hasta que son expulsados por el dado de extrusión (ya mezclados) en forma de hilos a la tina de enfriamiento, va de menor a mayor. Las temperaturas fueron distribuidas de la manera en como se indica en la Tabla 13.

Tabla 13. Perfil de temperaturas para el proceso de extrusión de los CPM.

<b>Zonas de calentamiento [°C]</b>								
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
<b>150</b>	155	160	165	170	175	180	185	190

Posteriormente, estos hilos pasaron por un molino en donde son cortados para obtener pellets. Estos pellets son procesados por el método de moldeo por inyección. Se utilizó una máquina eléctrica de inyección marca NISSEI modelo ES-1000 de serie ELJEC 12-E. Se requirió que los pellets estuvieran secos (menor a 2% de humedad), para un procesamiento óptimo, para esto se expusieron al sol dos horas antes del inicio del proceso, además de ser secados en una estufa como proceso inicial del proceso en la misma máquina. Se trabajó un perfil de 4 temperaturas, indicadas en la Tabla 14; donde la más alta corresponde a la boquilla y la más baja a la parte trasera del husillo de inyección.

Tabla 14. Perfil de temperaturas para el proceso de inyección de los CPM.

<b>Zona</b>	<b>Boquilla</b>	<b>Frontal</b>	<b>Media</b>	<b>Inicial</b>
<b>Temperatura [°C]</b>	200	185	170	160

Se fabricaron un total de 1120 especímenes de CPM, requeridos tanto para ensayos físicos y mecánicos, antes y después de exponerlos a biodeterioro e intemperismo.

Las variables de cada ensayo, indicadas en la Tabla 15 fueron:

Tabla 15. Variables consideradas por ensayo de biodeterioro e intemperismo.

<b>Biodeterioro</b>	2 hongos ( <i>G. trabeum</i> y <i>T. versicolor</i> ), sin hongo (control)
	2 métodos (Agar y Bloque Suelo)
	4 concentraciones de preservante (0, 1, 3 y 5%)
<b>Intemperismo</b>	4 concentraciones de preservante (0, 1, 3 y 5%)

### 6.2.1 Ensayos físicos

Se realizaron ensayos de absorción e hinchamiento a 3 especímenes por concentración según la norma ASTM D 570 -98. Las dimensiones fueron de 76,2 x 25,4 x 2,5 mm<sup>3</sup> tal y como indica la norma. Primero se secaron a 50 °C por 24 horas, luego se midieron y pesaron cada uno de los CPM para obtener el peso seco inicial, luego se sumergieron en agua, a las 2 horas se pesaron y midieron de nuevo; repitiendo el proceso a las 24 horas y luego semanalmente (Figura 6).

Luego de la medida semanal, esta medición se repitió cada dos semanas hasta que la diferencia en peso ganado no fuera mayor del 1% del aumento total.



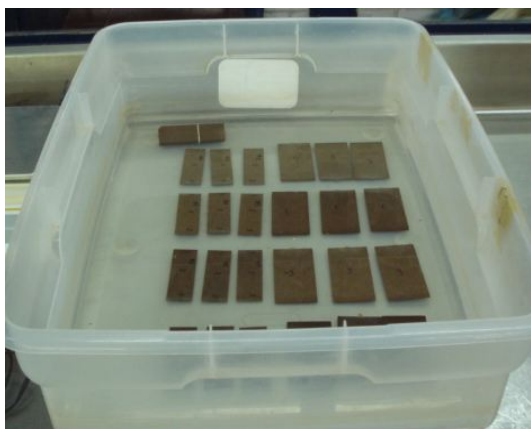


Figura 6. Especímenes de CPM sumergidos en agua por 162 días.

## 6.2.2 Ensayos de durabilidad natural

### 6.2.2.1 *Tamaño de especímenes y tiempo de ensayo*

Se utilizaron los tamaños de especímenes indicados en la Tabla 16 para cada diferente ensayo. La forma de las probetas es presentada en la Figura 7.

Tabla 16. Dimensiones de los especímenes de CPM en ensayos de biodeterioro.

<b>Ensayo</b>	<b>Agar [mm<sup>3</sup>]</b>	<b>Bloque suelo [mm<sup>3</sup>]</b>
<b>Flexión</b>	50 x 13 x 2.55	50 x 13 x 2.55
<b>Impacto</b>	80 x 40 x 2.55	70 x 34 x 2.55
<b>Tensión</b>	79 x 3.3 x 2.55	70 x 3.3 x 2.55

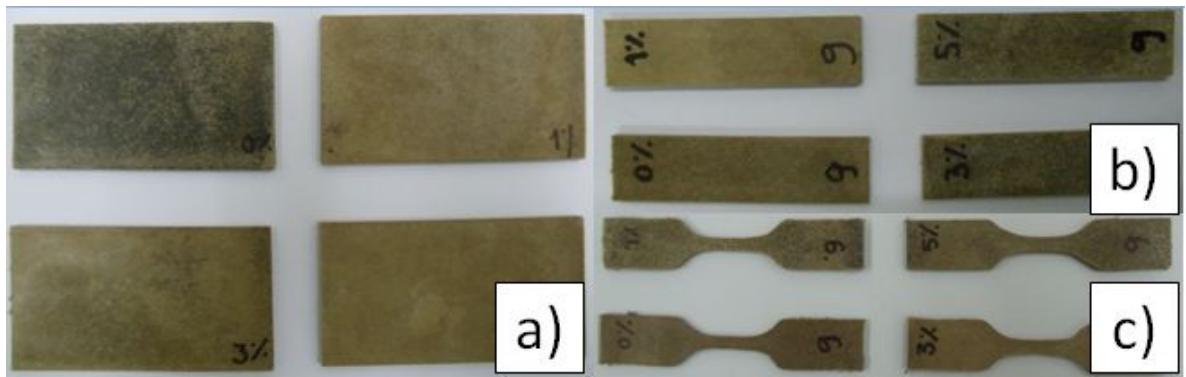


Figura 7. Especímenes de CPM para ensayos de a) impacto, b) flexión y c) tensión elaborados con partículas de madera de pino, PP, MAPP y concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de BZ.

#### 6.2.2.2 Hongos de prueba

Los hongos que se utilizaron en las pruebas de biodeterioro para evaluar la eficacia del BZ, provienen del laboratorio de durabilidad natural del DMCyP. Estos fueron:

*Trametes versicolor*, Stamm CTB 863A, que provoca pudrición blanca.  
*Gloeophyllum trabeum* Stamm BAM Ebw. 109, que provoca pudrición marrón.

#### 6.2.2.3 Métodos empleados para evaluar el biodeterioro

##### 6.2.2.3.1 Método Bloque Agar

Se realizó según las normas EN-113-97 (1997) y ASTM D2017 (2004). Se empleó agar extracto de malta como medio de cultivo (34 g/L). Posteriormente esta mezcla se calentó hasta clarificar el medio, se esterilizó (121 °C / 15 minutos) y se distribuyó en frascos de plástico de 60 mL previamente estériles.

Luego, se dejó enfriar la mezcla hasta que solidificó y se continuó con la siembra del hongo a partir de las cajas Petri (previamente desarrollado durante 15 a 20 días en MAE y PDA para los hongos de pudrición marrón y blanca respectivamente).

Una vez cubierto en su totalidad la superficie del medio se colocan capilares en las cajas Petri para evitar el contacto directo del espécimen con el hongo, además de una adecuada aireación que propicie el desarrollo del hongo. Finalmente se ubicaron los CPM previamente clasificados, esterilizados, pesados, y medidos. Se procedió a sellar las cajas dejando una pequeña apertura de aire para el correcto desarrollo del hongo (Figura 8).

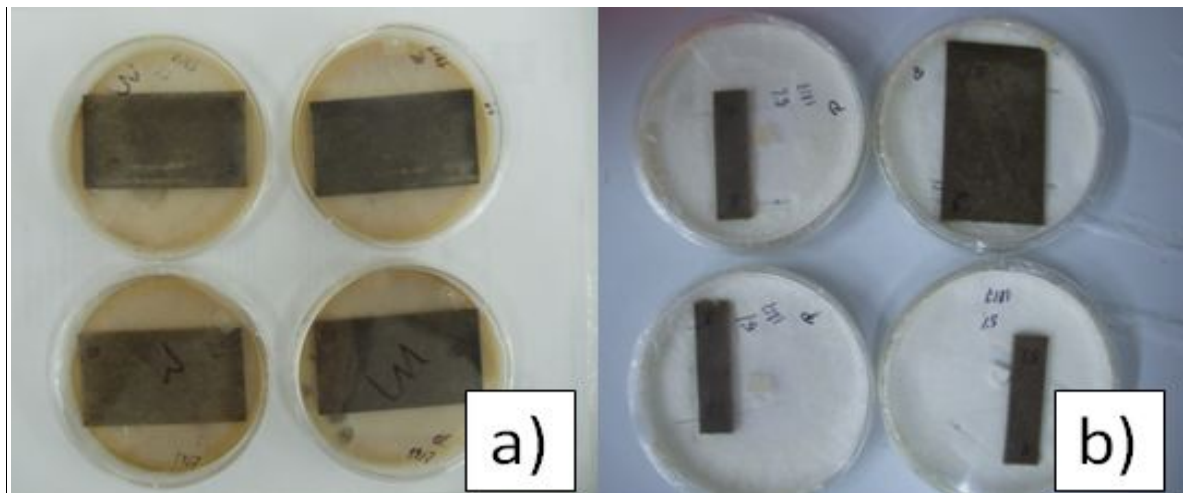


Figura 8. CPM en cajas Petri expuestos a a) *Gleophyllum trabeum* y b) *Trametes versicolor* en método agar.

Se utilizaron 256 especímenes los cuales fueron expuestos a los dos hongos de ensayo, (pudrición blanca y pudrición marrón) por un tiempo de 16 semanas. Adicionalmente se ensayaron 128 especímenes de control, los cuales no fueron expuestos.

Transcurridas 16 semanas, se eliminó cuidadosamente el micelio del hongo desarrollado sobre el CPM para poder pesar y evaluar adecuadamente la pérdida de peso de dichos materiales. Se obtuvieron los pesos húmedos directos. Se secaron 24 horas a 104 °C y se calculó el peso seco para calcular las pérdidas de peso directas ocasionadas por el hongo.

## **Variables de respuesta**

Pérdida de peso (%): Antes de iniciarse el ensayo, los CPM se secaron en estufa (104 °C/24 horas), con esto se determinó un peso seco inicial ( $P_{S1}$ ). Luego se saturaron con agua y se pesaron ( $Ph_1$ ). Al final de 16 semanas se extrajeron los CPM de las cajas Petri, se limpió el micelio de la superficie y se pesaron, obteniendo un peso húmedo ( $Ph_2$ ). Luego se secaron en estufa, bajo las mismas condiciones iniciales (104 °C/24 horas), y se calculó su peso seco ( $P_{S2}$ ).

Se utilizaron especímenes de 50% de partículas, el cálculo se realizó eliminando el 50% correspondiente al polímero, es decir se evaluó el peso exclusivamente de la fibra de madera ya que es la atacada por el hongo. Con esos dos valores, iniciales y finales de peso seco correspondientes al peso seco de la fibra se evaluó la pérdida de peso (Ecuación 6.1).

$$\% \text{ Pérdida de peso} = \left[ \frac{P_{S1} - P_{S2}}{P_{S2}} \right] \times 100$$

(Ecuación 6.1)

## Contenido de humedad (%):

Se determinó el contenido de humedad inicial (CHi) en base a la ecuación 6.2.

$$\% CHi = \left[ \frac{Ph_1 - P_{S1}}{P_{S1}} \right] \times 100$$

(Ecuación 6.2)

Además se calculó el contenido de humedad final (CHf) del CPM de acuerdo a la ecuación 6.3.

$$\% CHf = \left[ \frac{Ph_2 - P_{S2}}{P_{S2}} \right] \times 100\%$$

(Ecuación 6.3)

Propiedades físicas y mecánicas: Se determinaron las propiedades físicas de absorción e hinchamiento según norma de la American Society for Testing and Materials (ASTM) D570-98. Se evaluaron las propiedades mecánicas de flexión, tensión e impacto antes y después de someterlas a biodeterioro; flexión según la norma ASTM D790-03 (2003); impacto Gardner, según ASTM D5420-04 (2004) y tensión bajo la norma ASTM D638-03 (2003).

El número de especímenes por concentración de agente preservante en ensayos mecánicos de especímenes sometidos a biodeterioro fue distribuido como se indica en la Tabla 17.

Tabla 17. Distribución de especímenes por concentración de BZ en ensayos de biodeterioro.

<b>Ensayos mecánicos</b>	<b>Número de especímenes</b>
<b>Flexión</b>	6
<b>Impacto</b>	20
<b>Tensión</b>	6
<b>Total</b>	32

Se utilizó el equipo Elrepho 3000 series – Datacolor Internacional para evaluar la alteración en la claridad inicial (TAPPI, 2002) al final del proceso en la superficie de los CPM.

Además, se utilizó un equipo infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer Spectrum GX con un aditamento de reflectancia total atenuada con cristal de diamante (ATR) para observar los cambios químicos en la superficie de los especímenes antes y después de ser expuestos a los hongos mencionados.

Adicionalmente, se tomaron microfotografías generadas por un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca HITACHI TM-1000 para adquirir microfotografías de la superficie de los compuestos y poder evaluar los cambios físicos.

#### 6.2.2.3.2 Método bloque suelo

Se realizó en base a las normas ASTM D1413-99 (1999) y EN 113:97 (1997). Se utilizó un suelo orgánico libre de impurezas y previamente tamizado en malla 6, los requerimientos de la norma indican que el suelo debe tener un pH entre 5 y 7, al medir la muestra se observó un valor de 6.8. Además, es necesaria una capacidad de retención de agua entre 30 y 40%.

Para el cálculo de la cantidad de agua requerida en el ensayo se realizaron los siguientes pasos:

Se pesaron los frascos donde se realizaron los ensayos unitarios, el peso de cada uno fue de 206 gramos, se adicionó suelo seco al aire libre hasta la mitad de capacidad del frasco (250 mL) y se volvió a pesar para calcular el peso del suelo a la mitad de contenido, dando como resultado 134 g ( $W_3$ ) de suelo que debieron añadirse a cada frasco. Este se secó a 102 °C por 24 horas dando un peso final de 131 g ( $W_4$ ).

Se calculó la capacidad de retención del suelo (WHC) con un embudo Buchner y papel filtro fijado en el mismo. En este, una cantidad de suelo previamente pesado, luego todo el montaje se situó en un envase con agua por 12 horas para que absorba por capilaridad, teniendo cuidado de tapar la superficie del embudo para que no pierda humedad por evaporación.

Luego de este tiempo se extrajo el embudo y se insertó a un matraz Kitasato conectado a una bomba de vacío por 15 minutos para eliminar toda el agua ubicada entre las partículas de suelo y se pesó dando como resultado 652 g ( $W_1$ ). Se secó a 105 °C por 24 horas y se volvió a pesar, arrojando 489 g ( $W_2$ ). Se calculó la WHC con la ecuación 6.4. Obteniendo como resultado 33.3%.

$$WHC = \left( \frac{W_1 - W_2}{W_2} \right) \times 100\%$$

(6.4)

La cantidad de agua a añadir a cada frasco en el ensayo se calculó según la ecuación 6.5. Esta dio como resultado 59.7 mL.

$$\text{Cantidad de agua a añadir} = (WHC \times 0.013 \times W_4) + (W_3 - W_4)$$

(Ecuación 6.5)

El suelo se depositó en los frascos respectivos con la cantidad de agua necesaria para que mantenga el CH requerido (59.7 mL). Se hicieron pruebas con el autoclave para evaluar la cantidad de agua evaporada durante la esterilización (4 mL) y se añadió esta cantidad a la cantidad de agua calculada previamente dando un resultado global de agua a añadir de 63.7 mL. Luego fueron adjuntados los bloques alimentadores y se procedió a la esterilización (121 °C / 30+15 minutos). Los bloques alimentadores utilizados fueron de Pino (*Pinus* sp.) y Aile (*Alnus* sp.) para el hongo de pudrición marrón y blanca respectivamente.

Una vez esterilizados los frascos con el suelo y el bloque alimentador, se dejaron enfriar un día, luego se colocó un cuadrado de micelio de aproximadamente 4 mm de los hongos evaluados. Posteriormente estos frascos se cerraron a ¾ de la tapa para facilitar el ingreso de oxígeno y así el desarrollo de los hongos. Una vez que estos hongos cubrieron totalmente el bloque alimentador (15 - 20 días) se depositaron los CPM previamente esterilizados (121 °C / 20 minutos), cerrando la tapa en 3/4. Luego fue incubado durante un tiempo de 16 semanas a 25 °C (Figura 9).

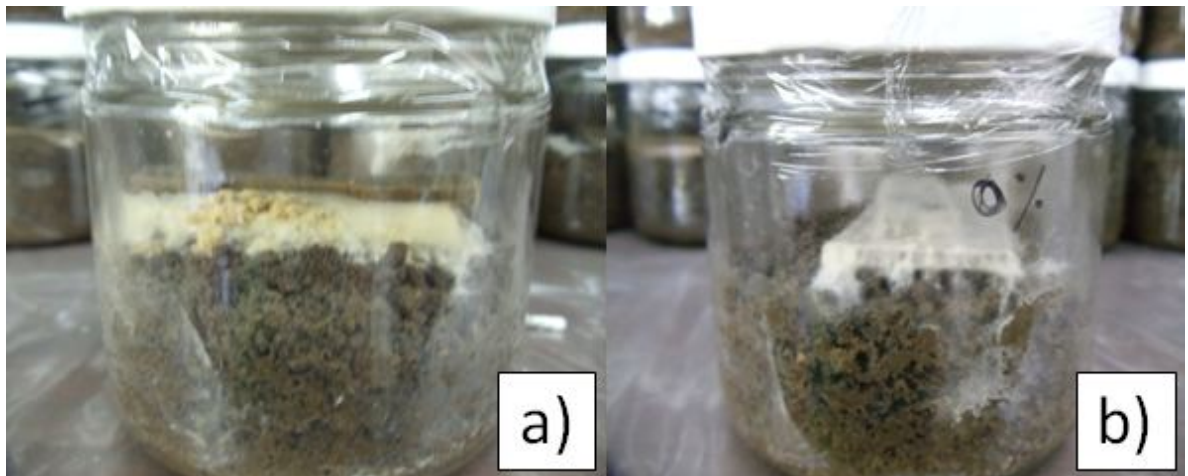


Figura 9. Especímenes de CPM expuestos en bloque suelo a *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*.

Finalizado el periodo de evaluación, se eliminó cuidadosamente el micelio del hongo desarrollado sobre el CPM para poder pesar y evaluar adecuadamente la pérdida de peso de dichos materiales. Se obtuvieron los pesos húmedos directos. Se secó el material por un día a 104 °C y se calculó el peso seco para calcular las pérdidas de peso directas ocasionadas por el hongo.

Las variables de respuesta fueron la pérdida de peso, el contenido de humedad y los valores de las propiedades físicas y mecánicas; las cuales fueron previamente descritas en el método de agar.

Se utilizaron 256 especímenes los cuales fueron expuestos a los dos hongos de ensayo, (pudrición blanca y pudrición marrón). Adicionalmente se ensayaron 128 especímenes de control; que no fueron sometidos a ataque de hongos para posteriormente comparar ambos grupos en función de sus propiedades físicas y mecánicas.

Equipos y procedimientos similares a los presentados para evaluar el biodeterioro en agar se emplearon para evaluar la claridad, los cambios químicos en la superficie y tomar microfotografías.



## 6.2.3 Ensayos de intemperismo

### 6.2.3.1 Tamaño de especímenes y tiempo de ensayo

El tiempo de este ensayo fue de 6 meses, desde mediados de Mayo hasta Noviembre de 2011. Las variables meteorológicas, fueron obtenidas de la estación "La Mojonera" ubicada a 5 km. aproximadamente del lugar donde fueron expuestos los especímenes de CPM a intemperismo. Las variables obtenidas fueron precipitación, humedad relativa y temperaturas máximas, mínimas y medias.

Los tamaños de los especímenes son indicados en la Tabla 18.

Tabla 18. Dimensiones de los especímenes de CPM en ensayos de intemperismo.

Ensayo	Dimensiones [mm <sup>3</sup> ]
Flexión	50 x 13 x 2.55
Impacto	80 x 40 x 2.55
Tensión	79 x 3.3 x 2.55

### 6.2.3.2 Materiales y métodos para medir el intemperismo

#### 6.2.3.2.1 Materiales y equipos

Se utilizaron 44 especímenes por concentración de BZ en los CPM dando un total de 176 especímenes para las 4 concentraciones de 0, 1, 3 y 5%. La distribución para las propiedades mecánicas se indica en la Tabla 19.

Tabla 19. Distribución de especímenes por concentración de BZ en ensayos de intemperismo.

Ensayos mecánicos	Número de especímenes
Flexión	8
Impacto	28
Tensión	8
Total	44

Se requirió una mesa de madera para la exposición de especímenes con superficie de malla para el libre paso de aire, agua y polvo.

#### 6.2.3.2.2 Metodología

Se sometieron 176 especímenes a intemperismo por un tiempo de 24 semanas. Se colocaron sobre una mesa horizontal, construida con madera y malla en donde se situaron los CPM, cosidos sobre la misma con ayuda de hilo de pescar para evitar que se desplacen por el viento. Se expusieron las muestras a los rayos solares y a la lluvia, de forma que fueron afectados directamente en un plano horizontal (Figura 10).



Figura 10. Especímenes de CPM expuestos a intemperismo natural en las instalaciones del Departamento de Madera, Celulosa y Papel.

Se tomaron microfotografías con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca HITACHI TM-1000, de la superficie de los compuestos antes y después de ser sometidos a intemperismo para poder evaluar los cambios físicos. Luego de la exposición fueron sometidos a pruebas mecánicas.

#### 6.2.3.2.3 Variables de respuesta

Propiedades mecánicas: Se realizaron ensayos de las propiedades mecánicas según las mismas normas y especímenes de CPM descritas en durabilidad natural.

Colorimetría: El cambio de claridad se evaluó cada dos semanas, en el equipo Elrepho Xlav 3000 series – Datacolor Internacional de 34 mm de apertura de disco, esta apertura indica el área cubierta de la superficie del compuesto evaluado. Se tomaron 6 lecturas por cada una de las 4 concentraciones de BZ siendo un total de 24 lecturas cada dos semanas. Se evaluó la cara expuesta directamente a la intemperie para medir la alteración en la claridad inicial (TAPPI, 2002) al final del proceso en la superficie de los CPM.

Grupos funcionales: Se utilizó un equipo infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR) o espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum GX el cual arrojaba un espectro que indica los grupos funcionales presentes. El tamaño de los CPM evaluados fueron de 80 x 40 x 2.55 mm<sup>3</sup>. Se utilizó el aditamento de ATR con cristal de diamante.

Se obtuvo cada espectro con 16 barridos con el fin de disminuir el ruido. Se generaron dos espectros por cada concentración para contrastarlos y evitar el error en la toma de muestra. Asimismo se obtuvo una muestra cero o muestra patrón que es el espectro del medio ambiente, el cual está saturado de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Esta muestra sirve para eliminar o restar los valores del medio a los espectros de las muestras analizadas.

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1 Caracterización físico-mecánica inicial del CPM

#### 7.1.1 Claridad inicial

La claridad inicial (factor de reflexión) de los CPM elaborados fue de 7.7, 8.8, 9.6 y 10.3 para las 4 concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de BZ evaluadas. Estos resultados demostraron una diferencia estadística significativa de la claridad inicial entre las cuatro concentraciones de BZ ( $P < 0.05$ , ver anexo 11.1).

La mayor claridad de los CPM con mayor concentración de BZ podría ser atribuida al color del polvo del BZ el cual es un blanco intenso. En la Figura 11 se presenta la claridad inicial de los especímenes de CPM.

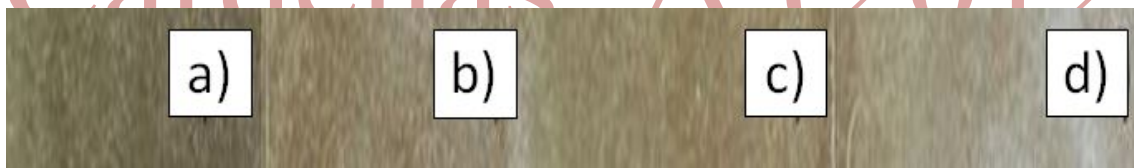


Figura 11. Claridad inicial de los CPM donde 0, 1, 3 y 5% de BZ corresponden a a, b, c y d respectivamente.

#### 7.1.2 Análisis morfológico de la superficie inicial por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 12, se observan las micrografías de los CPM elaborados con concentraciones de 0, 1, 3 y 5% antes de exponerlos a tratamientos de intemperismo o biodeterioro.

Se observa que no existe una diferencia en la superficie de los CPM, apareciendo en todos los casos lisa y sin mayores agrietamientos, resultados similares a Fabiyi *et al.* (2011), el cual no encontró mayores diferencias en muestras de CPM iniciales. La única diferencia

relevante es la ligera aparición de microcristales en los CPM elaborados con 5%, los cuales podrían ser atribuidos al borato de zinc. Esto es debido a que en dichos CPM, el agente preservante se encuentra en mayores concentraciones.

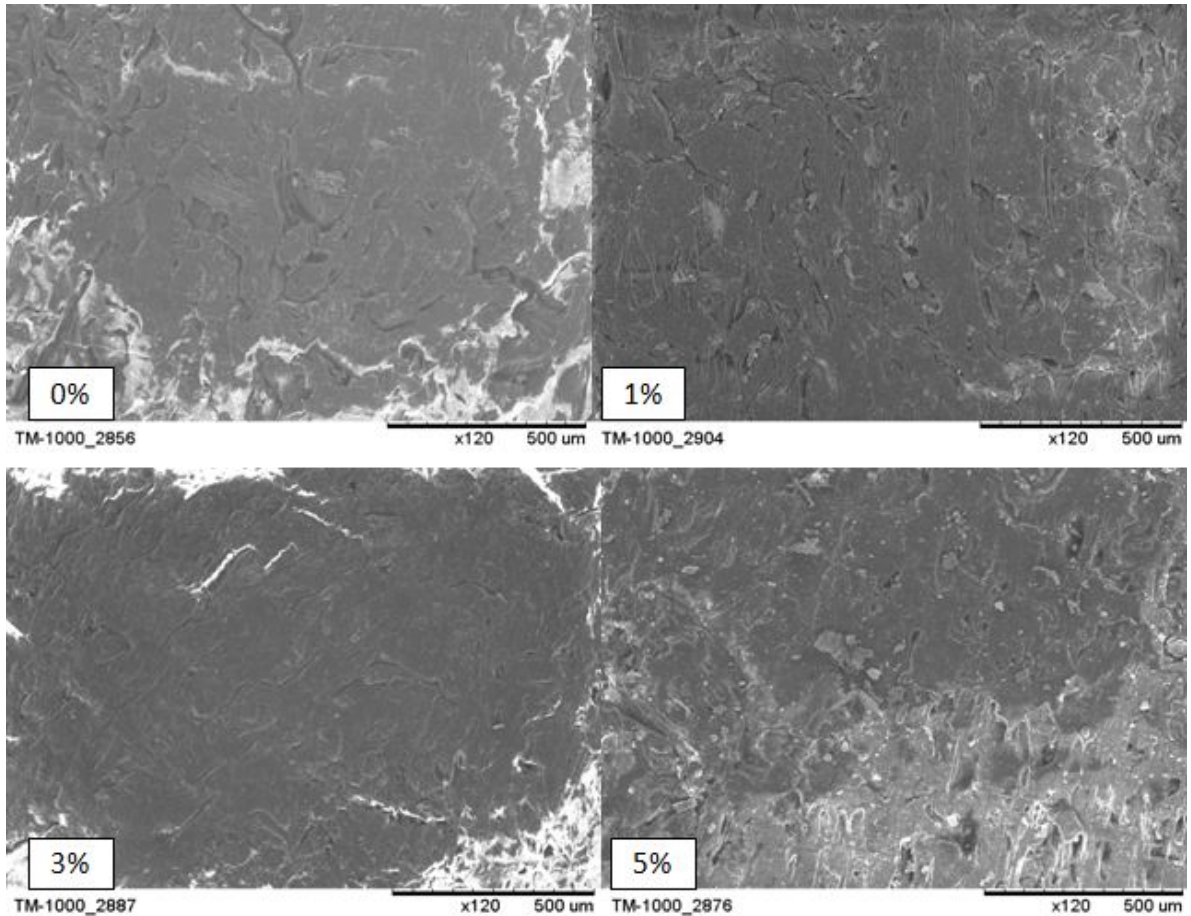


Figura 12. Micrografías de los CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ, sin exposición a ningún tratamiento.

### 7.1.3 Contenido de humedad y densidad

El contenido de humedad inicial de los CPM, elaborados con las cuatro diferentes concentraciones de agente preservante, fue entre 0.27 y 0.31% tomando en consideración solo la proporción de partículas de madera. Este contenido de humedad esta dentro del rango de aceptabilidad de 2%, que es el máximo para evitar problemas en la formación de

los CPM por inyección y extrusión. Además, durante el proceso de extrusión se llega a temperaturas de 190 °C, mientras que en el inicio de la inyección los pellets fueron colocados en hornos con temperaturas mayores a 100 °C.

Con el propósito de conocer el nivel de humectación máximo, especímenes de CPM fueron sumergidos en agua por un tiempo de 162 días alcanzando niveles de humedad de 20, 20, 18 y 16% para concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de BZ respectivamente (Figura 13), coincidiendo con Manning y Ascherl (2007) los cuales indican que el BZ podría inhibir la absorción de humedad.

El contenido de humedad es factor fundamental para el inicio del biodeterioro en los CPM, una vez alcanzados niveles de humedad suficientes para el desarrollo del hongo el ataque podría iniciarse (Mankowski y Morrell 2000; Ibach y Clemons 2002; Pendleton *et al.*, 2002). Especímenes similares, elaborados con partículas de madera de conífera y PP en una proporción de 50/50 y que además contenían MAPP, fueron expuestos a temperatura ambiente y a humedades relativas de 60 y 90%, alcanzando contenidos de humedad de equilibrio de 1.4 y 2.1% (Bladzky y Faruk, 2003), lo que demuestra la gran dificultad de los CPM para adquirir humedad.

La densidad del CPM fue entre 1.06 y 1.11 g/cm<sup>3</sup> para los especímenes elaborados con las cuatro diferentes concentraciones de agente preservante. Este valor es mayor que la densidad del PP puro que fue de 0.9 g/cm<sup>3</sup>. Esto se explica porque en el proceso de inyección, las partículas de madera se concentran por compresión, al punto que alcanzan en su totalidad la densidad de las paredes celulares eliminando el lumen, siendo esta densidad de las paredes celulares (aproximadamente 1.5 g/cm<sup>3</sup>) mayor que el PP puro. Esto explica que a mayor concentración de partículas mayor densidad del CPM, como indica Stark (1997).

Se observa que los mayores valores de absorción de humedad corresponden a los especímenes que contienen menos cantidad de borato de zinc, siendo los casos de 0 y 1% los menores y los de 3 y 5% los mayores. Al respecto, Manning y Ascherl (2007)

reportaron comportamientos similares en especímenes de CPM expuestos a intemperismo hasta por periodos de 2.5 años. Se observa que a los 107 días en promedio se alcanzan los contenidos de humedad finales.

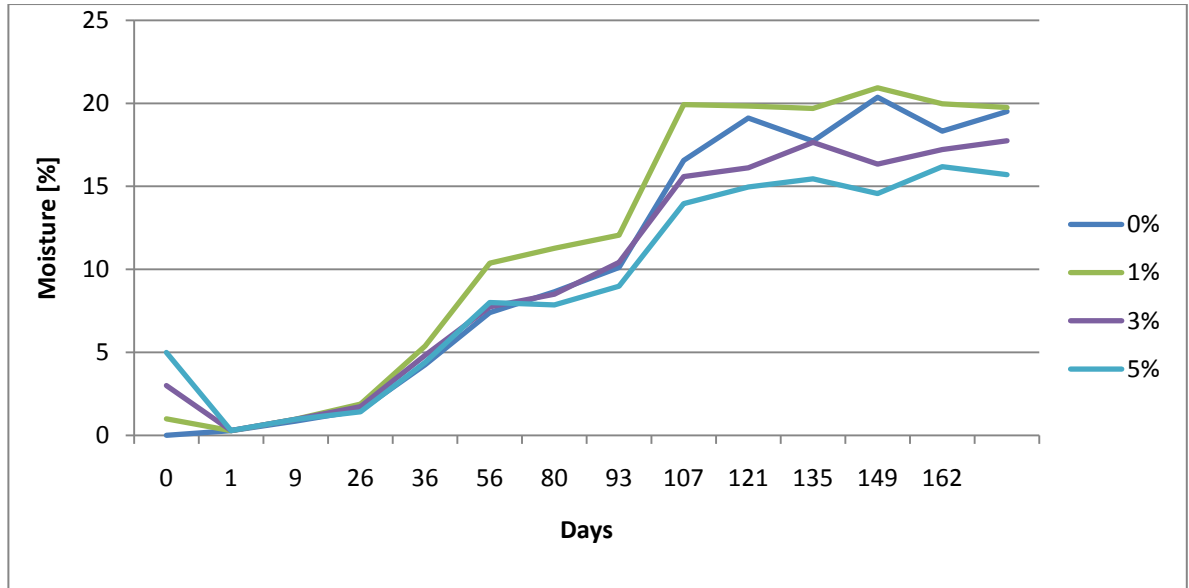


Figura 13. Evolución del contenido de humedad en CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ sumergidos en agua.

#### 7.1.4 Absorción de humedad

La absorción se utiliza como un valor indicativo en CPM para evaluar la capacidad del mismo de no aumentar su espesor cuando es expuesto a agua. Esta capacidad es requerida sobre todo en CPM que van a ser utilizados en exteriores o al aire libre. Es usual medir solo el aumento en espesor en CPM, debido a que la longitud y anchura no experimentan cambios significativos. Se sabe que a mayores contenidos de partículas de madera la absorción es mayor debido a la naturaleza hidrofílica de las partículas de madera (Verhey *et al.*, 2003; Bladzky y Faruk; 2003).

Respecto a la evaluación del aumento del espesor de los CPM (Figura 14), estos alcanzaron incrementos cercanos a 10% comparados con su dimensión inicial, luego de una exposición de 162 días.

El mayor hinchamiento del espesor se dio en el primer mes de tratamiento, llegando a 8%. Entre los factores que afectan la absorción de agua están; tamaño de partícula debido a que cuanto mayor sea el tamaño de esta es más difícil su recubrimiento por el polímero, composición madera/polímero debido a que cuanto mayor sea la madera, la absorción es mayor por el carácter higroscópico de la misma, y la presencia de otros aditivos, siendo la influencia del borato de zinc como agente preservante el objetivo de la presente investigación.

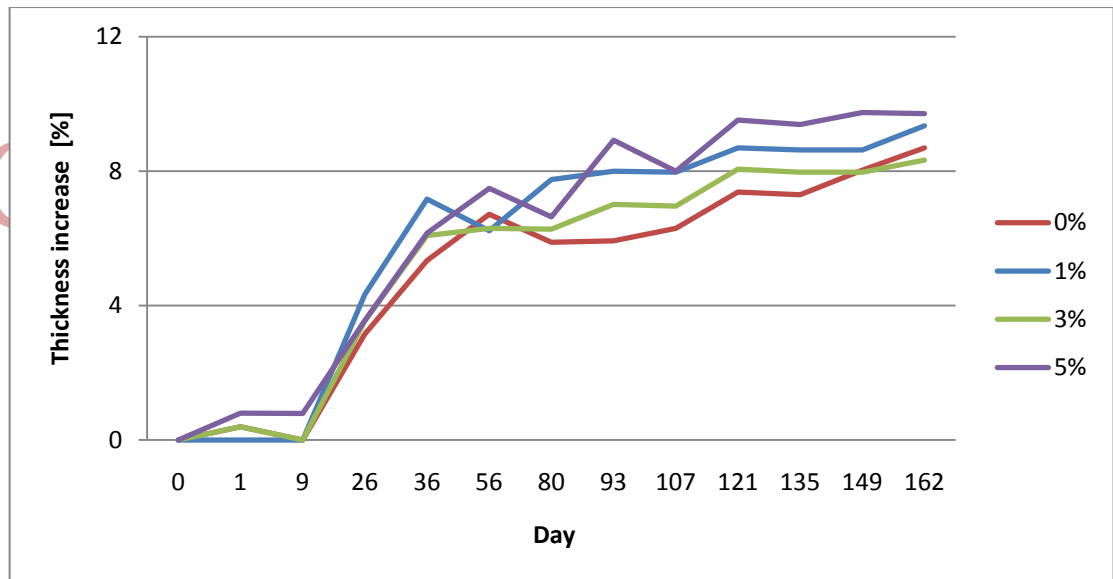


Figura 14. Hinchamiento del espesor de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ, durante 162 días sumergidos en agua.

Al respecto, se observa que no existe una diferencia entre el hinchamiento del espesor de los especímenes elaborados con diferentes concentraciones de agente preservante, esto pudo deberse a que los especímenes no contenían suficiente borato de zinc para expresar un



efecto. Lo anterior, puede indicar que son necesarios porcentajes mayores a 5% de BZ para provocar cambios significativos en el hinchamiento del espesor en CPM.

En los CPM, el aumento del espesor obedece a la creación de microgrietas en el PP, el cual envuelve a las partículas de madera, por consiguiente estas partículas poco a poco van absorbiendo agua hasta debilitar totalmente la interfase que une la parte hidrofóbica del polímero y la parte hidrofílica de las partículas de madera, es así que se va fracturando el PP que las envuelve, permitiendo el paso de la humedad hacia las partículas de madera (Mankowski y Morrell, 2000). Se observa que el hinchamiento en los CPM evaluados, se estabiliza a los 130 días aproximadamente, lo que podría indicar que luego de este tiempo las partículas de madera contenidas en el CPM ya alcanzaron el contenido de humedad máximo, lo cual podría estar relacionado al punto de saturación de las fibras de dichas partículas.

Se conoce que a mayor cantidad de partículas de madera, los CPM absorben humedad más rápido. Verhey *et al.* (2003) reportaron valores de 4% de absorción en intemperismo natural en especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP. Estos especímenes alcanzaban valores de más de 15% cuando la proporción de madera era de 70%, lo cual coincide con la tendencia en los valores obtenidos de la presente investigación. Esta fue de 10% para CPM elaborados con 50% en proporción de partículas de madera.

Existen diferentes tratamientos para reducir esta absorción de humedad, Segerholm *et al.* (2007) e Ibach *et al.* (2007) realizaron tratamientos de acetilación de la fibra antes de la elaboración del CPM, lo cual redujo la capacidad de absorción de agua, y en consecuencia el hinchamiento. Cauldfield *et al.* (2005), indicaron que en especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de álamo y PP, la absorción de humedad se puede prolongar por más de 200 días cuando son expuestos a un 90% de humedad relativa del aire.

En especímenes similares a la presente investigación, sumergidos totalmente en agua, el valor del peso adquirido llega a 5.1% en 200 días. Si uno de estos es expuesto a ciclos alternos de 30 y 90% de humedad relativa del aire de una duración de 60 días cada uno, luego de 8 ciclos (480 días) alcanza un aumento del peso de 2.6%.

### 7.1.5 Resistencia a flexión

En la Figura 15 se presenta el módulo de elasticidad en flexión estática. Se reportaron valores en promedio de 992 MPa para la totalidad de especímenes de CPM elaborados con 4 diferentes concentraciones de agente preservante.

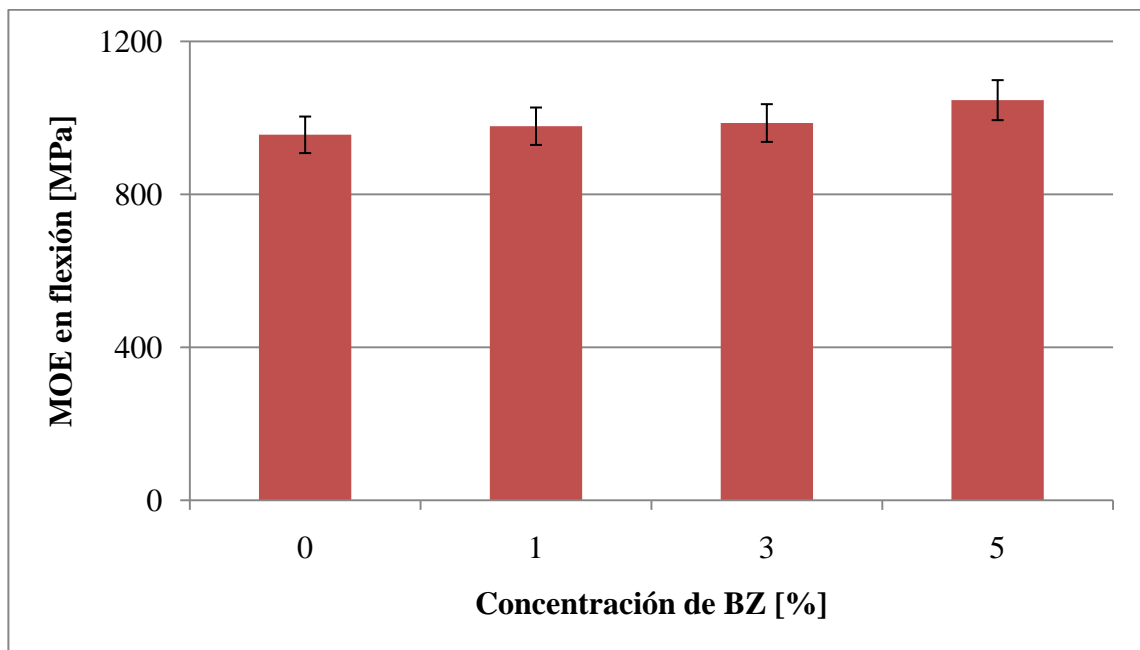


Figura 15. Módulo de elasticidad en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.

Se comprobó una diferencia estadística significativa entre los especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ ( $P < 0.05$ , ver anexo 11.2).

Específicamente entre el MOE del CPM con 0% de BZ y el de las concentraciones de 3 y 5%.

Se podría decir que la concentración de BZ no afectó el desempeño de los especímenes de CPM en el módulo de elasticidad a flexión inicial.

La cantidad y tamaño de partículas de madera en proporción son factores muy importantes en el desempeño en MOE en CPM. En los especímenes evaluados la proporción de partículas de madera fue de 50%, mientras que el tamaño de malla fue de 60. Resultaron valores en promedio de 992 MPa. Al respecto, Solis y Lisperguer (2002) realizaron ensayos en CPM que contenían de 10 a 20% de madera y malla 60 y 100 obteniendo resultados entre 624 y 779 MPa evidenciando que a mayor cantidad de partículas de madera en proporción de un CPM la propiedad de MOE en flexión estática aumenta. Estos resultados son inferiores a los encontrados, por la menor cantidad de partículas utilizadas.

Otro factor importante en el desempeño del MOE en CPM es la eficiencia en el acoplamiento entre la madera y el polímero. Para esto se requiere un buen índice de fluidez del mismo, esto permitirá un adecuado proceso de inyección y un mejor desempeño en propiedades mecánicas. El índice de fluidez del polímero utilizado en la presente investigación fue de 4g/10min. Un CPM similar fue utilizado por Stark (1997), el cual tenía un índice de fluidez de 36.5g/10min, obteniendo resultados de 3.7 GPa de MOE en flexión estática, resultado superior al encontrado.

La resistencia inicial máxima en flexión arrojó valores de 38, 33, 32, y 38 MPa para especímenes de CPM elaborados con 0, 1, 3 y 5% de agente preservante respectivamente (Figura 16).

Los resultados obtenidos en la presente investigación son diferentes estadísticamente, pero no numéricamente ( $P < 0.05$ , ver anexo 11.2).

Se podría concluir que la concentración de agente preservante no afectó la resistencia inicial máxima en flexión en CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP.

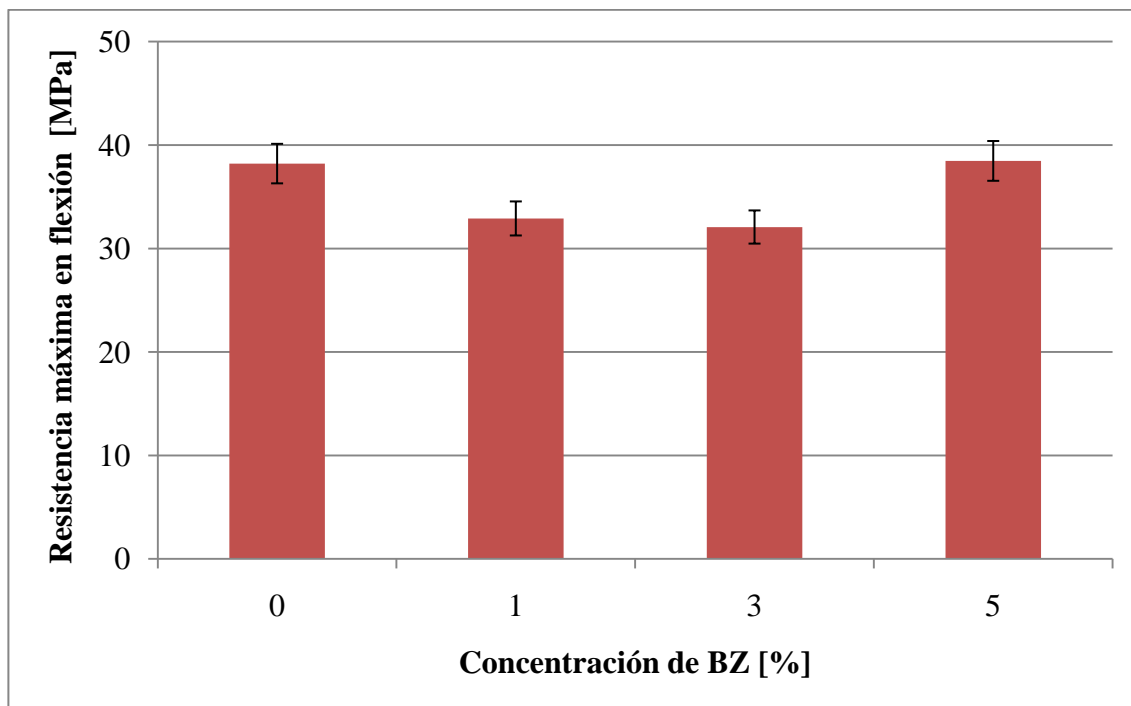


Figura 16. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.

Al igual que en el MOE en flexión, en el caso de la resistencia máxima la cantidad y tamaño de partícula son decisivos para el desempeño del CPM. Stark (1997), realizó pruebas en especímenes de CPM elaborados con 50% de partículas de madera de *Pinus ponderosa* y *Pinus taeda* obteniendo resultados de 42 y 37 MPa respectivamente. Estos resultados son similares a los encontrados, que fueron de 35 MPa en promedio, probablemente debido a que se utilizaron iguales proporciones de partículas de madera.

Verhey *et al.* (2003) reportaron resultados en CPM elaborados con partículas de madera y PP 50/50 de 16 MPa, los cuales son inferiores a los encontrados en la presente investigación y cuya diferencia radica en el tamaño de malla utilizada que fue de 20, confirmando que a mayor tamaño de partícula, los valores de las propiedades mecánicas disminuyen debido a la dificultad de lograr una buena interfase entre la fibra y la matriz polimérica.

Asimismo, los autores ensayaron la resistencia máxima en flexión en los mismos CPM elaborados con partículas de madera y PP, añadiendo además BZ en concentraciones de 0, 1, y 3 % . No encontraron diferencias significativas en los resultados de resistencia máxima a la flexión, resultado similar el encontrado en la presente investigación. Esto confirmaría que el BZ no tiene influencia en el desempeño inicial en dicha propiedad.

### 7.1.6 Resistencia a impacto

La resistencia al impacto de los CPM elaborados fue 677, 682, 670, y 660 J/m para las concentraciones de 0, 1, 3 y 5 % de BZ, no mostrando una diferencia significativa. Estos resultados demuestran que la concentración de agente preservante no influye significativamente en la resistencia al impacto (Figura 17).

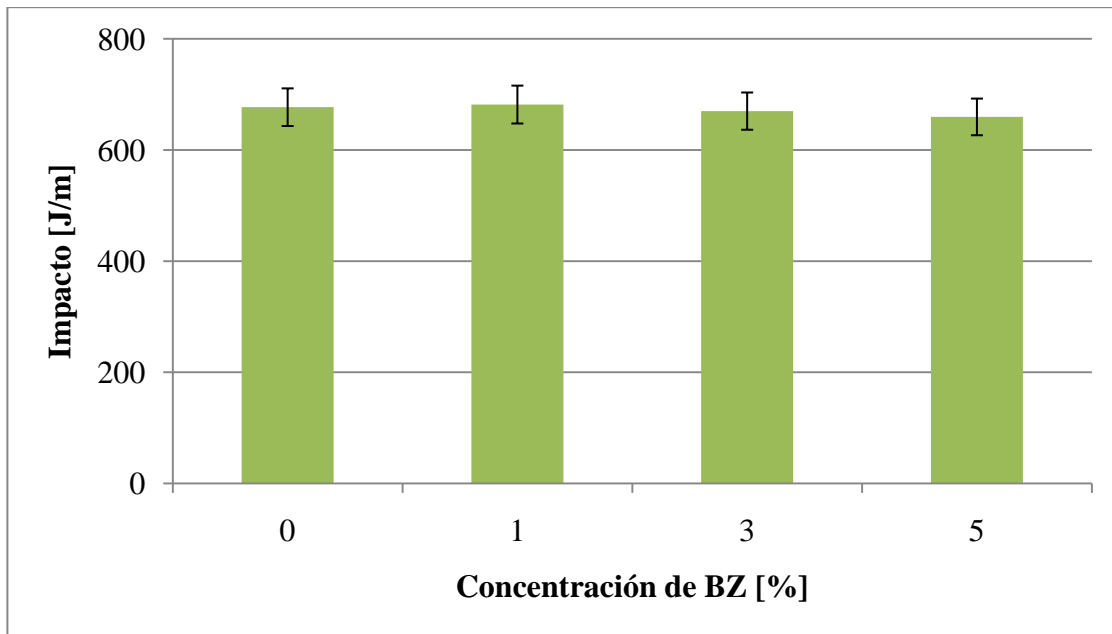


Figura 17. Resistencia inicial al impacto de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.

La resistencia al impacto es sumamente susceptible a la humedad, además se sabe que los CPM elaborados con coníferas presentan mejores desempeños que los elaborados con latifoliadas. Se reportó también una disminución de este valor conforme aumenta la temperatura del CPM (Bledzky y Faruk, 2003).

Verhey *et al.* (2003) reportaron resultados de 0.9 kJ/m<sup>2</sup> en especímenes con similares contenidos de madera a la presente investigación, con la diferencia que utilizaron partículas de malla 20.

### 7.1.7 Resistencia a tensión

En la Figura 18 se presentan los valores obtenidos de los especímenes de módulo de elasticidad inicial en tensión de CPM elaborados con 4 diferentes concentraciones de agente preservante, siendo el promedio de 1600 MPa. Estos valores no presentaron diferencia estadística significativa ( $P > 0.05$ , ver anexo 11.2). Se podría concluir que la concentración de agente preservante no afectó el módulo de elasticidad en tensión en CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP.

El tamaño y la cantidad de partículas de madera son factores decisivos en el desempeño del módulo de elasticidad en tensión. Al respecto, Stark (1997) reportó ensayos con partículas de madera de malla 40 de *Pinus ponderosa* y *Pinus taeda*. Encontró que una mayor cantidad de partículas de madera, incrementa el valor de módulo de elasticidad en tensión. Esto se comprobó cuando realizó ensayos con 50% de partículas de madera encontrando valores de 4,3 y 4 GPa para *Pinus ponderosa* y *Pinus taeda* respectivamente. El módulo de elasticidad aumenta porque al incrementar las partículas de madera, estas confieren una mayor rigidez al CPM.

Además, Wolcott y Englund (1999) haciendo referencia a Meyer *et al.* (1991) reportaron valores de 2.85 MPa en especímenes de CPM elaborados con 50% de partículas de madera

y PP, este resultado fue inferior al obtenido en este trabajo, probablemente a que se utilizó un menor tamaño de partícula.

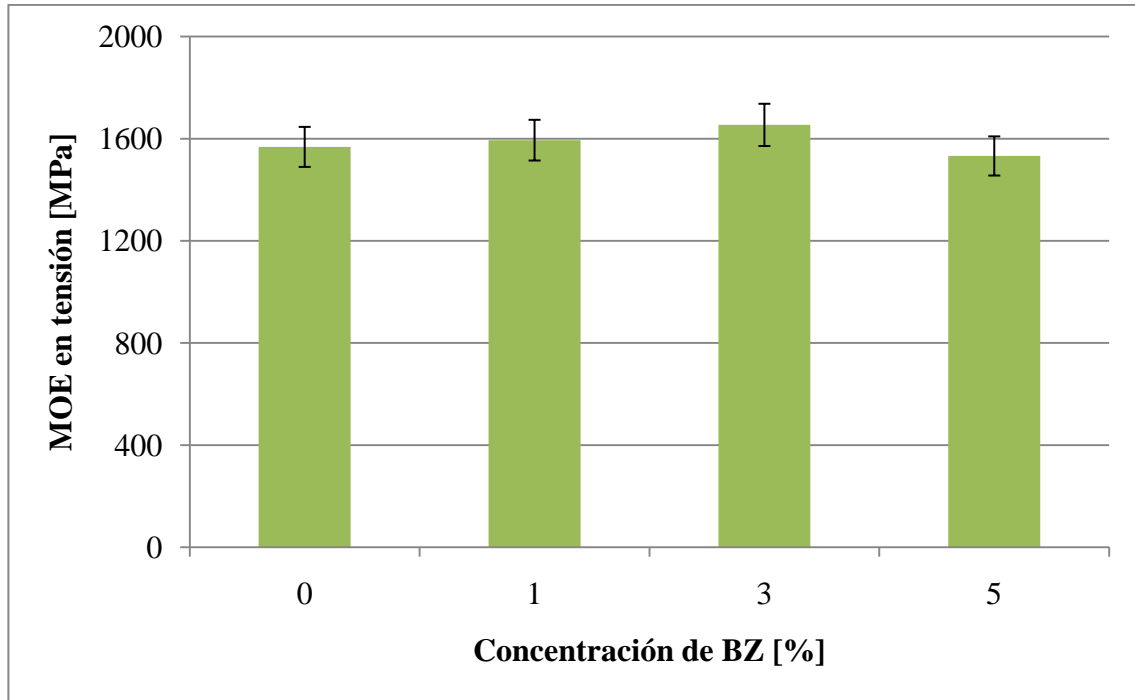


Figura 18. Módulo de elasticidad en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.

El acoplamiento entre las partes hidrofóbica (polímero) e hidrofílica (madera) es un factor importante para optimizar el desempeño en propiedades mecánicas de CPM. Es por eso que utilizó un 2% de MAPP (agente acoplante) en los CPM elaborados. Al respecto, Cauldfield *et al.* (2005) reportaron ensayos en CPM elaborados con partícula de madera de álamo y PP, con y sin agente acoplante (MAPP). Encontraron valores de 5,8 y 6,7 en el módulo de elasticidad en tensión en especímenes sin y con agente acoplante, confirmando la importancia del mismo.

En la Figura 19 se presentan los valores reportados de resistencia inicial máxima a la tensión de los especímenes de CPM elaborados con 4 diferentes concentraciones de agente preservante, los cuales son en promedio de 21 MPa. Estos valores no presentaron diferencia estadística significativa ( $P > 0.05$ , ver anexo 11.2).

Se podría concluir que la concentración de agente preservante no afectó el módulo inicial de elasticidad en tensión en CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP.

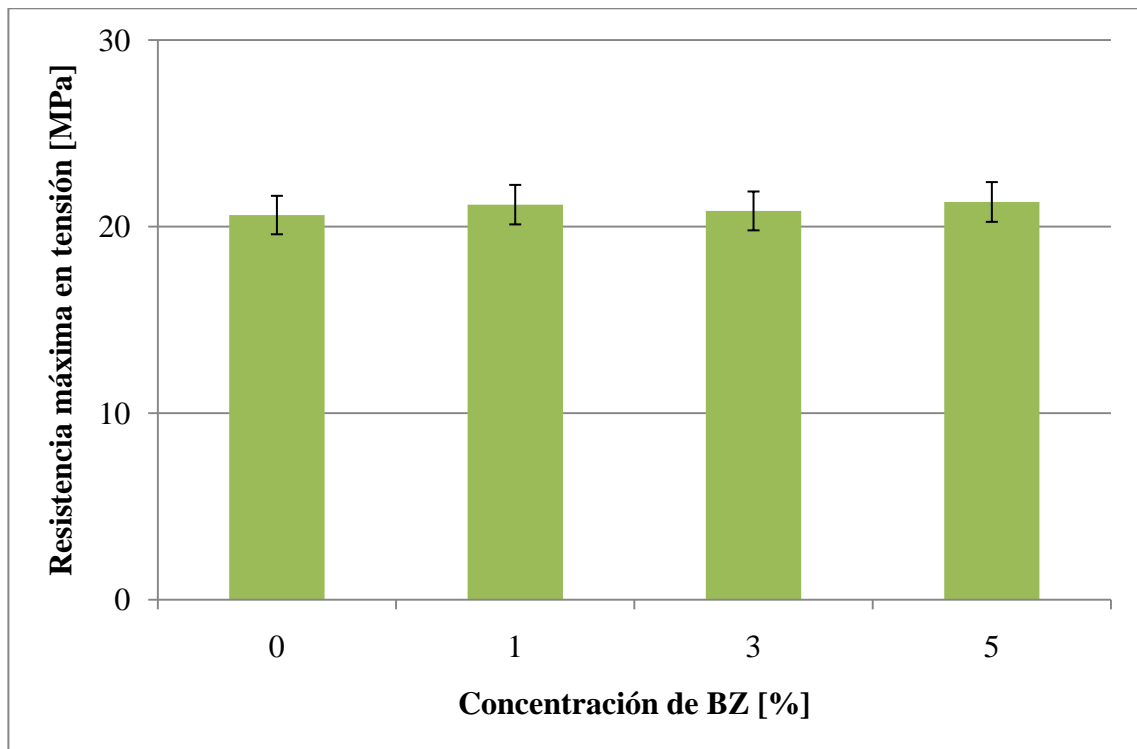


Figura 19. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ.

Resultados similares a la presente investigación fueron reportados por Stark (1997), la cual reportó valores de resistencia máxima a la tensión en CPM elaborados con partículas de madera de *Pinus ponderosa* y *Pinus taeda* y PP. Encontró que estos valores disminuyen cuando la concentración de madera supera la mitad de la composición del CPM, esta tendencia no se pudo comprobar debido a que sólo se utilizaron especímenes con 50% en



proporción de partículas de madera. En especímenes con reemplazos de 50% de partículas de madera de *Pinus ponderosa* y *Pinus taeda* se hallaron valores de 23 y 20 MPa. Otros valores similares fueron reportados por Wolcott y Englund (1999), refiriéndose a Meyer *et al.* (1991) y Cauldfield *et al.* (2005) reportaron valores similares de 26.6 y 28 MPa para especímenes de CPM elaborados con 50% de partículas de madera y PP respectivamente. Cauldfield *et al.* (2005), reportaron el incremento a 53 MPa cuando adicionó agente acoplante (MAPP), demostrando la importancia del agente acoplante en el desempeño a la resistencia máxima en tensión.

Gacitua y Wolcott (2007) también reportaron valores similares de 24, 24 y 23 MPa en especímenes de CPM con PEAD elaborados con partículas de madera de *Pinus contorta*, *Abies grandis* y *Pseudotsuga menziesii*, respectivamente.

## 7.2 Ensayo de biodeterioro

Cárdenas, A (2012)

### 7.2.1 Método agar

#### 7.2.1.1 Pérdida de peso

En la Figura 20 se observa que la única pérdida de peso significativa (3.1%) se dio en los especímenes de CPM elaborados sin agente preservante (0% BZ) y expuestos al hongo de pudrición marrón *G. trabeum*. Este resultado podría confirmar la baja eficiencia de *T. versicolor* en la degradación de coníferas. Se observa que a partir de 1% de concentración de BZ no existe una degradación significativa, resultado que coincide con Pendleton *et al.* (2002), los cuales no encontraron degradación en especímenes elaborados con concentraciones superiores a 2% del mismo agente preservante utilizado en la presente investigación.

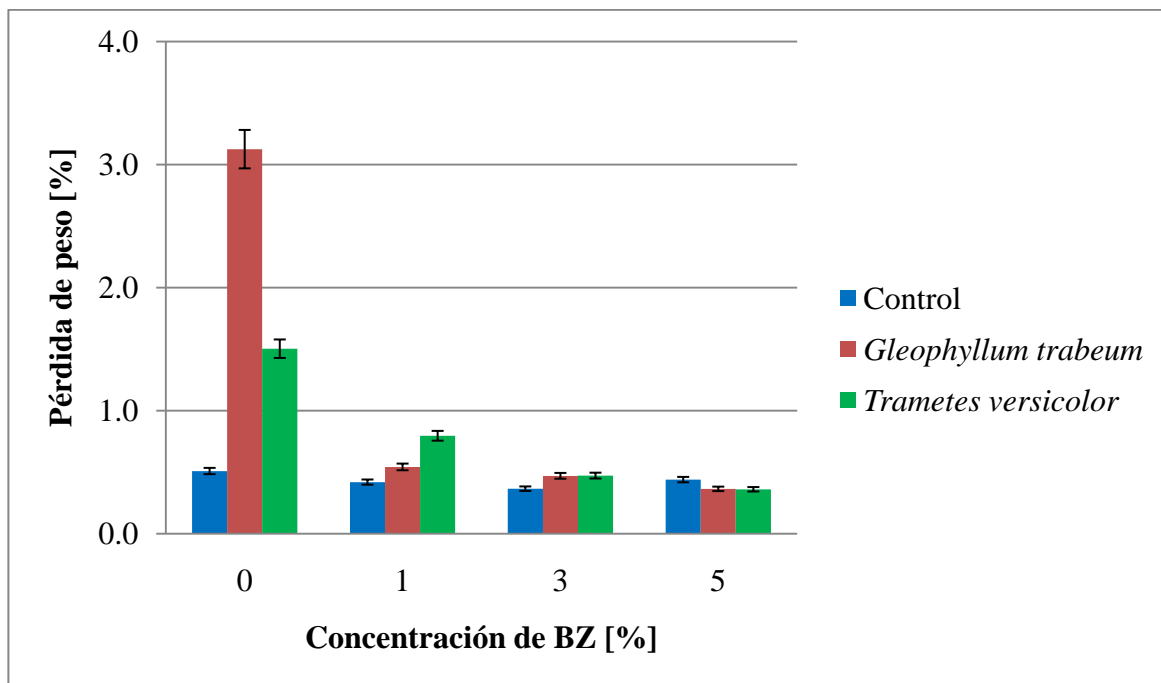


Figura 20. Pérdida de peso por tratamiento en agar luego de exposición de 16 semanas a los hongos *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*.

Cárdenas, A (2012)

Asimismo, Lomeli *et al.* (2009) realizaron ensayos en CPM similares, expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor*, obteniendo pérdidas de peso de 1.6 y 2% respectivamente (las cuales se consideran nulas). Estos resultados son similares a los obtenidos por Pendleton *et al.* (2002), los cuales no encontraron mayores pérdidas de peso (>3%) en especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de malla 40 y PEAD en diferentes formulaciones. Ambas investigaciones corroboran los resultados encontrados en la presente investigación.

Estos resultados de pérdida de peso son considerablemente bajas cuando se comparan con partículas de madera solas expuestas por 7 semanas en condiciones ideales (26 °C y 85 % de humedad relativa) a *G. trabeum* (13 %) y *T. versicolor* (14 %), evidenciando la eficiencia del plástico en los CPM para evitar el biodeterioro (Lopez *et al.*, 2005).

Los especímenes de CPM elaborados con 0, 1, 3 y 5 % de BZ, expuestos al hongo de pudrición blanca *T. versicolor*, así como los controles no presentaron una disminución de peso importante.

En el caso de los controles, esta mínima pérdida de peso se dio por no estar expuestos a ninguno de los hongos correspondientes al ensayo. Estos resultados coinciden con Silva *et al.* (2006), los cuales reportaron pérdidas de peso de -0.3% en especímenes de control expuestos por 17 semanas. En el caso de los especímenes expuestos a *T. versicolor* es conocida su poca actividad en la degradación de coníferas.

La humedad es un factor muy importante para el desarrollo del hongo. En la presente investigación se encontraron valores de 18% en promedio en los especímenes expuestos a los diferentes hongos. Silva (2004) reportó pérdidas de peso de hasta 30% en especímenes similares expuestos a *T. versicolor*. Estos resultados son superiores a los obtenidos en la presente investigación, pudiendo deberse a la limitación en el crecimiento del hongo ocasionado por la baja humedad adquirida en la presente investigación. Asimismo, Silva *et al.* (2006), reportaron resultados de pérdida de peso por *G. trabeum* y *T. versicolor* de 25 y 16% respectivamente en especímenes elaborados con maple y expuestos en MEA al 1% por 17 semanas. Estos resultados fueron ampliamente superiores a los encontrados, debido probablemente a que alcanzaron contenidos de humedad muy favorables de 55 y 58% respectivamente.

La concentración del medio de cultivo podría influenciar en un buen desarrollo del hongo, y en consecuencia en el biodeterioro. Al respecto, Silva (2004), realizó ensayos con dos medios de cultivo diferentes como fueron agar de extracto de malta y agar de papa dextrosa, ambos en *G. trabeum* y *T. versicolor* en concentraciones de 0, 1, y 1.5%. Los máximos valores de pérdida de peso se dieron en especímenes expuestos a *G. trabeum*, cuando se uso MEA al 1.5 % (35.4 %), asimismo, para *T. versicolor* se dio en PDA al 1.5% (49.1 %), evidenciando un mejor desempeño de los hongos referidos en dichos medios. Estos valores también fueron superiores a la presente investigación probablemente debido a

que se utilizaron menores concentraciones de MEA y PDA para el crecimiento de los hongos referidos.

En la Figura 21 se puede observar el desarrollo de los hongos en las superficies de los CPM.

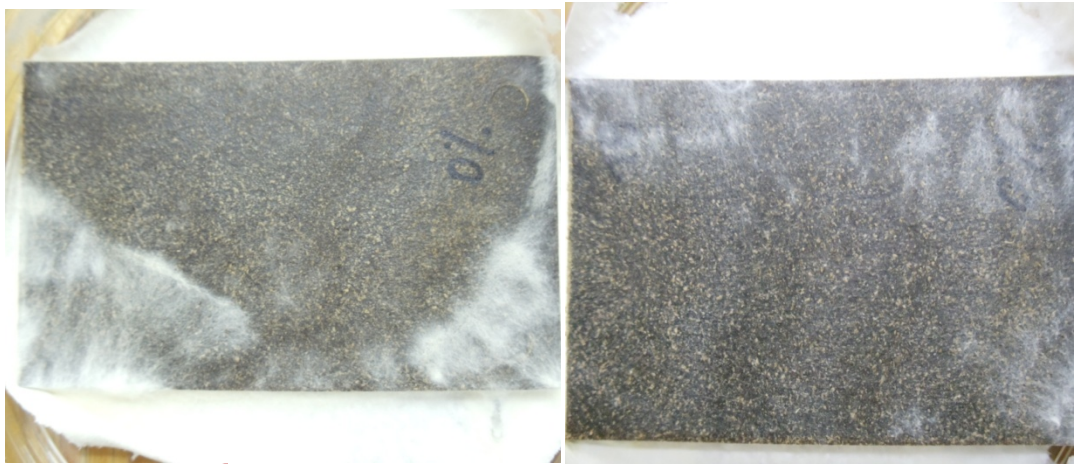


Figura 21. Especímenes de CPM expuestos a *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor* en bloque agar por 16 semanas.

#### 7.2.1.2 Evaluación del contenido de humedad final

El contenido de humedad se calculó partiendo de que los CPM elaborados están compuestos por 50/50 de proporción madera/PP, expresando en los resultados la humedad exclusiva del componente madera.

Los contenidos de humedad inicial de los especímenes de CPM expuestos a agar fueron de 13, 18, 15 y 15% para los elaborados con 0, 1, 3 y 5 % de agente preservante. Mientras que los CH finales, luego de 16 semanas de exposición a agar fueron de 18, 19, 18, 17 %.

Es importante señalar que el contenido de humedad ganado, en comparación con la madera sólida es significativamente menor. Esto es porque en el caso de los CPM, las fibras de madera están envueltas por un polímero, en este caso el PP, lo que impide la absorción de agua por su naturaleza hidrofóbica, además de dificultar el paso del agua entre partícula y partícula. Al respecto, Lomeli *et al.* (2009) indicaron que el contenido de humedad está relacionado directamente con el deterioro del CPM, dado que mayores pérdidas de peso están directamente relacionadas a mayores contenidos de humedad.

### 7.2.1.3 *Efecto del ensayo de biodeterioro en agar en las propiedades mecánicas de CPM*

#### 7.2.1.3.1 *Resistencia a flexión*

En la Figura 22 se presentan los resultados del módulo de elasticidad en flexión de los especímenes de CPM después de ser expuestos a dos diferentes tipos de hongos, y un control. Este se utilizó para diferenciar el efecto de la humedad del biodeterioro en el desempeño sobre la propiedad mecánica referida.

El MOE en flexión disminuyó luego de la exposición, esto se aprecia en los especímenes expuestos a hongos y en menor medida en los controles. Esto pudo deberse a que se vieron afectados no solo por el biodeterioro, sino también por la humedad adquirida.

Los valores no presentan diferencias estadísticas significativas entre las tendencias de las cuatro concentraciones de agente preservante, lo cual podría indicar que el BZ no tiene injerencia en el desempeño en flexión de los especímenes de CPM expuestos a los tratamientos señalados.

Los especímenes expuestos a *T. versicolor*, obtuvieron valores más altos que los expuestos a *G. trabeum*, lo cual coincide con las menores pérdidas de peso registradas luego de ser expuestas a los hongos mencionados.

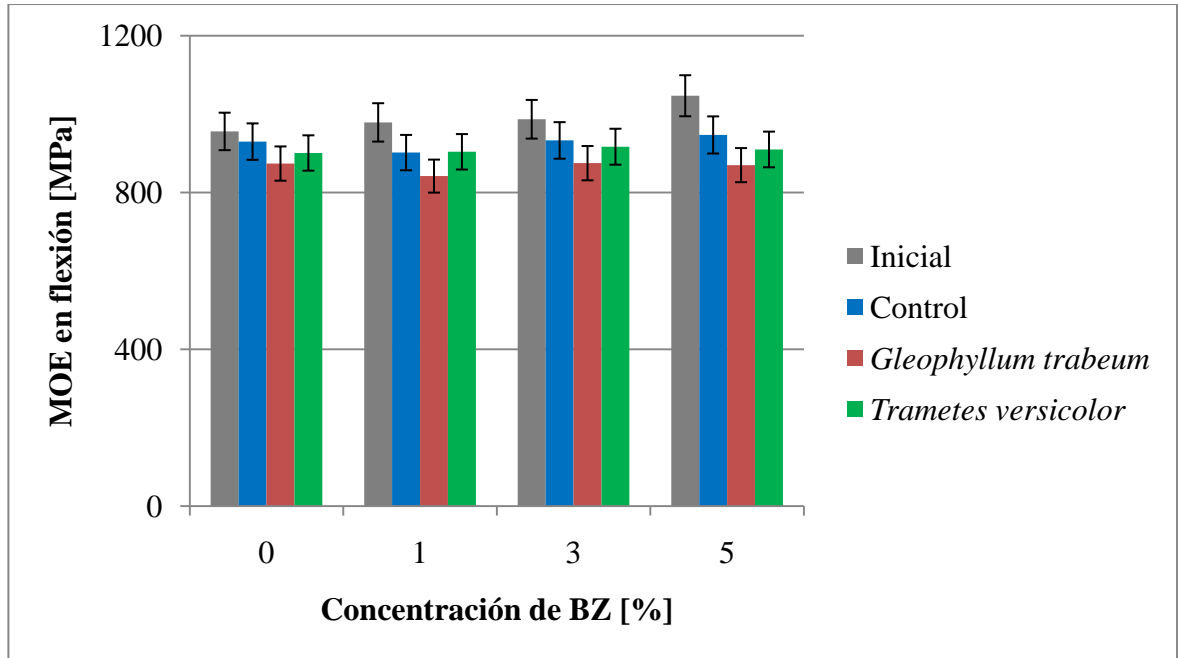


Figura 22. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas.

Respecto a los resultados de la resistencia máxima en flexión (Figura 23) para los especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ, se presentó una diferencia estadística en el valor de resistencia máxima a la flexión entre las concentraciones utilizadas ( $P < 0.05$ , ver anexo 11.4).

El valor promedio para los especímenes de CPM elaborados con las 4 concentraciones de BZ es de 38 MPa, valor similar al inicial, lo que hace suponer que no existió una degradación que influya en los especímenes de CPM en la propiedad de resistencia en flexión.

Silva (2004), realizó ensayos en CPM elaborados con proporción 60/40 en partículas de madera de pino y PEAD, con y sin borato de zinc al 1.25%. Se expusieron a los hongos de pudrición marrón *P. placenta* y *G. trabeum*. Reportó que el MOE y el MOR disminuyen sus valores en los especímenes expuestos a ambos hongos, de acuerdo al tiempo de exposición, lo cual estuvo muy relacionado con la pérdida de peso en dichos especímenes de CPM. Estos resultados coinciden parcialmente con los encontrados, debido a que el MOE encontrado fue menor. Sin embargo el MOR no presentó diferencias estadísticas significativas, probablemente debido a que la resistencia máxima es una propiedad mecánica menos sensible a la pérdida de peso.

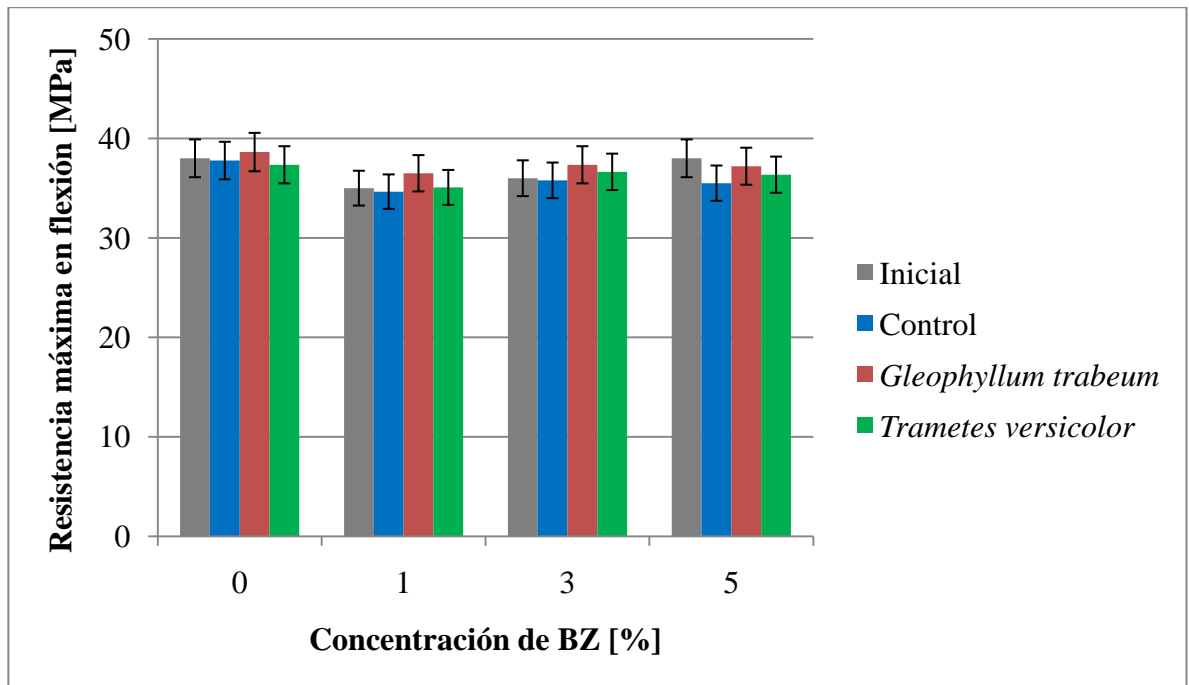


Figura 23. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas.

### 7.2.1.3.2 Resistencia a impacto

Los CPM que no fueron elaborados con BZ presentaron valores más bajos en comparación con los que si contenían el agente preservante (Figura 24). Esto posiblemente debido a que al no poseer BZ, se degradaron en mayor medida.

Se observa un buen comportamiento al impacto de los especímenes expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor* siendo mejor el último. El desempeño mejora conforme aumenta la concentración de BZ debido a que no existe una degradación significativa del hongo de pudrición blanca en el CPM.

Asimismo los CPM expuestos al hongo *T. versicolor* por 16 semanas presentaron valores más altos en promedio en todas las concentraciones (709 J/m) (con excepción de 3%) que *G. trabeum* (692 J/m) por lo que se podría deducir que el desarrollo del mismo es más inhibido por el BZ en el caso de los cultivos en base agar.

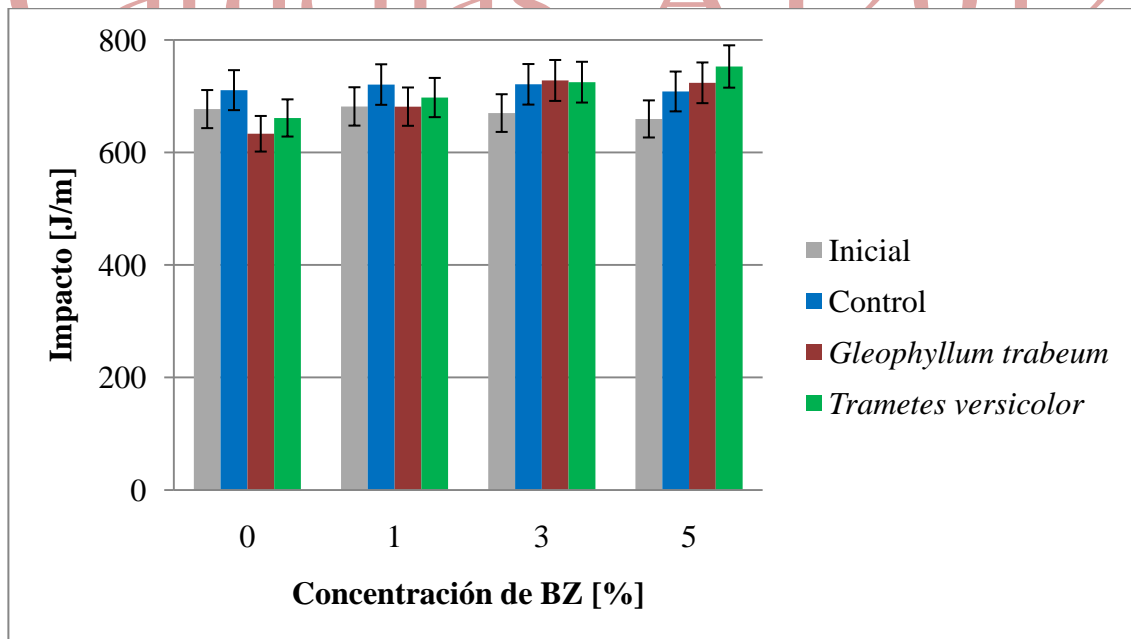


Figura 24. Efecto del borato de zinc en el impacto de CPM luego de exposición a hongos en agar por 16 semanas.



### 7.2.1.3.3 Resistencia a tensión

En la Figura 25 se presenta el desempeño de los CPM al módulo de elasticidad en tensión. El BZ no tuvo efecto en los especímenes evaluados debido a que no se observan cambios en la resistencia conforme varía la concentración del mismo, manteniéndose la misma tendencia.

En general, los controles y los especímenes de CPM expuestos a *T. versicolor* presentan valores más altos frente a los especímenes expuestos a *G. trabeum*. Estos valores podrían estar relacionados con la mayor pérdida de peso presentada en los especímenes expuestos a *G. trabeum* en el ensayo de bloque suelo.

Los valores presentados no presentan diferencia significativa con los valores iniciales de tensión ( $P > 0.05$ , ver anexo 11.4).

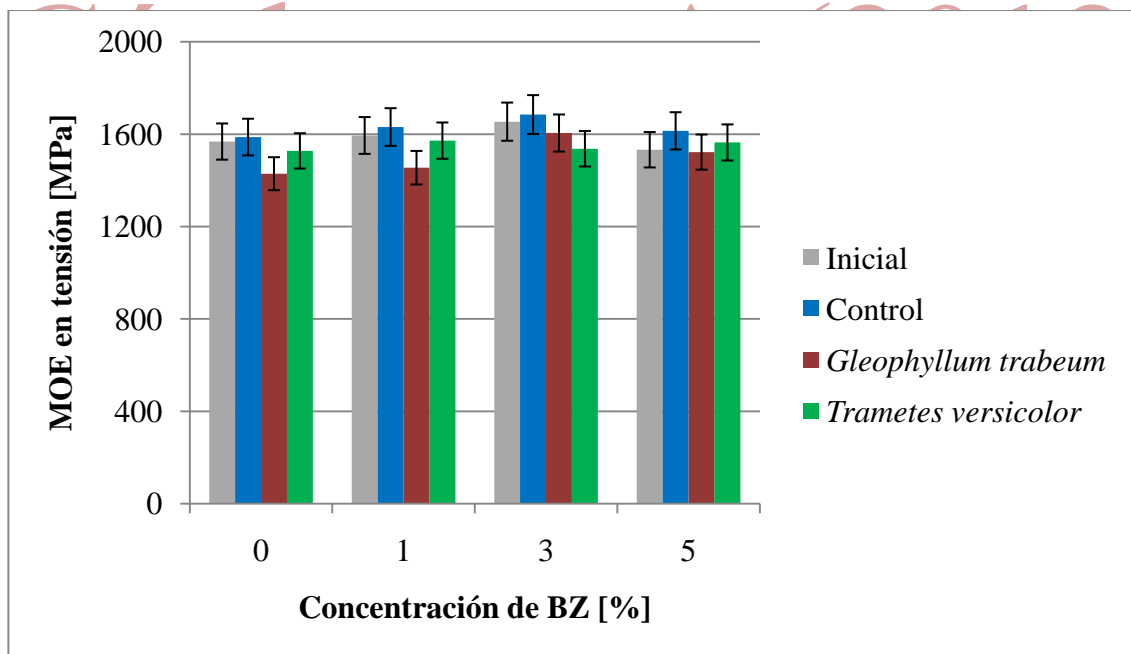


Figura 25. Resistencia en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a biodeterioro en agar por 16 semanas.

En la Figura 26 se presentan los valores de resistencia máxima a la tensión de los especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP.

En comparación con los valores iniciales, la resistencia máxima a la tensión se incrementó significativamente luego de que los CPM fueron expuestos a hongos.

Se observan los valores más altos cuando no se utilizó borato de zinc en la preparación de los especímenes. Estos valores, al no estar relacionados con las mayores pérdidas de peso podrían estar relacionados a un efecto negativo del BZ en el desempeño de los CPM en resistencia a la tensión. Se observa que los especímenes elaborados con BZ presentaron resultados similares.

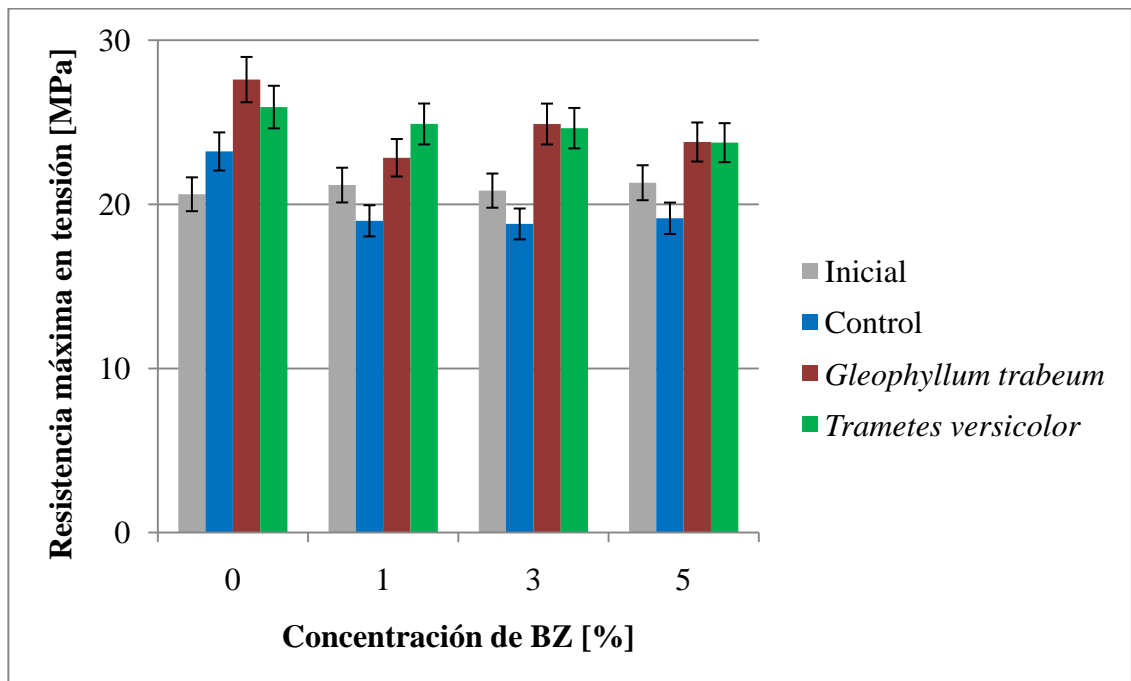


Figura 26. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser expuestos en agar por 16 semanas.

Los valores más bajos, en general, corresponden a los especímenes de control, lo que podría indicar que el contenido de humedad afecta más en el desempeño de los especímenes en resistencia máxima a la tensión que la exposición a hongos.

No se observa una diferencia significativa en la tendencia en el desempeño a la resistencia máxima a la tensión entre especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ (ver anexo 11.4).

## 7.2.2 Método bloque suelo

### 7.2.2.1 Pérdida de peso

En la Figura 27 se observa que la única pérdida de peso significativa se reportó en especímenes de CPM elaborados sin agente preservante y expuestos a *G. trabeum*, alcanzando pérdidas de peso de 3.6%. Estos resultados coinciden con Mankowski y Morrell (2000) y Pendleton *et al.* (2002) los cuales no encontraron pérdidas de peso significativas en CPM elaborados con partículas de madera de pino en proporciones similares a la presente investigación.

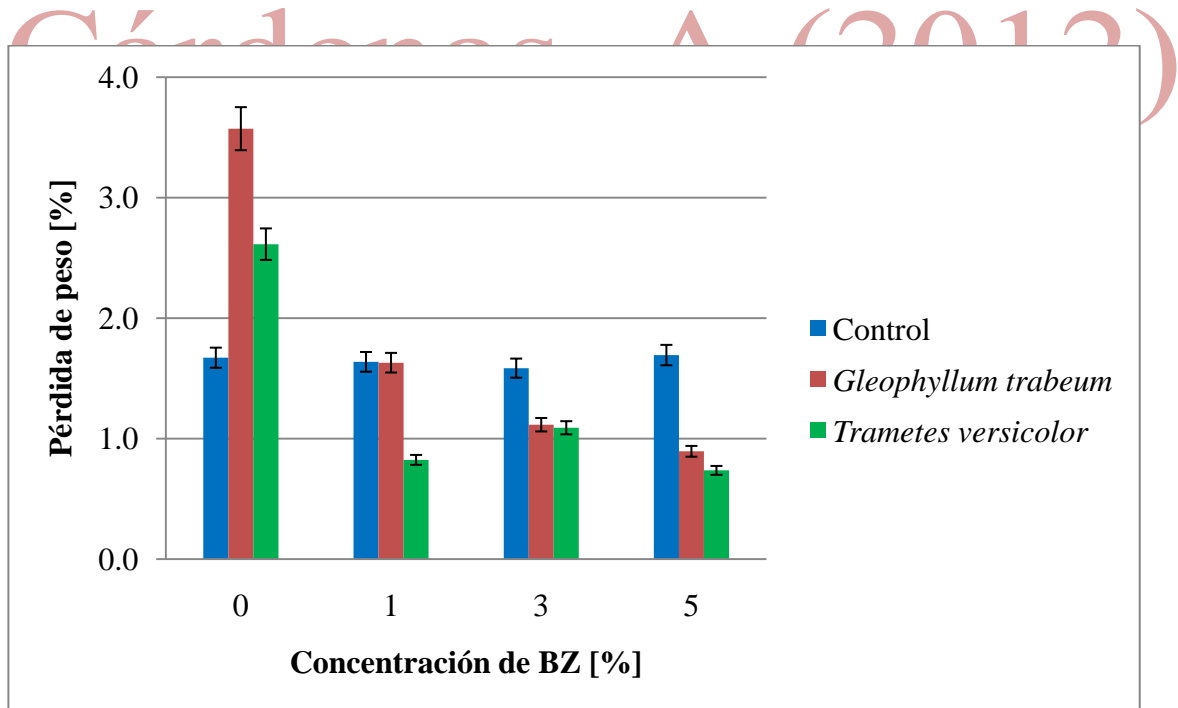


Figura 27. Pérdida de peso por tratamiento en bloque suelo luego de exposición por 16 semanas a los hongos de *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*.

En relación a los especímenes de CPM elaborados con 1, 3 y 5% de agente preservante no se reportaron pérdidas de peso significativas. Asimismo, la totalidad de los controles no reportaron pérdidas de peso significativas, resultado que coinciden con Silva *et al.* (2006) los cuales no reportaron pérdidas de peso en especímenes de control expuestos por 17 semanas en bloque suelo.

Se podría deducir, a raíz de los resultados obtenidos, que una concentración de 1% de agente preservante es suficiente para controlar las pérdidas de peso en CPM elaborados con 50% de partículas de pino y 50% de PP. Verhey *et al.* (2001), encontró la misma tendencia que en la presente investigación. Reportó que 1% de BZ es suficiente para prevenir la degradación, dado que con esta concentración, especímenes similares de CPM no presentaron pérdida de peso (0.8%), a diferencia de cuando no se utilizó agente preservante. En este caso la pérdida de peso alcanzó valores de 13%.

Simonsen *et al.* (2004) también realizaron ensayos con especímenes de CPM elaborados con boratos. Encontraron que en una proporción de partículas de madera con PP de 60/40 y con concentraciones de BZ de 0.5 y 1, se dieron pérdidas de peso de 0.27 y 0.42% respectivamente, demostrando la eficacia del preservante. Asimismo, cuando utilizó borato de calcio o sodio, se reportaron pérdidas de peso de 1.53 y 1.70% para concentraciones de 0.5 y 1% respectivamente, resultados que concuerdan con la presente investigación en donde una concentración de 1%, podría ser suficiente para evitar la degradación por hongos.

Asimismo, no se distingue una actividad significativa de *G. trabeum* o *T. versicolor* en la totalidad de especímenes elaborados con borato de zinc, posiblemente debido al buen encapsulamiento de las partículas de madera en el polímero o al efecto del agente preservante (Figura 28, 29 y 30). Se observan mayores pérdidas de peso en el hongo de pudrición marrón frente al de pudrición blanca, lo que podría obedecer a un mayor requerimiento de humedad de *T. versicolor* (Silva *et al.*, 2006). Esta tendencia también fue reportada por Verhey *et al.* (2001), Silva (2004), Lopez *et al.* (2005) y Lomeli *et al.* (2009).

La humedad es un factor muy importante para el desarrollo del hongo, los especímenes evaluados alcanzaron contenidos de humedad en promedio de 18%. Al respecto, Silva *et al.* (2006), reportaron resultados de pérdida de peso de 6.5 y 32% para *G. trabeum* y *T. versicolor* respectivamente, luego de un tiempo de exposición de 17 semanas en CPM elaborados con maple. Estas mayores pérdidas de peso podrían deberse principalmente a que no hubo limitante en la humedad, el cual es un factor muy importante en el hongo de pudrición blanca, ya que llegaron a porcentajes de humedad de 31 y 44% respectivamente, además de la utilización de una latifoliada en la elaboración del CPM.

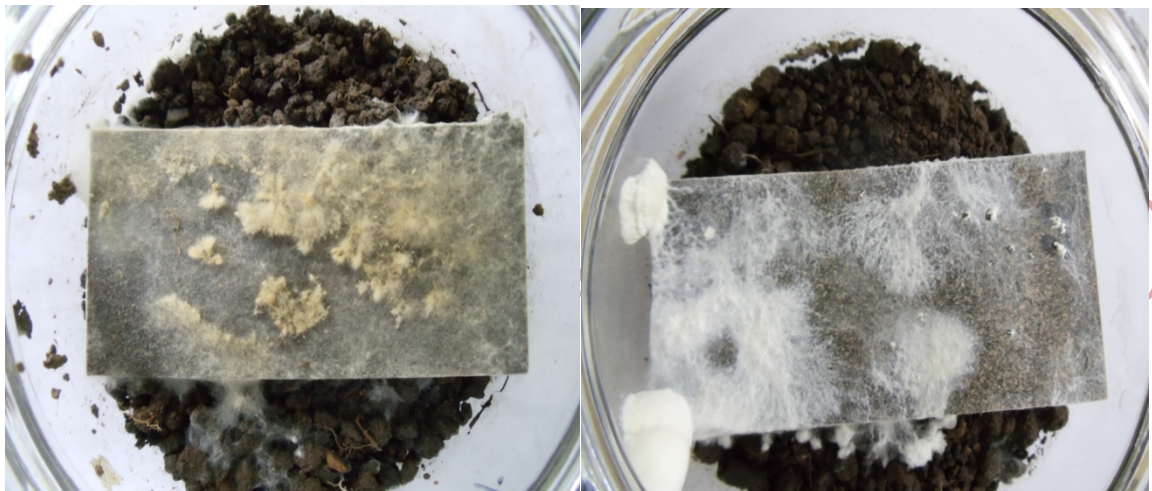


Figura 28. Especímenes de CPM elaborados sin agente preservante expuestos a *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor* por 16 semanas en bloque suelo.

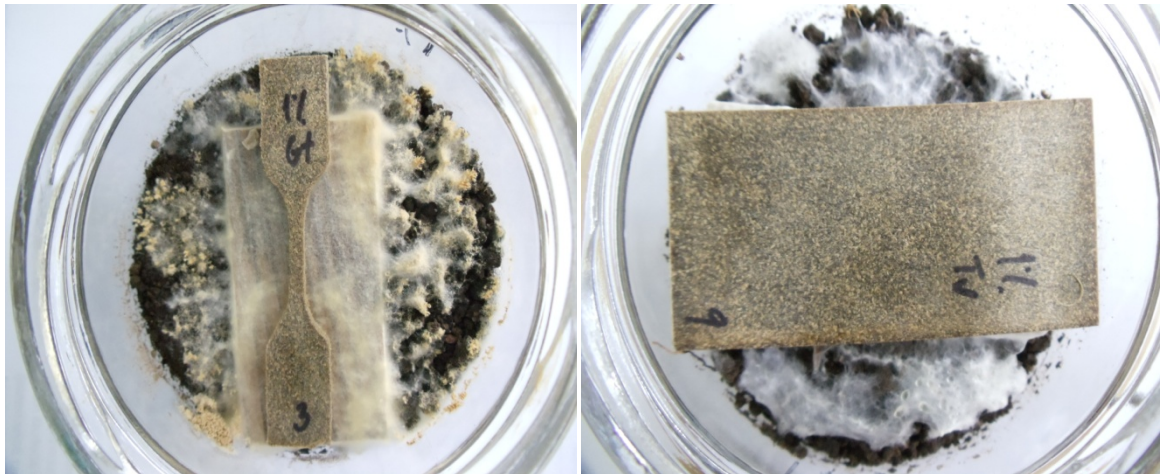


Figura 29. Especímenes de CPM elaborados con 1% de agente preservante expuestos a *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor* por 16 semanas en bloque suelo.

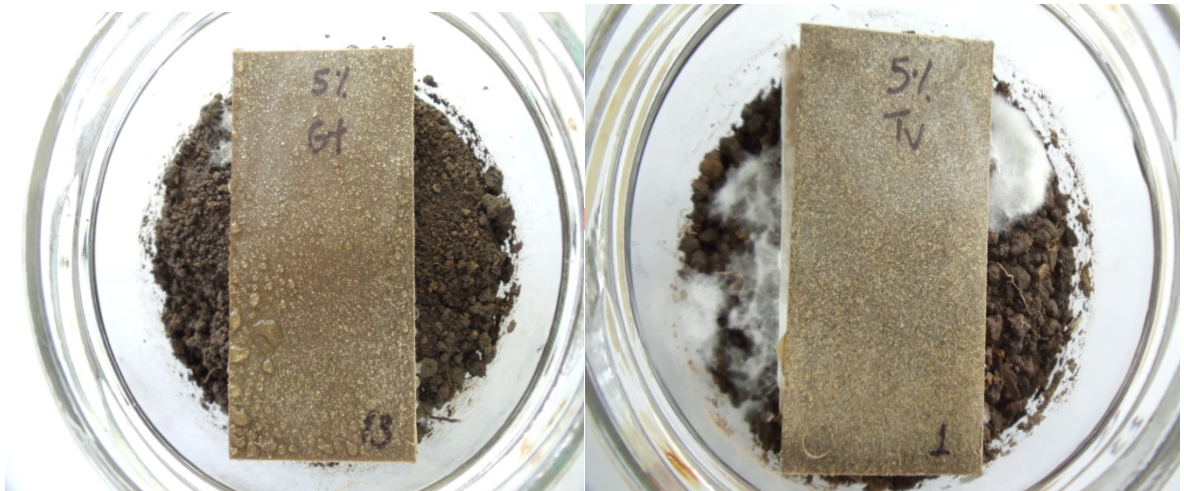


Figura 30. Especímenes de CPM elaborados con 5% de agente preservante expuestos a *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor* por 16 semanas en bloque suelo.

#### 7.2.2.2 Evaluación del contenido de humedad final

Los contenidos de humedad iniciales de los especímenes expuestos a bloque suelo fueron de 15, 20, 15 y 15% para los elaborados con 0, 1, 3, y 5% de agente preservante. Mientras que los contenidos de humedad finales, luego de 16 semanas de la exposición fueron de 18, 22, 18, y 18%. Los contenidos de humedad alcanzados fueron suficientes para que inicie el

ataque de hongos. El contenido de humedad óptimo para el desarrollo de hongos es de 25%, mientras que el mínimo es entre 15 y 20% (Morrell *et al.*, 2010).

Comparando con los valores de humedad en el caso de agar (ver punto 7.2.1.2) se observa que fueron superiores en promedio. Esto podría haber influido en las menores pérdidas de peso registradas en los ensayos de agar dado que la baja humedad fue un factor limitante. Los contenidos de humedad alcanzados fueron suficientes para que inicie el ataque de hongos.

Es importante señalar que el contenido de humedad ganado, en comparación con la madera sólida es significativamente menor. Esto es porque en el caso de los CPM, las fibras de madera están envueltas por un polímero, en este caso el PP, lo que impide la absorción de agua por su naturaleza hidrofóbica, además de dificultar el paso del agua entre partícula y partícula. Al respecto, Lomeli *et al.* (2009) indicaron que el contenido de humedad está relacionado directamente con el deterioro del CPM.

Cárdenas, A (2012)

### 7.2.2.3 *Efecto del ensayo de biodeterioro en bloque suelo en las propiedades mecánicas de CPM.*

#### 7.2.2.3.1 *Resistencia a flexión*

Se observa un decrecimiento en el desempeño de los especímenes de CPM al módulo de elasticidad en flexión en comparación con los valores iniciales (ver anexo 11.2).

Todos los valores de flexión son menores a los iniciales lo cual podría indicar que esta propiedad mecánica podría ser indicativa de la degradación. Se observa un ligero incremento de los valores de MOE en flexión estática en los especímenes expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor* ( $P > 0.05$ , ver anexo 11.5) conforme aumenta la concentración de

BZ, lo que podría indicar que el BZ, al actuar como agente preservante, incide en una menor degradación de las partículas de madera. (Figura 31).

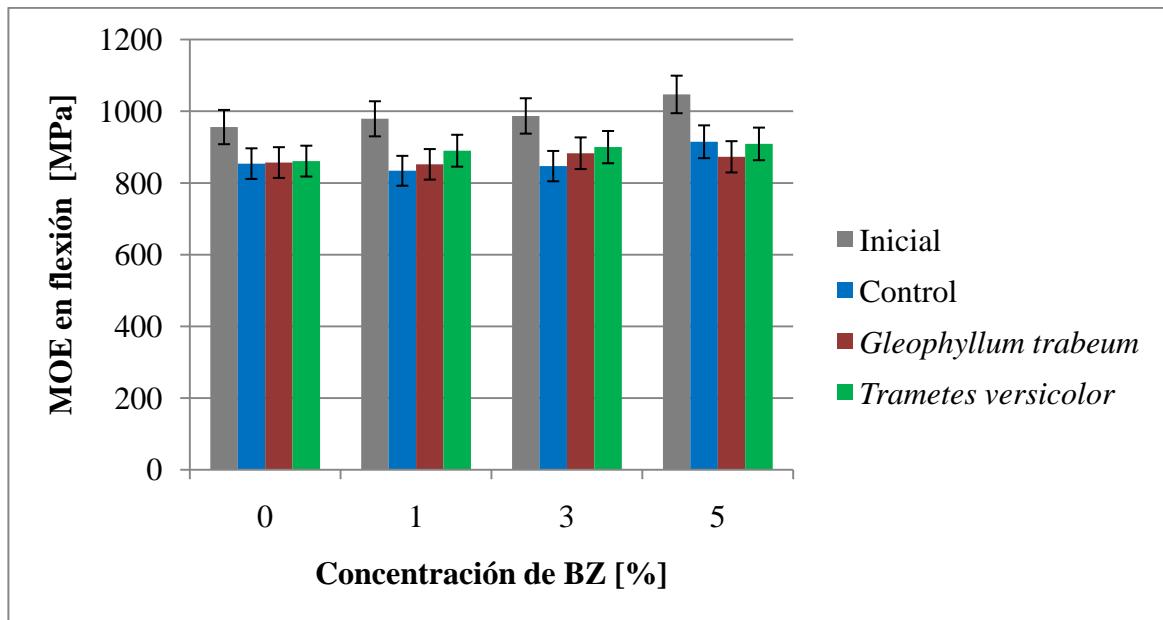


Figura 31. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a dos diferentes tipos de hongos y un control en bloque suelo por un tiempo de 16 semanas.

Respecto a la resistencia máxima a la flexión (Figura 32), se observa que no hay diferencia significativa ( $P > 0.05$ , ver anexo 11.5) en la resistencia máxima a la flexión en los especímenes elaborados con 1, 3 y 5% de concentración de BZ, resultado acorde con la pérdida de peso no significativa en los especímenes expuestos a bloque suelo. Todos estos valores resultaron menores que los mostrados por los especímenes elaborados sin BZ, lo que podría indicar una influencia negativa del BZ en especímenes sometidos a esta propiedad mecánica. Este resultado coincide con Simonsen *et al.* (2004), explicaron que el deterioro producido por hongos en bloque suelo tiene un efecto mínimo en las propiedades mecánicas, a excepción de cuando las partículas de madera superan el 60% de proporción en los CPM (en CPM con 1% de BZ). La mayoría de este efecto está relacionado al aumento de la humedad de los especímenes del CPM más que a una actividad biológica.



Asimismo, no se presentan diferencias significativas entre los valores de resistencia máxima a la flexión iniciales y los obtenidos luego de ser expuestos a biodeterioro por 16 semanas (anexo 11.2).

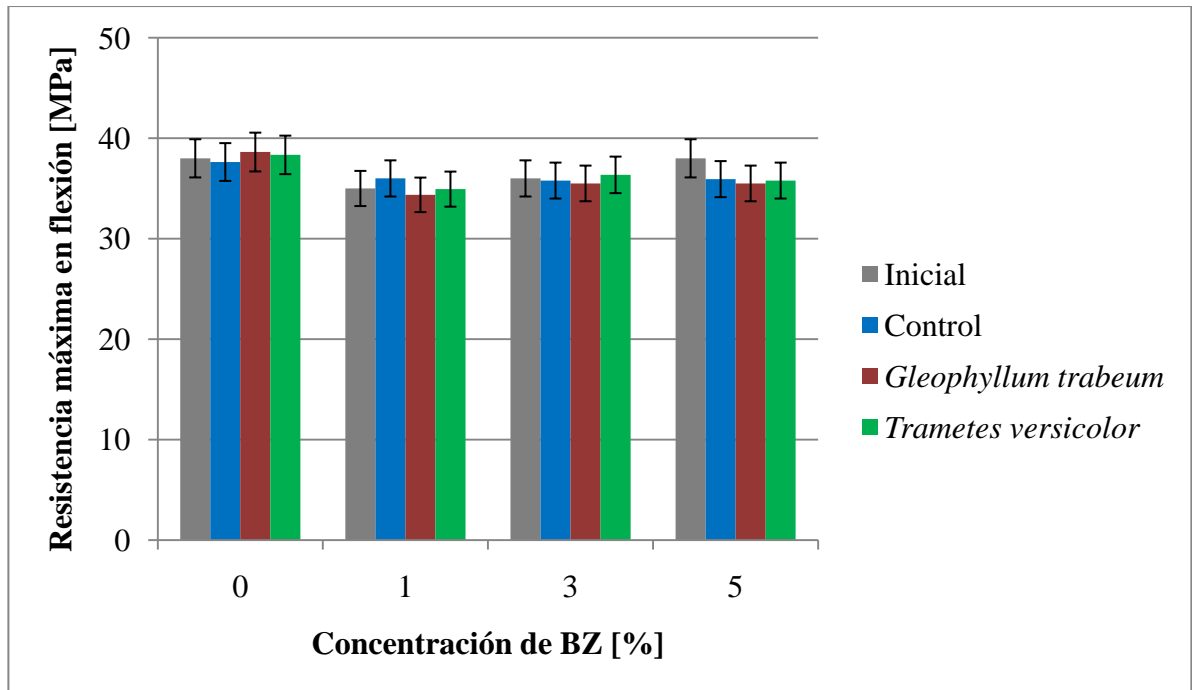


Figura 32. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ expuestos a dos diferentes tipos de hongos y un control en bloque suelo por un tiempo de 16 semanas.

#### 7.2.2.3.2 Resistencia a impacto

En la Figura 33 se presentan los resultados de los especímenes sometidos a la prueba de impacto.

En general, se observa un aumento en la resistencia al impacto, conforme aumenta la concentración de agente preservante, lo cual podría estar asociado a una menor degradación de la madera por efecto de este. También podría señalar que el polímero recubrió en su totalidad a las partículas de madera, en el proceso de producción, evitando así la

degradación del CPM. El tamaño de malla de 60 podría haber influenciado en un mejor recubrimiento de las mismas (Simonsen, 1997).

Además, los mejores resultados en general son de los especímenes expuestos a *T. versicolor*, lo que podría confirmar que se degradaron menos que los expuestos a *G. trabeum*, debido a la poca actividad de este en la degradación de coníferas o a sus mayores requerimientos de humedad.

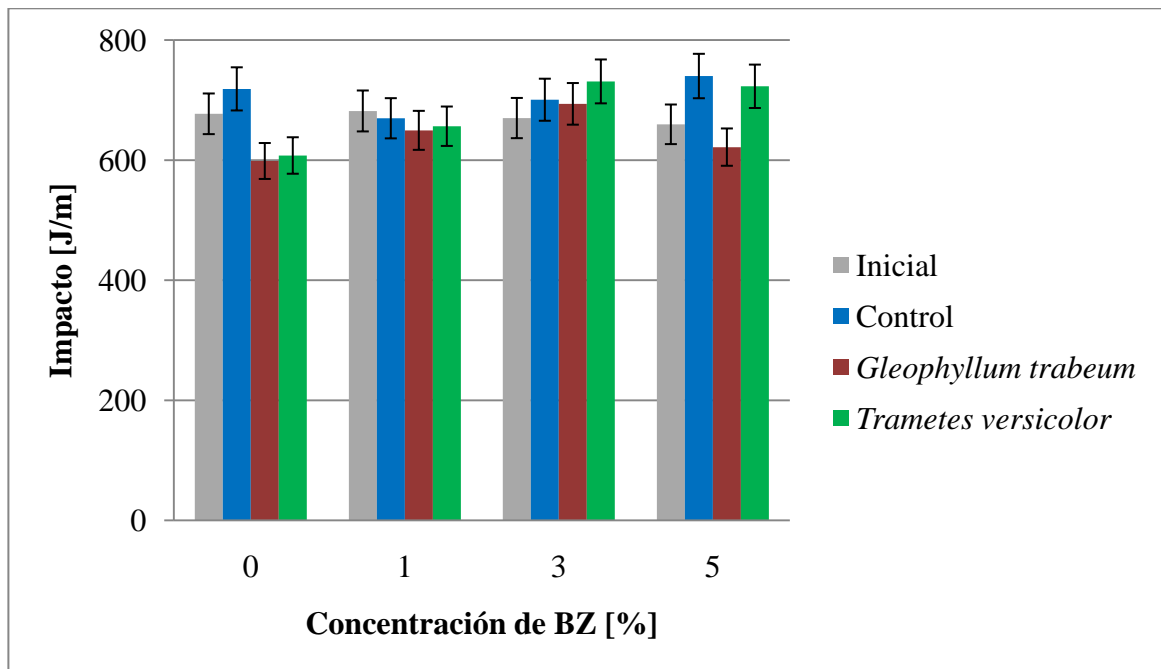


Figura 33. Efecto del borato de zinc en el impacto de CPM luego de exposición a hongos en bloque suelo por 16 semanas.

#### 7.2.2.3.3 Resistencia a tensión

En la Figura 34, se presentan los resultados finales de MOE en tensión de los especímenes de CPM expuestos a *G. trabeum*, *T. versicolor* y control en bloque suelo por 16 semanas.

Se observa que existe una diferencia estadística entre el desempeño de los especímenes de CPM iniciales y finales elaborados con diferentes concentraciones de agente preservante, lo

que podría indicar que la exposición a los hongos disminuyó su desempeño sobre la propiedad mecánica referida (ver anexo 11.5).

En general, se observan los menores valores en los especímenes de CPM expuestos a tensión que no contenían BZ, cuando fueron expuestos a *G. trabeum* y a un control. Esto podría indicar que los especímenes expuestos a *T. versicolor* fueron los menos afectados cuando fueron expuestos al hongo mencionado, posiblemente debido a que no se observó una degradación significativa en los especímenes de CPM expuestos al hongo de pudrición blanca.

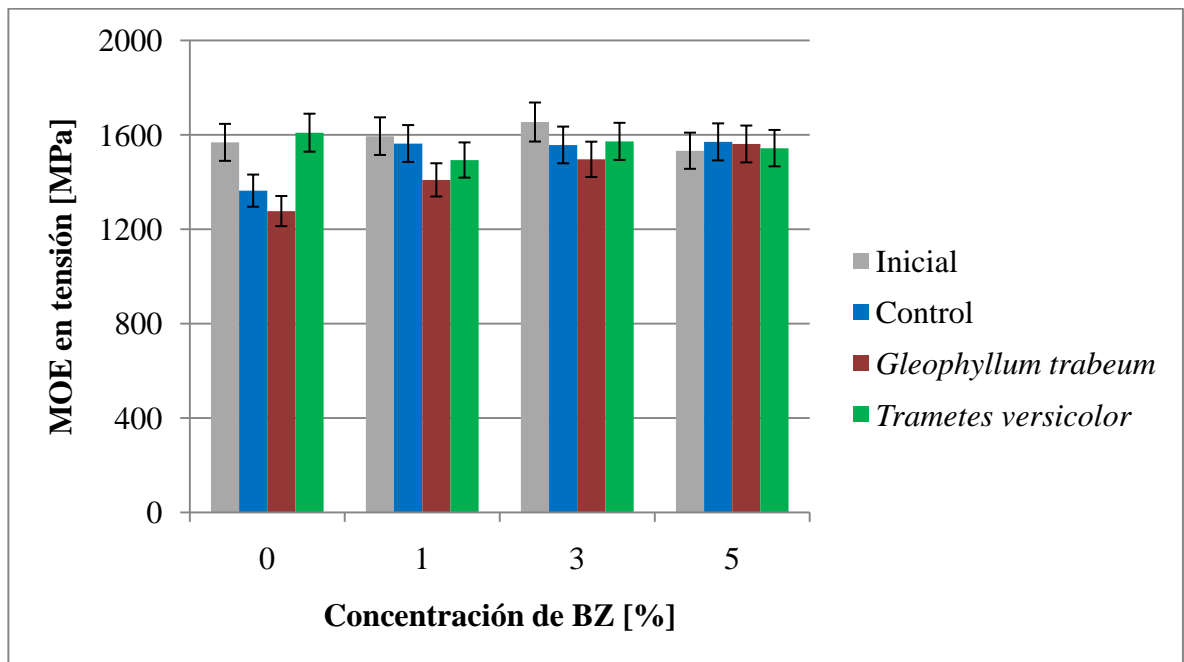


Figura 34. Efecto del borato de zinc en el módulo de elasticidad en tensión de CPM luego de exposición a hongos en bloque suelo por 16 semanas.

Los resultados en los tratamientos de *G. trabeum* y *T. versicolor* para los especímenes elaborados con cuatro concentraciones diferentes de agente preservante no presentaron variaciones significativas, salvo en *G. trabeum* (ver anexo 11.5). Esto evidencia que cuando no se usó agente preservante el hongo de pudrición marrón se desarrolla mejor, degrada la madera y afecta la propiedad mecánica.

Respecto al módulo de elasticidad en tensión en los especímenes de control, se observa un incremento a partir de los especímenes elaborados con 1% de BZ. Esto podría originarse debido a que el BZ generó una dificultad en la absorción de humedad a lo largo del proceso Manning y Ascherl (2007). Se sabe que la humedad es causante de disminución sobre las propiedades mecánicas, por lo que el control que no contenía BZ, absorbió humedad más fácilmente, teniendo el desempeño más pobre en el módulo de elasticidad en tensión (Silva *et al.*, 2002).

En la Figura 35 se presentan los valores de resistencia máxima a la tensión de los especímenes de CPM expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor* en bloque suelo por 16 semanas.

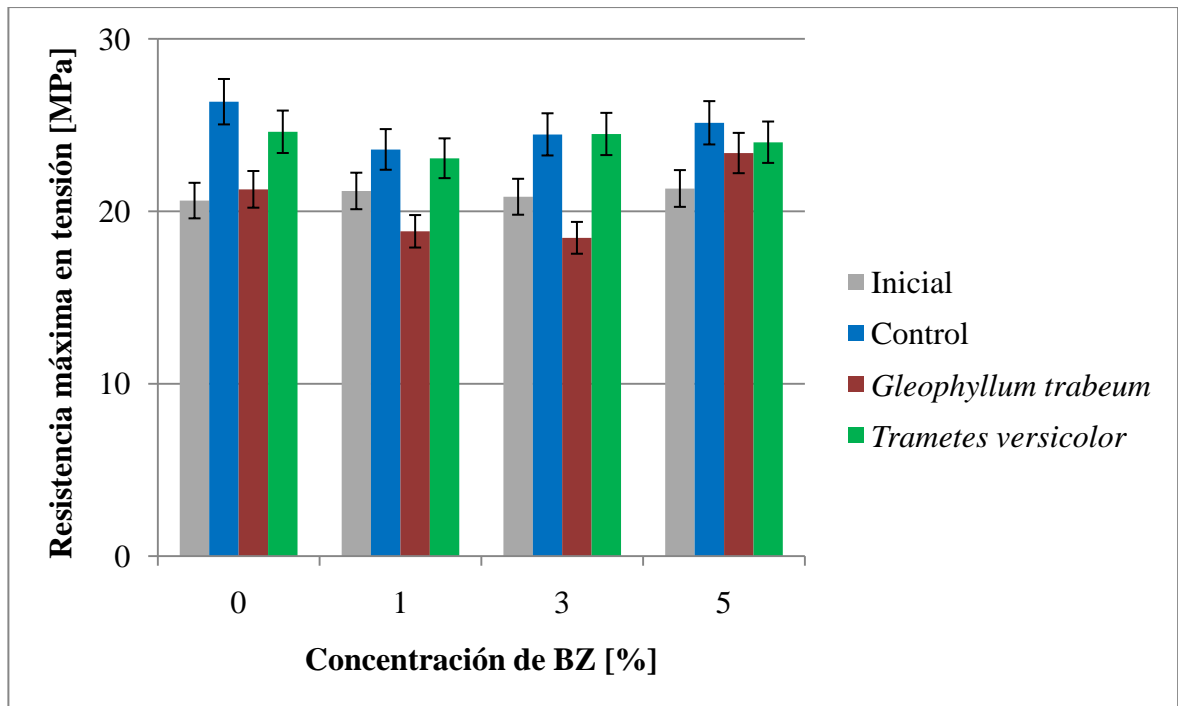


Figura 35. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser expuestos en bloque suelo por 16 semanas.

No se observa una diferencia de la resistencia máxima a la tensión final entre las cuatro concentraciones de agente preservante, es decir conservan la misma tendencia sin importar

el borato de zinc que sea adicionado en el CPM. En todos los casos los valores superiores corresponden a los controles, posiblemente debido a que no fueron expuestos a hongos. En general, los especímenes expuestos a *T. versicolor*, muestran mayores valores.

Estos valores de *T. versicolor*, podrían estar relacionados directamente con la pérdida de peso no significativa a comparación de la mínima pérdida de peso de *G. trabeum*.

### **7.2.3 Análisis de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM)**

#### *7.2.3.1 Método agar*

En las Figuras 36, 37, y 38 se observan las micrografías obtenidas con un microscopio de barrido electrónico. En estas micrografías se observan las superficies de los CPM luego del tratamiento de 16 semanas en agar.

En el caso de los controles, se observa un mayor deterioro en los especímenes que fueron elaborados sin borato de zinc, esto podría explicarse debido a que absorbieron mayor humedad por no contener borato de zinc, el cual actúa como inhibidor en la absorción de la misma (Manning y Ascherl, 2007).

En los especímenes expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor*, se distinguen ligeras depresiones, las cuales podrían ser atribuidas a las mínimas pérdidas de peso, posiblemente debido a la eficacia del polímero protegiendo a las partículas de madera de la degradación. Estos resultados coinciden con Fabiyi *et al.* (2011), el cual encontró agrietamientos en especímenes de CPM expuestos a los mismos hongos.

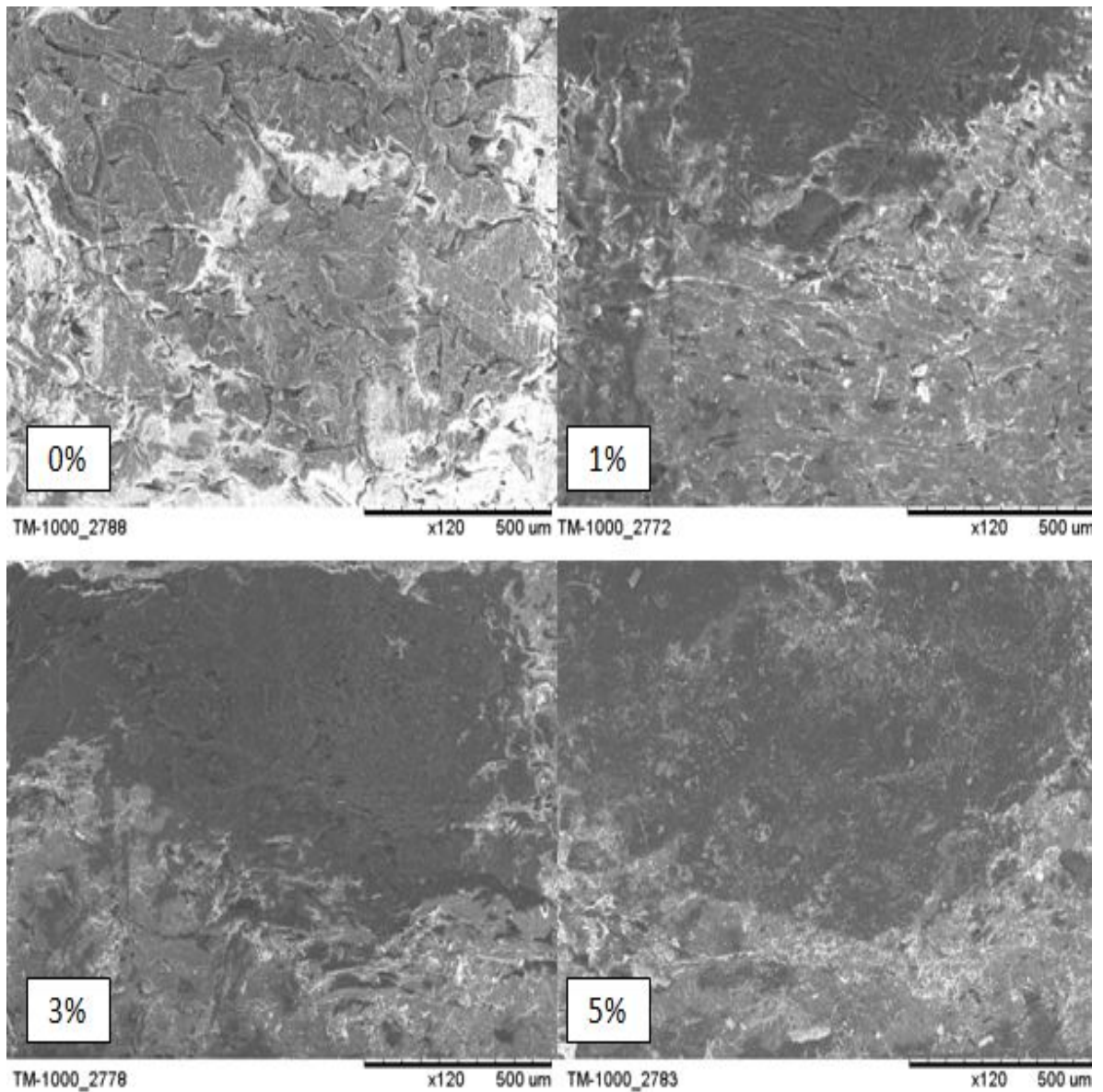


Figura 36. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y utilizados como controles expuestos por 16 semanas a ensayos en agar.

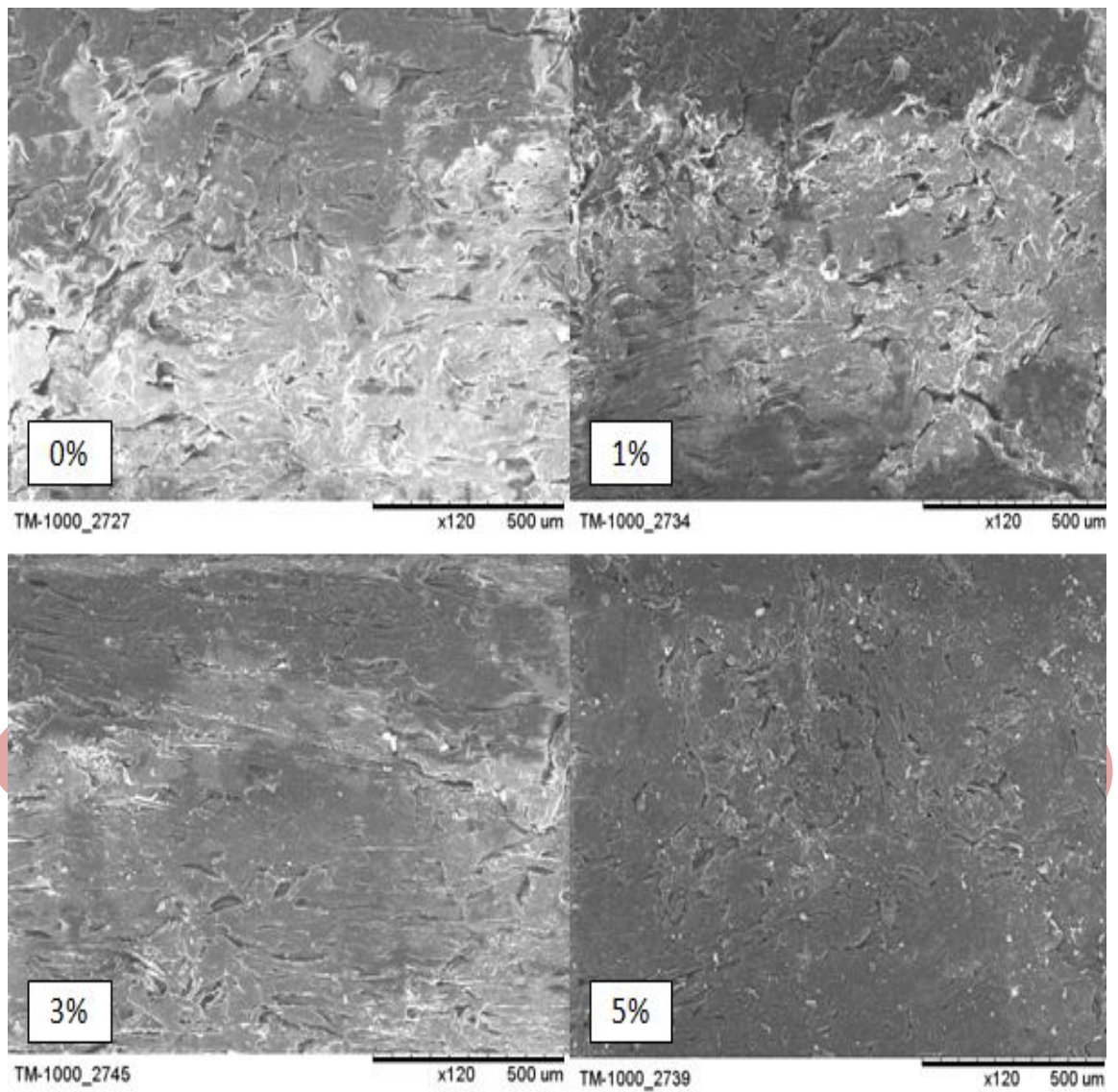


Figura 37. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo *Gleophyllum trabeum* en ensayos en agar.

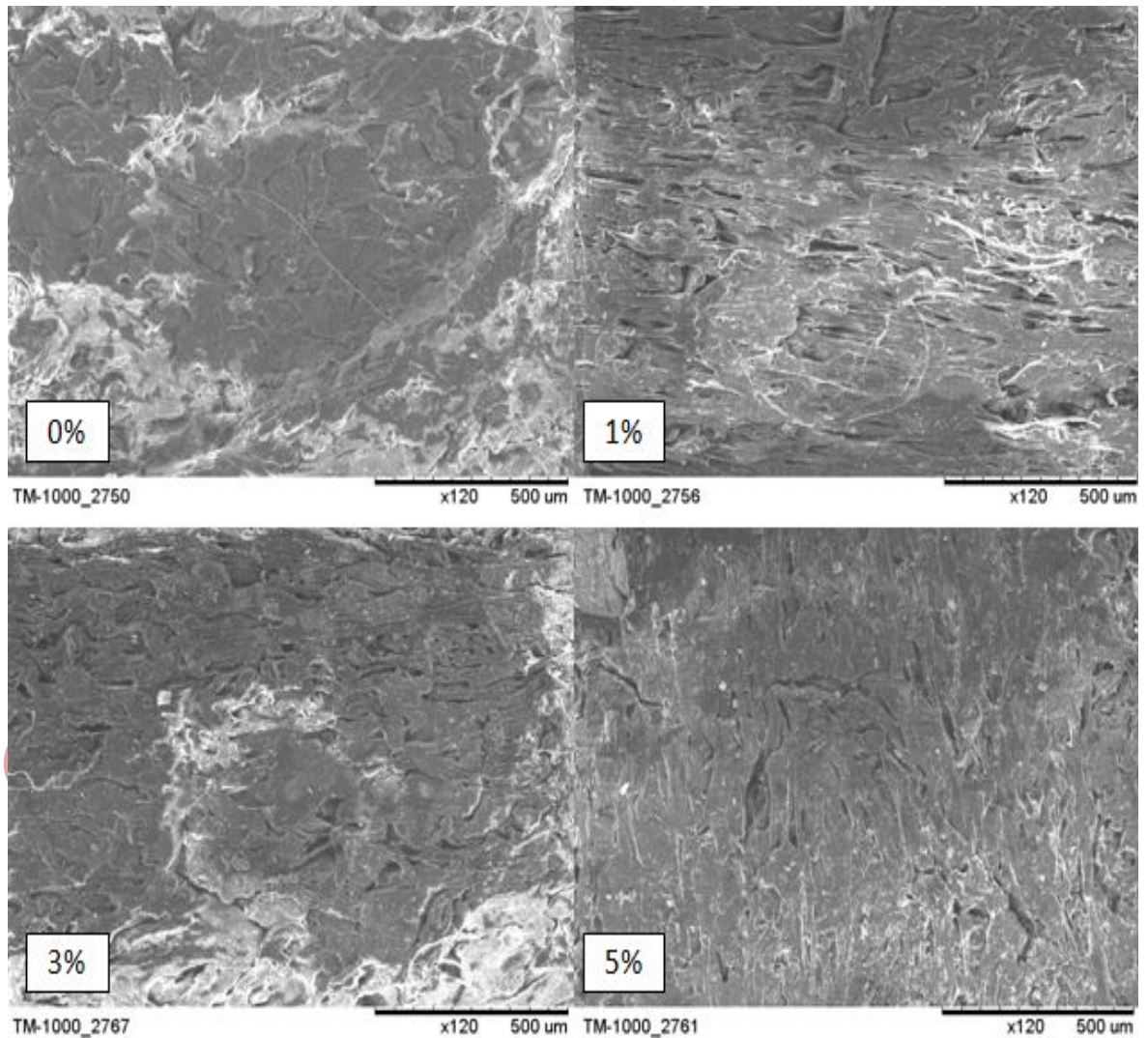


Figura 38. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo *Trametes versicolor* en ensayos en agar.

#### 7.2.3.2 Método bloque suelo

En las Figuras 39, 40 y 41 se observan las micrografías obtenidas por un microscopio de barrido electrónico. En estas micrografías se observan las superficies de los CPM luego del tratamiento de 16 semanas en bloque suelo.



En el caso de los controles, se observa un mayor deterioro en los especímenes que fueron elaborados sin borato de zinc. Por otro lado, conforme aumenta la concentración del agente preservante se observan superficies más lisas y homogéneas. Estos especímenes no estuvieron expuestos a hongos, por lo que la mayor degradación en los elaborados sin borato de zinc podría explicarse debido a que absorbieron mayor humedad por no contener borato de zinc, el cual actúa como inhibidor en la absorción de la misma (Manning y Ascherl, 2007).

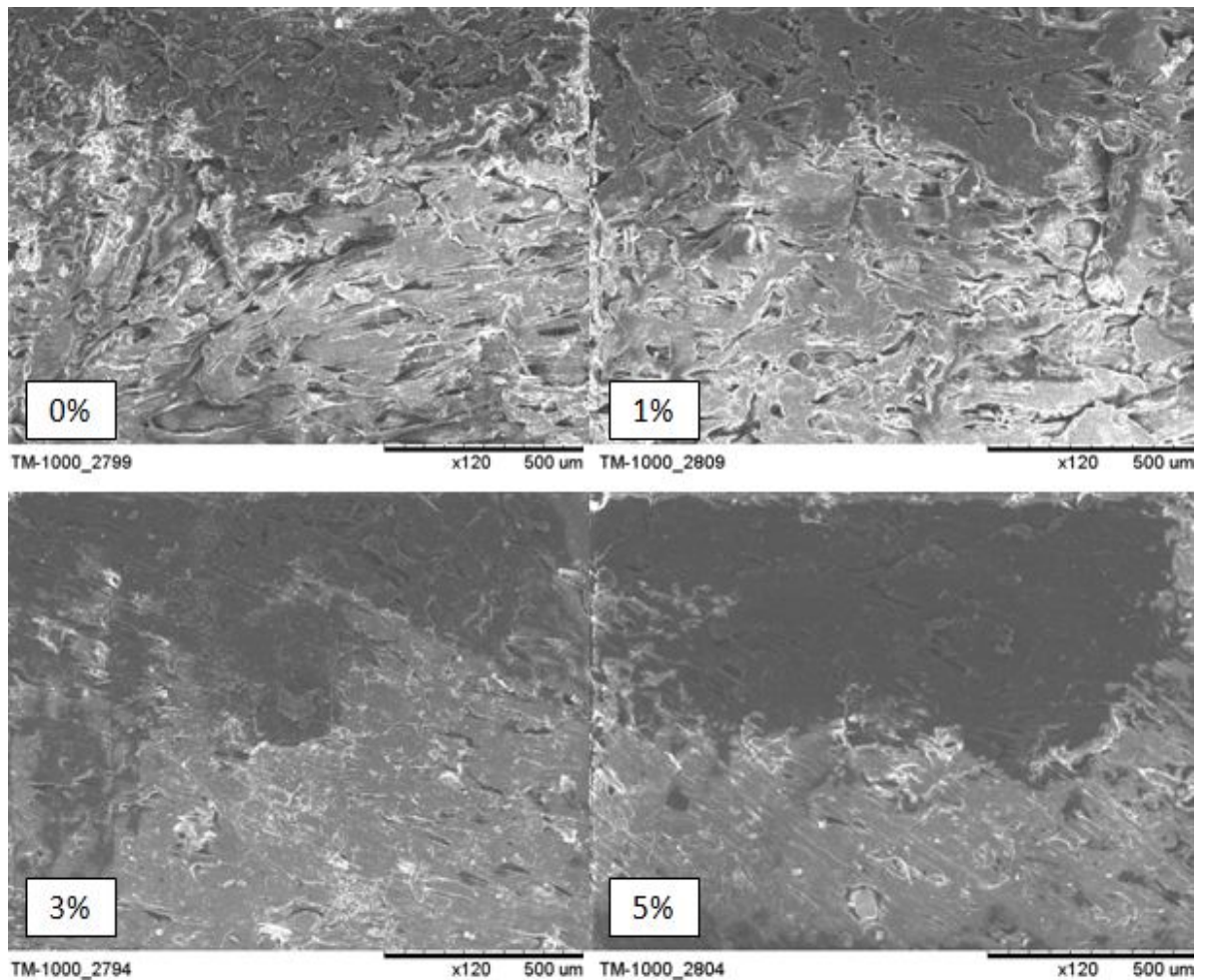


Figura 39. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y utilizados como controles expuestos por 16 semanas a ensayos en bloque suelo.

Respecto a los especímenes expuestos a los hongos de pudrición marrón y blanca, se observan ligeras depresiones sobre la superficie en los CPM que no contenían BZ, lo que podría indicar una ligera pérdida de peso experimentada por los CPM. Estas depresiones parecen ser mayores en el caso de los expuestos de *G. trabeum*, lo que concuerda con las mayores pérdidas de peso.

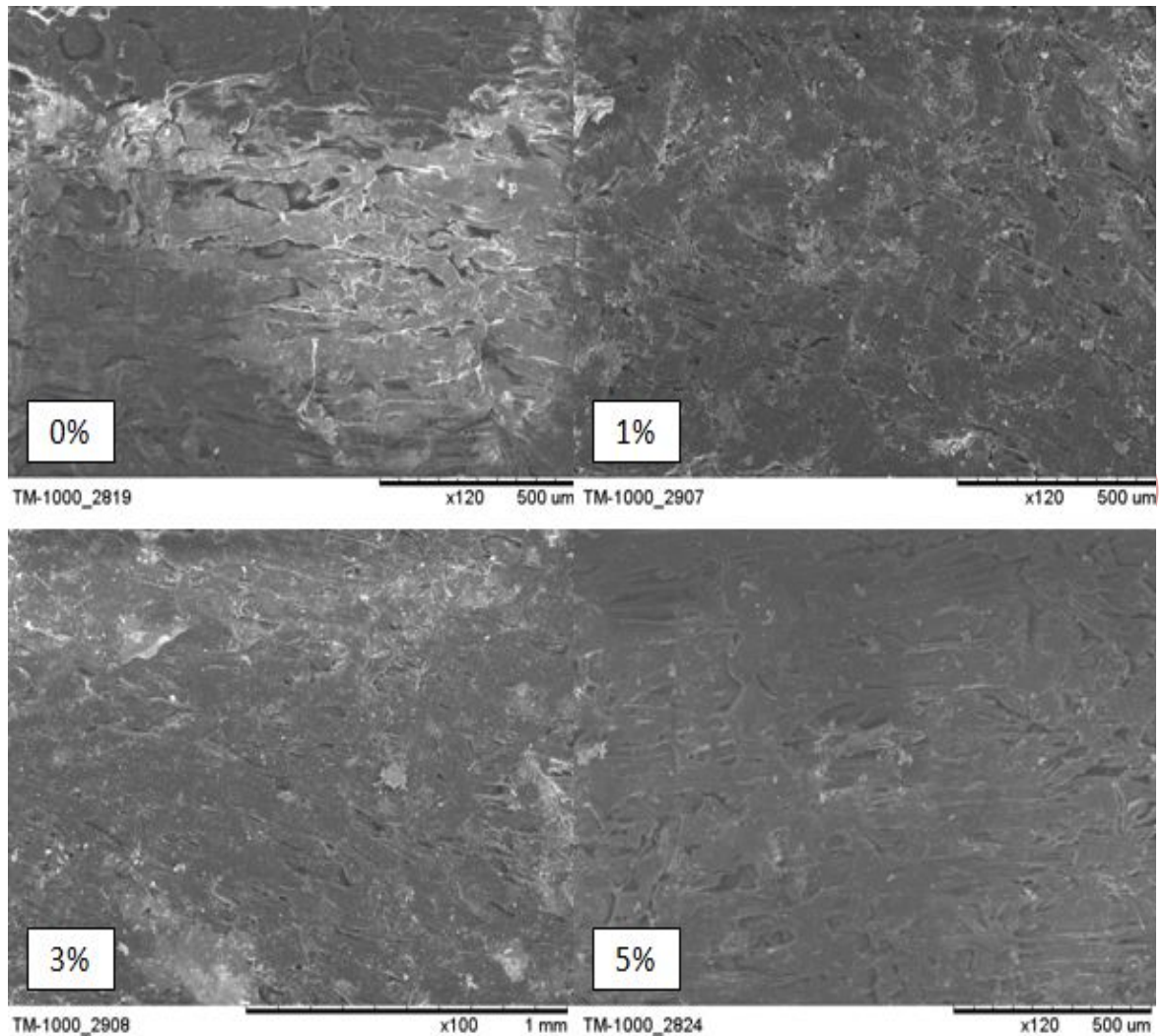


Figura 40. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo *Gleophyllum trabeum* en ensayos en bloque suelo.

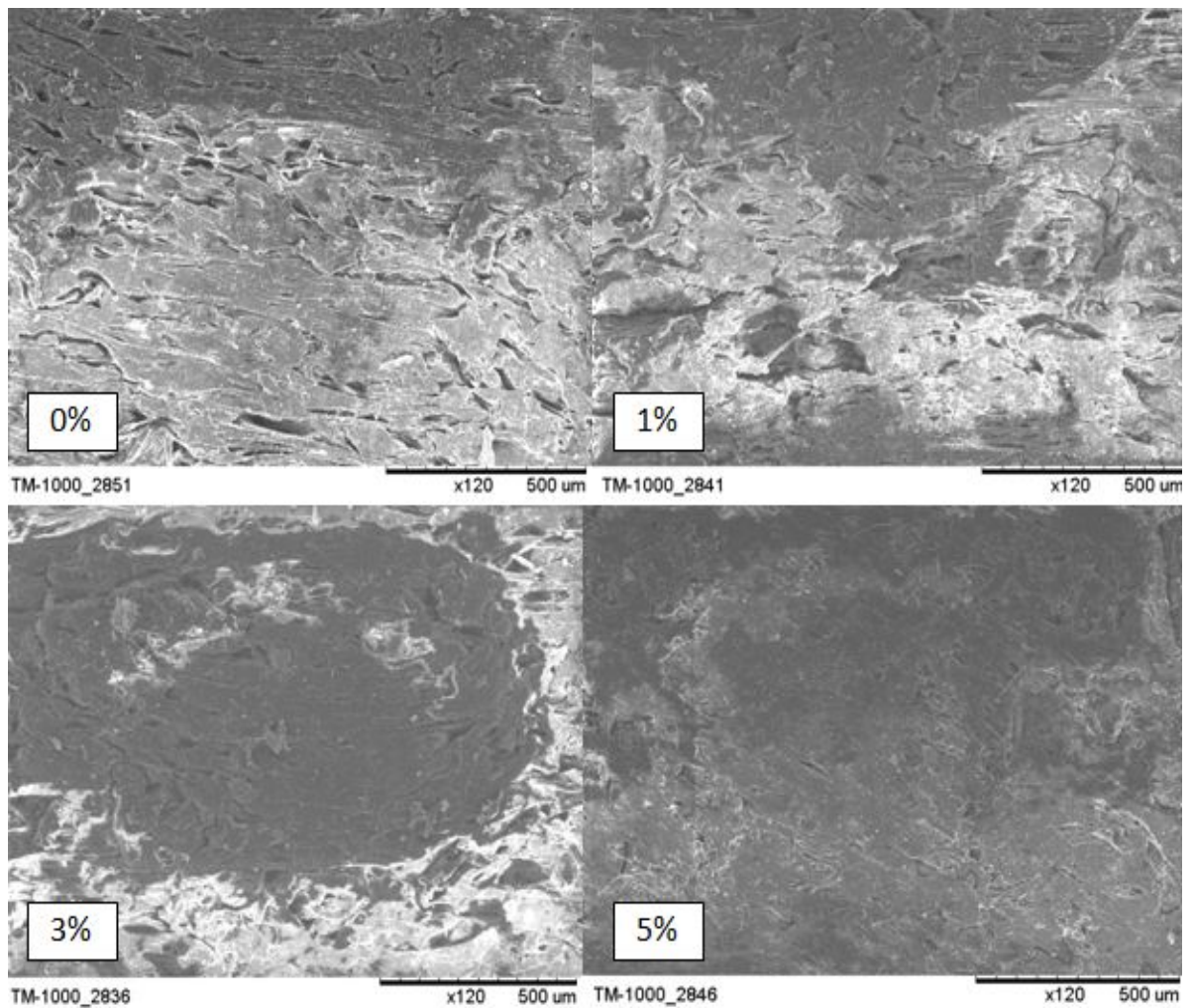


Figura 41. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 16 semanas al hongo *Trametes versicolor* en ensayos en bloque suelo.

#### 7.2.4 Espectroscopía de infrarrojo de transformadas de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

En la Figura 42 se comparan espectros ATR-FTIR, de los especímenes de CPM expuestos a los hongos de *G. trabeum* (a) y *T. versicolor* (b), durante 16 semanas en bloque suelo. Adicionalmente se realizó un control (c) para evaluar el efecto de la humedad en los compuestos. Para todos los casos se analizaron especímenes sin (0%) y con BZ (5%), antes

y después de la exposición al biodeterioro. Los espectros de colores azul (0%) y negro (5%) corresponden a especímenes antes de ser expuestos a hongos, mientras que los de color naranja (0%) y verde (5%) representan especímenes después del proceso.

En general, para todos los espectros se observan bandas características de los CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP virgen. Estas corresponden a bandas intensas en  $2870$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$ , características de estiramientos C-H alifáticos, las cuales podrían corresponder a la madera y en mayor medida a las cadenas de PP.

La presencia de señales en  $1370\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a enlaces C-C corrobora la presencia de dichas cadenas alifáticas. A pesar de que en los especímenes expuestos a biodeterioro en hongos, el PP no se degrada, se observa una ligera disminución en los picos de C-H, lo cual podría deberse a pequeños cortes de cadena de PP (Fabiya *et al.*, 2011), así como a la degradación de la madera.

En los especímenes expuestos a *G. Trabeum*, se observa una banda entre  $3300$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos hidróxilo (OH), que disminuye después de su exposición a biodeterioro, esto se podría dar por la demanda de agua que los hongos requieren para su metabolismo. En los CPM con concentración de 5% de BZ, esta banda es mayor que en los especímenes que no contienen agente preservante, después de la exposición. Esto podría explicarse por la acción del BZ, el cual al actuar como preservante inhibe el crecimiento del hongo, disminuyendo su metabolismo y por tanto su consumo de agua. El *G. trabeum*, demandó un mayor consumo de agua que *T. versicolor*, lo cual aparentemente se comprueba con una mayor disminución de hidroxilos. Esto podría estar relacionado con las mayores pérdidas de peso, que podrían indicar una mayor actividad metabólica.

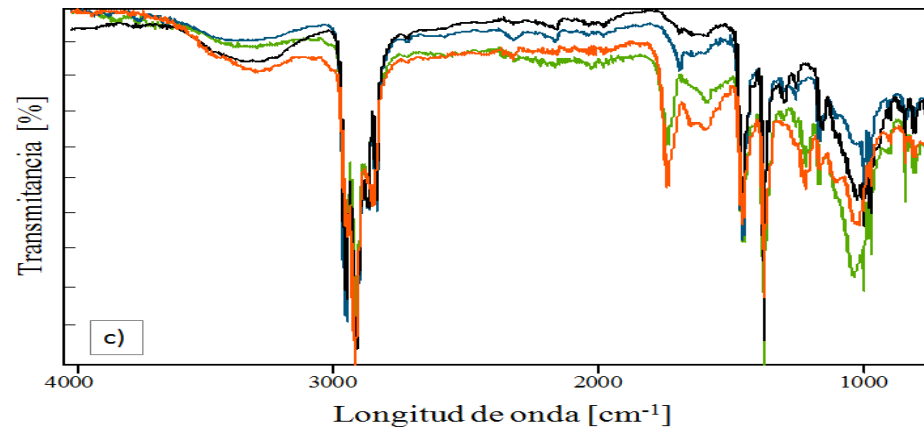
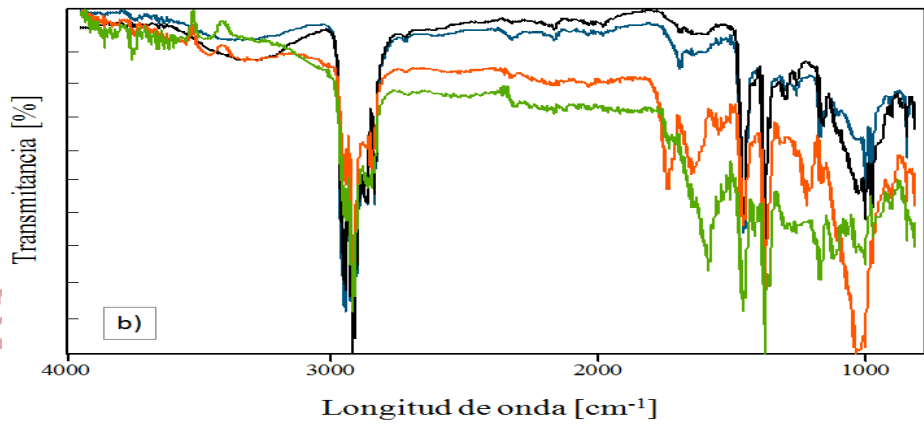
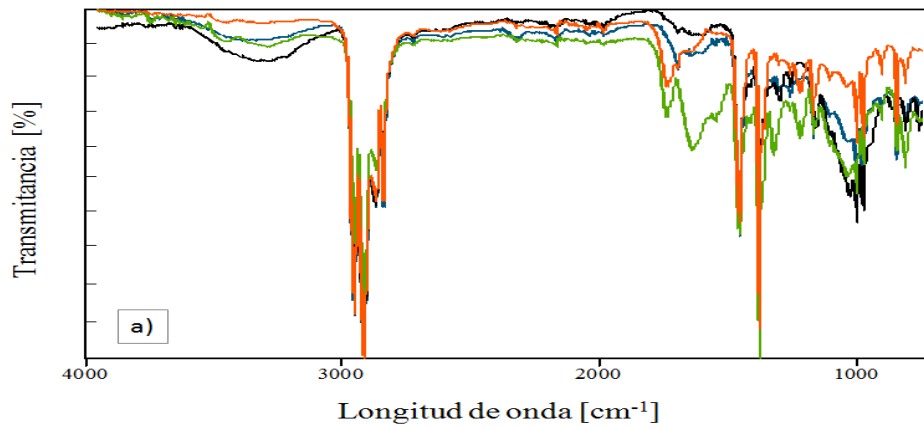


Figura 42. Espectros de ATR-FTIR de CPM, después de ser expuestos a a) *Gleophyllum trabeum*, b) *Trametes versicolor* y c) Control.

En el espectro de control, la disminución de esta banda no se hace tan evidente, dado que no existe consumo de agua por hongos, pero sí una posible pérdida de agua por evaporación. Por el contrario, los CPM sin agente preservante absorben una mayor cantidad de agua del medio, debido a que al no contener BZ, el efecto inhibitor en la absorción de humedad se hace presente. Esto hace que la banda de OH aumenta después de la exposición.

Para todos los espectros de CPM se observó un pico en  $1740\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a estiramientos de grupos C=O. La aparición de este pico podría deberse a la degradación por oxidación de los compuestos de la madera, que se lleva a cabo tanto por el efecto de la humedad según se observa en el espectro del control y/o por el efecto de los hongos. Para el control, el pico del espectro de CPM con 5% BZ es menor que el del espectro del CPM sin agente preservante. Asimismo, en los espectros de CPM de *T. versicolor*, este pico no se observa con facilidad en el espectro del espécimen que posee 5% de BZ. Esto podría indicar que el BZ cumple con la inhibición del hongo en el CPM.

El *T. versicolor*, es un hongo especializado en la degradación de lignina, con la inclusión de 5% de BZ, esta banda en  $1700\text{ cm}^{-1}$  no es muy notable, lo que indica que este aditivo podría estar actuando como preservante. Para el caso de *G. trabeum*, la acción del agente preservante fue menor, dado que se observa un claro aumento en la señal del carbonilo en los CPM al 5%. Esto se observa también en las mayores pérdidas de peso de los CPM sometidos a *G. trabeum*, lo cual indicaría un mayor metabolismo de este hongo.

En los espectros de los especímenes de CPM expuestos a *G. trabeum* y *T. versicolor* aparecen señales entre  $1600\text{ y }1650\text{ cm}^{-1}$  de C=C correspondientes a grupos aromáticos de la lignina. El *G. trabeum* es un hongo especializado en la degradación principalmente de celulosa. Al degradarla, la lignina queda expuesta para poder ser observada con señales que aparecen entre  $1600\text{ y }1650\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a C=C de sus grupos aromáticos. Con la adición de 5% BZ, esta señal es mayor que en los especímenes que no contienen agente preservante.

Este comportamiento se observa de igual manera en el *T. versicolor*, dado que la señal correspondiente a C=C es mayor en los CPM al 5%. Esto podría indicar que la adición de BZ, inhibe la degradación de la lignina por efecto de los hongos. El BZ actúa mejor como preservante de la degradación de lignina.

### 7.2.5 Colorimetría de los CPM

En la Tabla 20 se muestran los valores promedio de alteración de la claridad de especímenes de CPM expuestos a *G. trabeum*, *T. versicolor* y un control por 16 semanas en bloque suelo. Se observa que todos los especímenes de CPM alteraron su claridad, resultado que podría ser atribuido a la humedad debido a que el comportamiento se repite en los controles, los cuales no fueron expuestos a hongos.

Tabla 20. Alteración de la claridad en especímenes de CPM expuestos a hongos y control luego de 16 semanas.

Alteración de la claridad [ $\Delta L$ ] según tratamiento	Concentración de BZ [%]			
	0	1	3	5
<b>Inicial</b>	7.7	8.8	9.6	10.3
<b>Control</b>	13.5	14.8	13.8	16.1
<i>Gleophyllum trabeum</i>	12.8	14.8	17.7	18.5
<i>Trametes versicolor</i>	14.0	13.1	14.1	18.9

En las Figuras 43, 44 y 45 se muestran los especímenes de CPM elaborados con partículas de madera de pino, PP, MAPP y BZ. Se evidencia una alteración de la claridad inicial debido probablemente a la acción de la humedad en el CPM, resultado reportado también por Verhey *et al.* (2003).

Se observa que a mayores concentraciones de BZ, los especímenes presentan mayor claridad. Esto es debido probablemente a que las mayores concentraciones de BZ propician una mayor blancura por el blanco intenso del agente preservante y coincide con la

tendencia encontrada en la claridad inicial e intemperismo. Además se puede distinguir que a mayor concentración de BZ, la alteración de la claridad es mayor probablemente debido a la acción de éste.

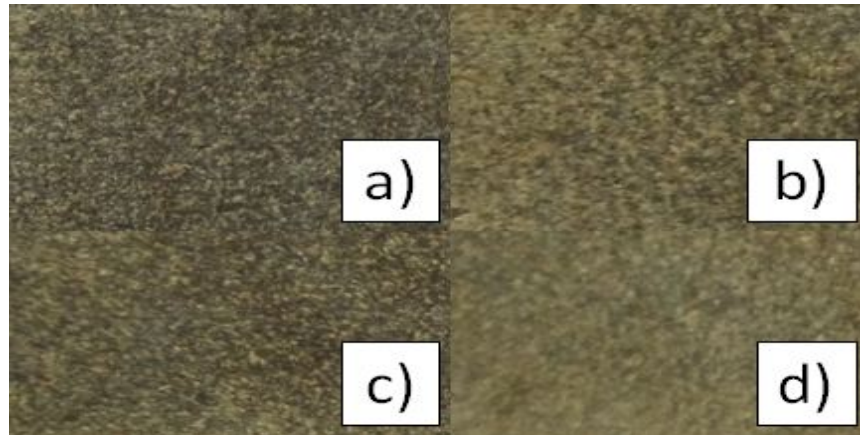


Figura 43. Especímenes de CPM utilizados como controles (no expuestos a hongos) en ensayo de biodeterioro de bloque suelo, luego de 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc.

Los valores máximos de blancura de los especímenes de CPM expuestos a biodeterioro alcanzan en las 16 semanas los mismos valores que los expuestos a intemperismo en tan solo 9 días.

Los valores más bajos corresponden a los controles, es decir, fueron los que menos se aclararon y es debido probablemente a una menor absorción de humedad en comparación con los otros procesos en donde el hongo favoreció esta absorción.



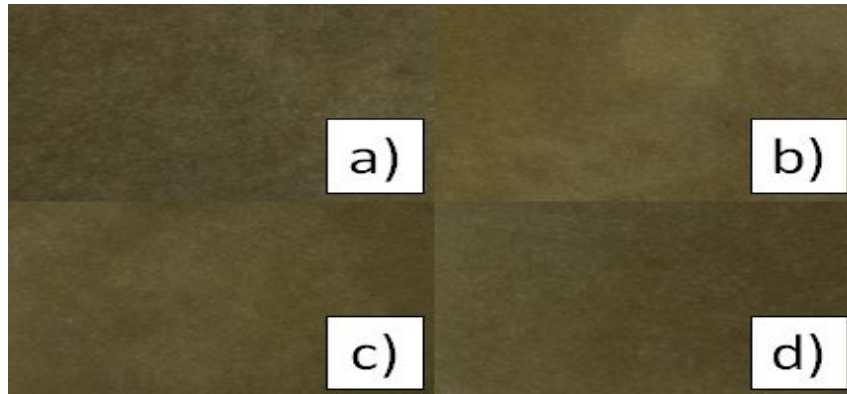


Figura 44. Especímenes de CPM, expuestos a *Gleophyllum trabeum* en bloque suelo por 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc.

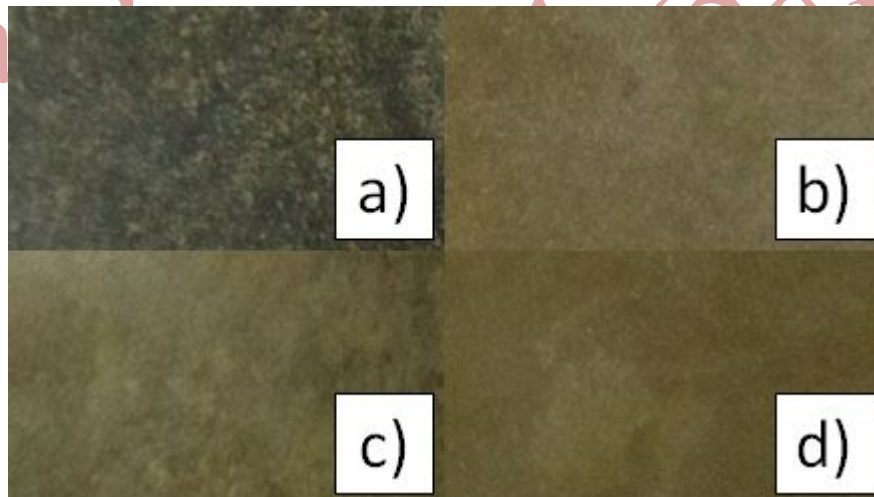


Figura 45. Especímenes de CPM, expuestos a *Trametes versicolor* en bloque suelo por 16 semanas. Donde a, b, c y d corresponden a concentraciones de 0, 1, 3 y 5% de concentración de borato de zinc.

## 7.3 Ensayo de intemperismo

### 7.3.1 Factores climáticos

Los factores climáticos en el periodo de exposición al intemperismo de 6 meses; desde mediados de Mayo a Noviembre de 2011, se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Factores climáticos en el tiempo de exposición de los CPM a intemperismo.

Meses	Precipitación [mm]	Humedad relativa [%]	Temperatura [°C]		
			Máxima	Media	Mínima
Mayo	14	52	33	24	13
Junio	57	61	34	24	16
Julio	244	84	28	22	16
Agosto	132	77	27	22	16
Septiembre	47	72	27	21	15
Octubre	79	66	26	18	13
Noviembre	0	59	26	16	8

### 7.3.2 Colorimetría de los CPM

Se observa una alteración de la claridad inicial (9%) hasta valores de 33% para las cuatro concentraciones de BZ luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural (Figura 46). Se observó que los CPM que contenían mayores concentraciones de BZ (5%) presentaron valores más bajos, que corresponden a menores alteraciones de la claridad, en comparación con los de menor concentración de BZ (Figura 47). Esto tuvo una relación directa con los valores iniciales, donde los especímenes elaborados con mayor cantidad de BZ tenían mayor claridad.

Al respecto Gnatowski *et al.* (2007), reportaron que existe un efecto negativo en la oxidación en especímenes elaborados con borato de zinc, lo que podría llevar a una menor decoloración en los CPM que contienen mas BZ. Esto no se cumplió, una de las razones podría ser por las mínimas concentraciones de BZ.

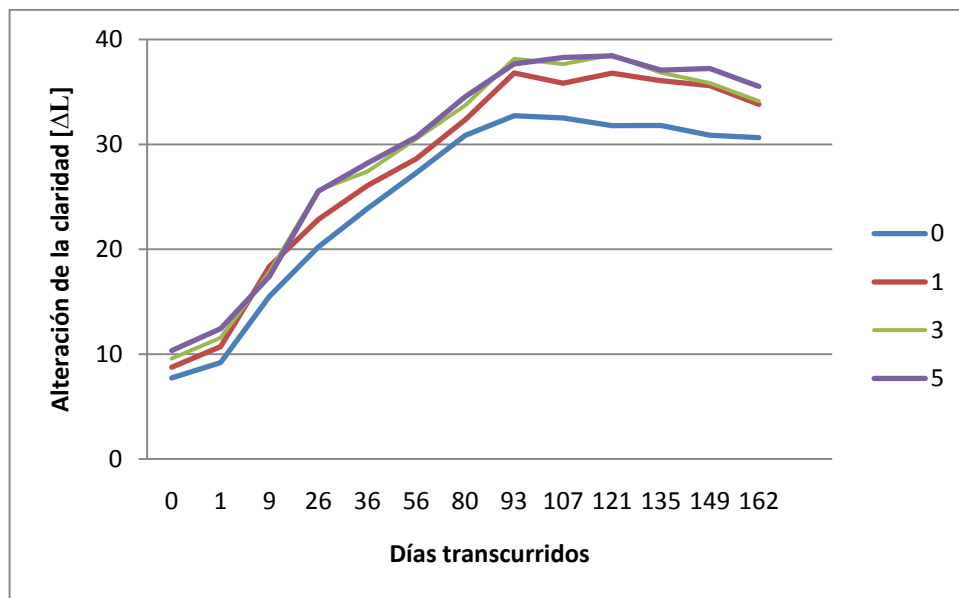


Figura 46. Alteración de la claridad en los CPM según concentración de BZ en 162 días de exposición.

Al respecto, Gnatowski *et al.* (2007) y Fabiyi y McDonald (2010) obtuvieron tendencias similares en CPM elaborados con partículas de madera de diferentes especies y PEAD. En esos ensayos se observó la alteración de la claridad por una oxidación luego de una exposición prolongada a intemperismo. Stark y Matuana (2007), reportaron resultados similares en especímenes de CPM elaborados por co-extrusión.

Los especímenes contenían 50% de partículas de madera de maple de malla 40, un 44% de PEAD y 6% en aditivos. Fueron expuestos a intemperismo acelerado el cual consistió en 108 minutos de radiación por arcos xenon y 12 minutos de chorros de agua y rayos UV. Reportaron una alteración de la claridad de 15% y de 32% en especímenes similares elaborados con PP.

Se observó que en los primeros 60 días los especímenes experimentan la mayor alteración de la claridad, estabilizándose al promediar los 90 días de exposición. Esto podría deberse a que en esa época los CPM fueron expuestos a las máximas precipitaciones (244 mm) y temperaturas (34 °C) del periodo de intemperismo (Gnatowski *et al.*, 2007).

La evolución hacia tonos más claros en los CPM obedece a la creación de grupos cromóforos en la lignina debido a que las reacciones de oxidación son aceleradas facilitando la absorción de la luz UV generando a su vez fenoles y carbonilos que fomentan la degradación de la madera (Fabiya *et al.*, 2008).

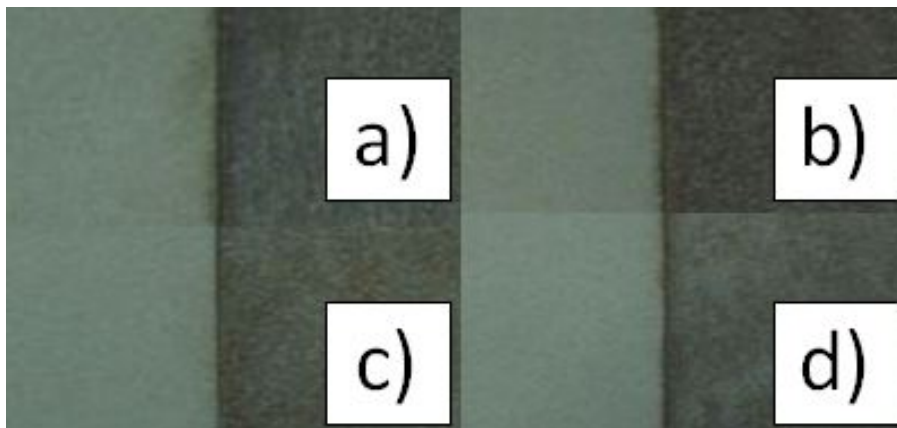


Figura 47. Comparación de claridad final e inicial de los especímenes de CPM sometidos a intemperismo natural donde a) 0%, b) 1%, c) 3% y d) 5% corresponden a las concentraciones de BZ.

### 7.3.3 Análisis de la superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 48, se presentan las micrografías de los especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos a intemperismo natural por 6 meses.

En general, todos los especímenes muestran mayores grietas y degradación en comparación con los iniciales. Estos resultados coinciden con Gnatowski *et al.* (2007) y Fabiya *et al.* (2008), los cuales encontraron grietas en especímenes de CPM sometidos a intemperismo.

A medida que se adicionó borato de zinc en los especímenes de CPM, se observó una menor degradación en la superficie de los mismos, a comparación de los que no contenían agente preservante. Esto pudo ser ocasionado por el efecto positivo como antioxidante del

borato de zinc en especímenes sometidos a intemperismo natural (Manning y Ascherl, 2007).

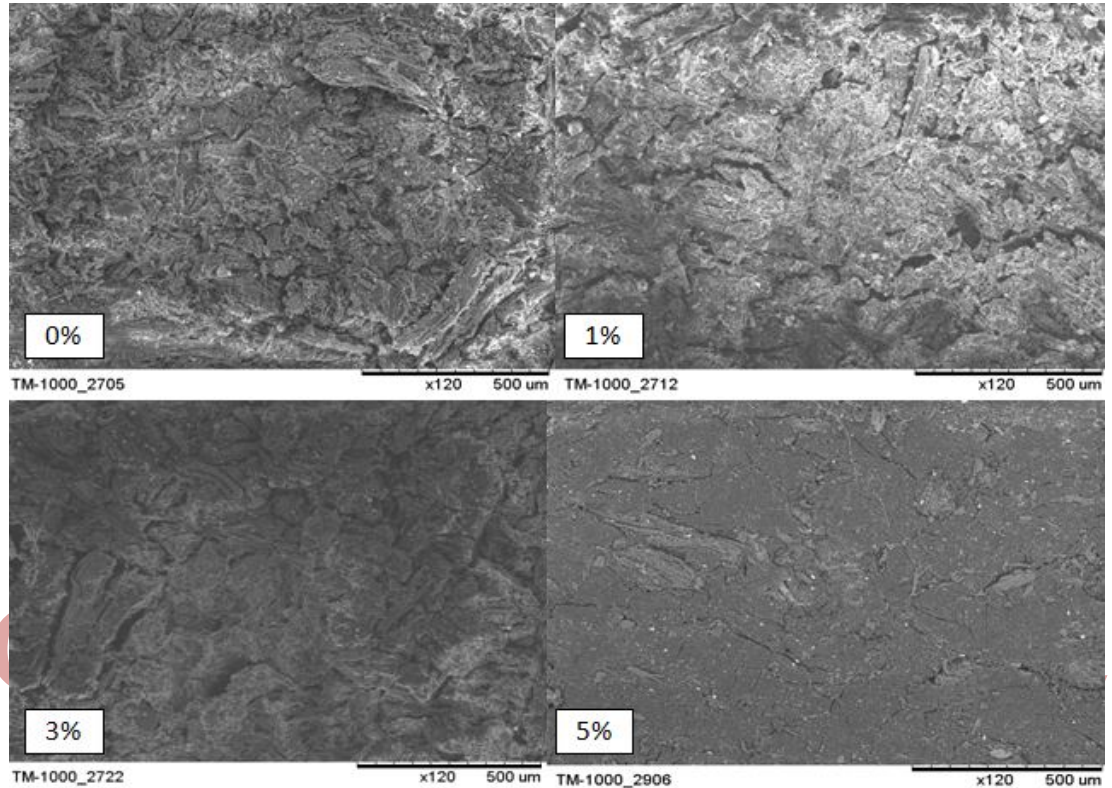


Figura 48. Micrografías de especímenes de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ y expuestos por 6 meses a intemperismo natural.

#### 7.3.4 Espectroscopía de infrarrojo de transformadas de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

En la Figura 49 se muestran los espectros de ATR-FTIR para CPM elaborados sin (0%) y con borato de zinc (5%). Los espectros de los CPM antes de la exposición son de color negro y los de color verde después de una exposición de 6 meses a intemperismo.

En todos los casos analizados, se presentó una banda ancha entre  $3300$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a grupos hidroxilo (OH) los cuales son característicos de la celulosa y/o a la humedad absorbida durante el proceso de intemperismo. Además, se observan bandas

medianas en 1040, 1100 y 1170  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a la formación de grupos alcoholes, las cuales podrían corroborar dicha banda (Stark y Matuana 2004).

Adicionalmente, se observaron bandas intensas en la región de 2800-2950  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a estiramientos C-H de cadenas alifáticas que provienen principalmente del PP, componente del CPM. La presencia de estas cadenas se confirma con los picos encontrados en 1380 y 1460  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a estiramientos del tipo C-C.

El espectro de los especímenes sometidos a intemperismo muestran un pico de gran intensidad en 1740  $\text{cm}^{-1}$ , debido al estiramiento del grupo carbonilo (C=O). La presencia de este estiramiento C=O podría explicarse por la oxidación de la lignina (componente de la madera), fomentada por la fotodegradación (Gnatowski *et al.*, 2007) y el deterioro del polipropileno. Con relación a la oxidación de PP, las rupturas de cadena generan a su vez grupos adicionales de C=O, además una vez que los CPM son degradados siguen siendo susceptibles a una mayor degradación debido a la inestabilidad de dichos grupos.

De acuerdo con Fabiyi y McDonald (2010), en la fotodegradación de los grupos cromóforos de la lignina, se generan ácidos carboxílicos, ésteres y quinonas. El pico de estiramiento de C-O en 1200-1250  $\text{cm}^{-1}$  podría corroborar ácidos carboxílicos (R-COOH) o ésteres (R-COOR), confirmando la degradación de la lignina en el CPM.

Estos C-O podrían corresponder también a unidades guayacilo, los cuales son características de la lignina de coníferas, esto concuerda con la madera utilizada para la elaboración del CPM, Pino (*Pinus* sp.).

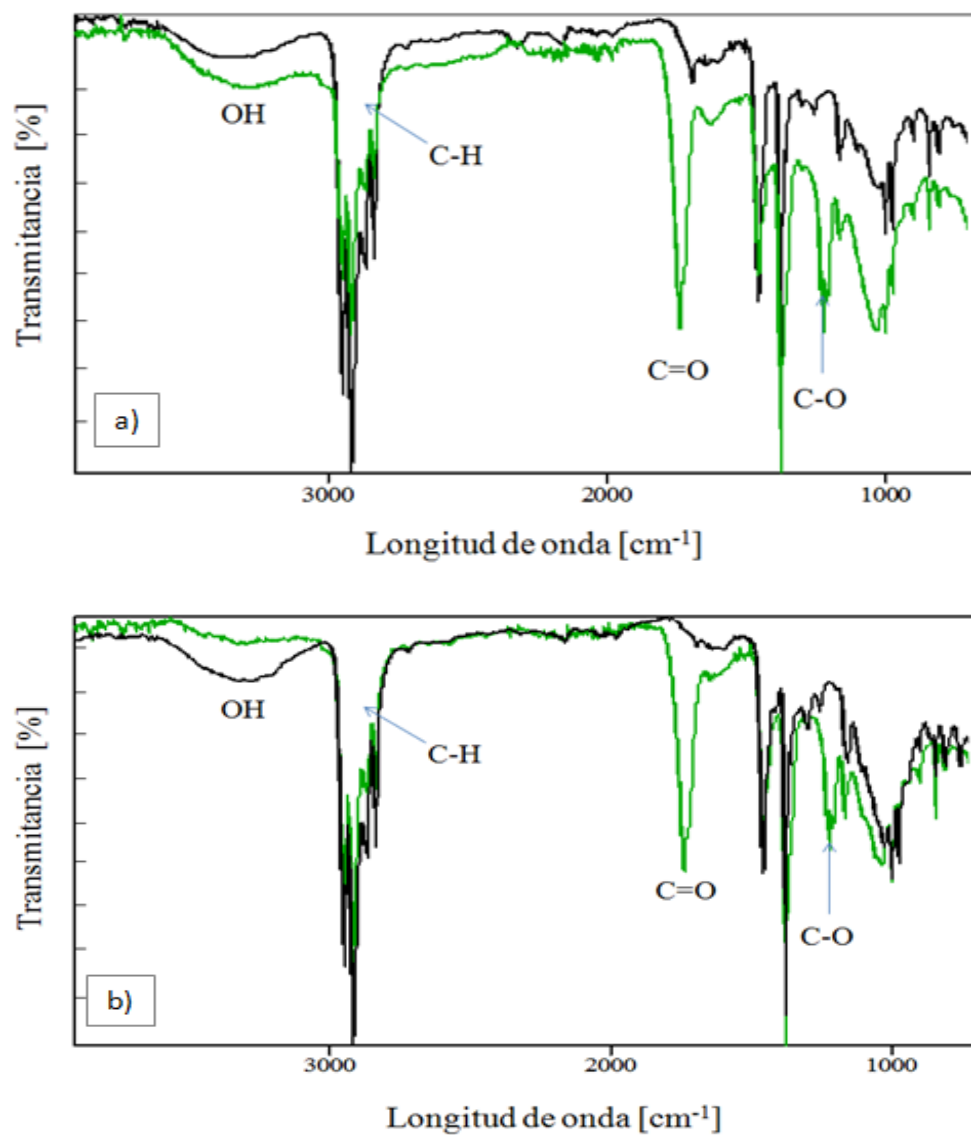


Figura 49. Espectros de ATR-FTIR de CPM elaborados con 0 (a) y 5% (b) de BZ, antes (negro) y después (verde) de ser sometidos a intemperismo por 6 meses.

El espectro de absorción de CPM elaborados sin BZ es semejante al espectro de 5%, sin embargo, el pico de estiramiento de C=O y de C-O es mayor en los compuestos que no contienen preservante. De esta manera, se podría confirmar el efecto antioxidante del BZ en los CPM.

### **7.3.5 Efecto del ensayo de intemperismo en las propiedades mecánicas de los CPM.**

#### *7.3.5.1 Resistencia a flexión*

En la Figura 50 se muestra el valor del MOE de los especímenes de CPM en flexión para las cuatro concentraciones de agente preservante.

Se observa una disminución del valor de MOE en flexión de los CPM en todas las concentraciones de agente preservante cuando se comparan con los valores promedios inicial (992 MPa) y final (837 MPa) luego de ser sometidos a intemperismo natural por 6 meses. Estos resultados concuerdan con Stark *et al.* (2004) los cuales reportan una disminución del MOE en 19, 33 y 43% en CPM elaborados por inyección luego de ser sometidos a 1000, 2000 y 3000 horas de exposición a intemperismo acelerado, respectivamente. La disminución en el desempeño en flexión en especímenes con BZ en diferentes proporciones también fue confirmada Verhey *et al.* (2003).

La disminución del desempeño en flexión pudiera deberse a la degradación de la lignina como componente de la madera o al polímero en el CPM. Esto daría como resultado una pérdida de la calidad de la superficie, aumentando la capacidad de absorber rayos UV y reduciendo sus propiedades mecánicas (Fabiya *et al.*, 2008).

Entre los especímenes expuestos a intemperismo natural por 6 meses, independientemente de la concentración de BZ, no se observaron diferencias significativas en el valor de MOE en flexión estática luego de la exposición a intemperismo natural por 6 meses, lo cual podría indicar que el BZ no tiene ninguna influencia sobre el desempeño del MOE en flexión estática de especímenes de CPM expuestos a intemperismo natural (ver anexo 11.3).



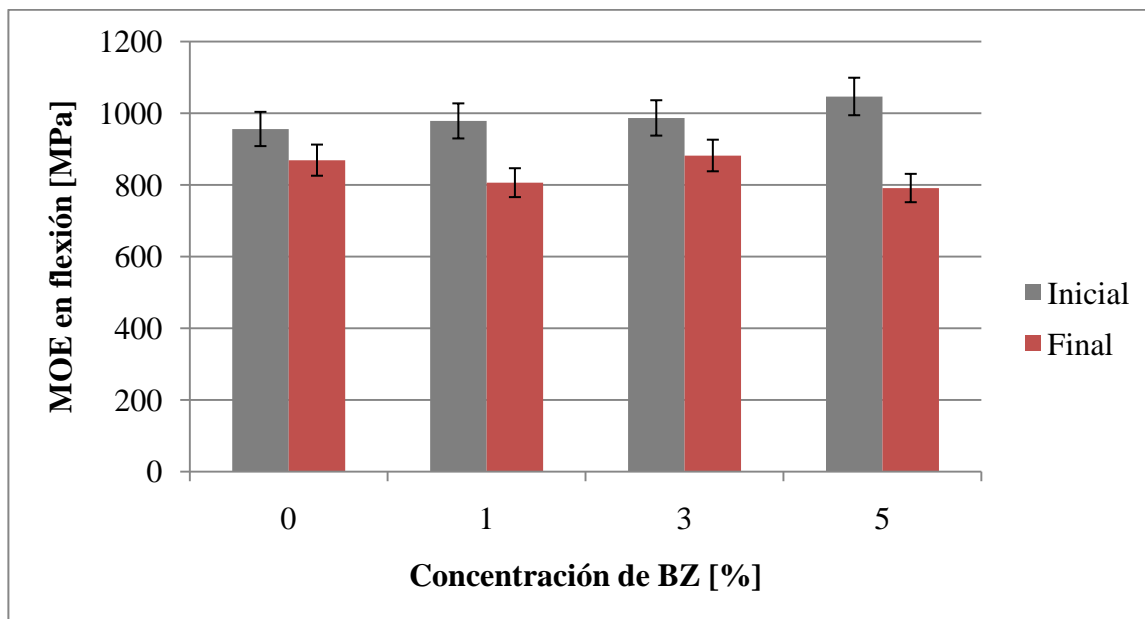


Figura 50. Resistencia en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural.

Stark y Matuana (2007), en especímenes elaborados con partículas de madera y PEAD y PP sometidos a intemperismo acelerado, reportaron valores de 1.85 y 1.65 GPa en flexión de CPM respectivamente. Estos valores son superiores a los encontrados en la presente investigación, debido probablemente a que los CPM elaborados por Stark y Matuana (2007) fueron manufacturados por el método de co-extrusión, evidenciando la importancia que tienen en los resultados los métodos de fabricación de los compuestos.

Quintana (2011) reportó tendencias similares a las encontradas en la presente investigación, en especímenes con 50/50 en proporción de partículas de madera de malla 60 y PP. Los valores descendieron de 3200 a 2400 MPa luego de un tiempo de exposición de 4 meses a intemperismo natural.

En la Figura 51 se muestra la resistencia máxima de los especímenes de CPM en flexión para las cuatro concentraciones de agente preservante.

Se observó una disminución significativa del valor de resistencia máxima en flexión de los CPM en comparación con los valores iniciales, en todas las concentraciones de agente preservante a excepción de la correspondiente a 3% de BZ.

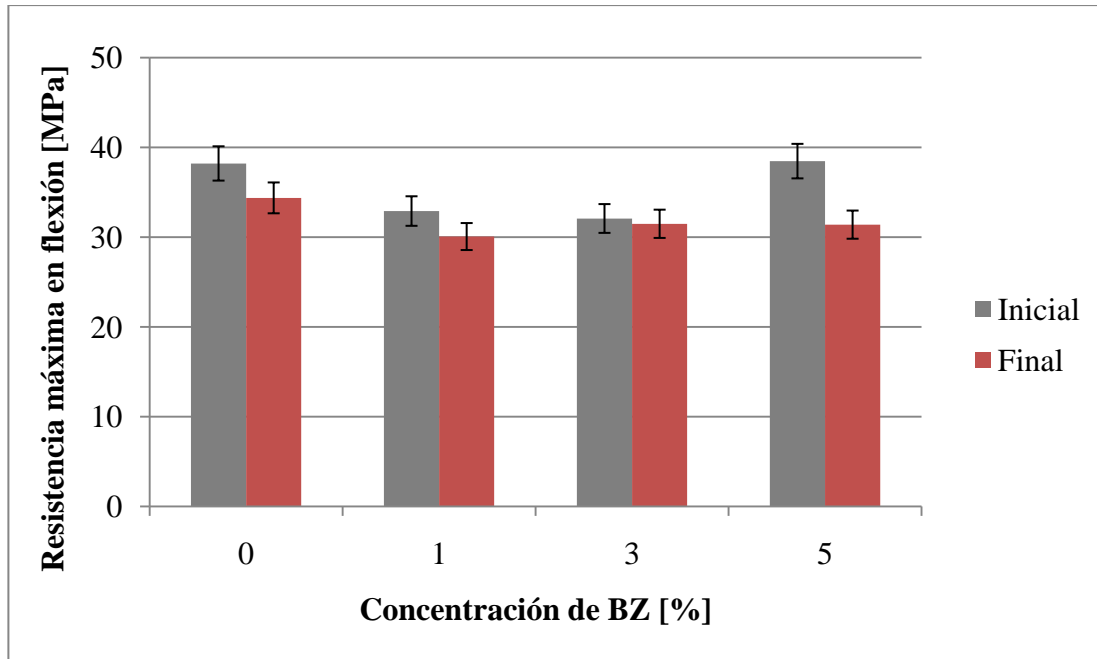


Figura 51. Resistencia máxima en flexión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural.

En los especímenes expuestos a intemperismo, independientemente de la concentración de BZ, no se observaron diferencias numéricamente significativas luego de la exposición a intemperismo natural por 6 meses. Esto podría indicar que el BZ no tiene ninguna influencia sobre el desempeño en resistencia máxima en flexión estática de especímenes de CPM luego de ser expuestos a intemperismo natural por 6 meses (ver anexo 8.3).

Se reportó una disminución en el valor de resistencia máxima a la flexión entre los valores promedios inicial (35 MPa) y final (32 MPa) luego de ser sometidos a intemperismo natural

por 6 meses. Estos resultados concuerdan con Stark *et al.* (2004), los cuales reportaron pérdidas de 12, 18 y 32% en la propiedad de resistencia a la flexión en especímenes de CPM elaborados por inyección, luego de ser expuestos a 1000, 2000 y 3000 horas de intemperismo acelerado, respectivamente. Verhey *et al.* (2003) reportaron tendencias similares en especímenes elaborados con partículas de madera y PP (50/50) en los valores de resistencia máxima a la flexión disminuyeron de 16 a 11 kJ/m<sup>2</sup> luego de una exposición de 6 meses a intemperismo natural. Esta tendencia también se reportó en ensayos de intemperismo acelerado.

#### 7.3.5.2 Resistencia a impacto

En la Figura 52 se muestra el efecto del intemperismo sobre los CPM en la propiedad de impacto. En general se observa una disminución del valor de resistencia al impacto en las 4 concentraciones de agente preservante. El valor inicial promedio para todas las concentraciones es de 672 J/m mientras que el final es de 648 J/m. Esta misma tendencia fue reportada por Quintana (2011) en CPM elaborados con partículas de madera de pino de malla 60 y PP en un tiempo de exposición de 4 meses; encontrando una disminución de 620 a 530 J/m.

Esta mayor diferencia en menor tiempo de exposición podría atribuirse a la acción del borato de zinc que fue utilizado en la presente investigación, debido a que ocasiona una menor oxidación del CPM (Gnatowski *et al.*, 2007), dando lugar a un mejor desempeño del CPM en la prueba de impacto. La disminución del valor de impacto obedece a la degradación de la lignina como componente de la madera y su consecuente efecto en el desempeño en la propiedad mecánica mencionada (Stark *et al.*, 2004).

No se observa una diferencia significativa entre especímenes elaborados con diferentes concentraciones de BZ. Se podría deducir que la concentración de agente preservante no tiene influencia en el desempeño a la propiedad referida.

Verhey *et al.* (2003) reportaron tendencias similares en CPM elaborados con partículas de madera y PP (50/50), luego de 6 meses de exposición a intemperismo, los valores de impacto descendieron de 0.9 a 0.8 kJ/m<sup>2</sup>. Además, reportó que las mayores pérdidas de peso se dieron entre los 3 y 12 meses y en especímenes con 60 y 70% de proporción de partículas de madera.

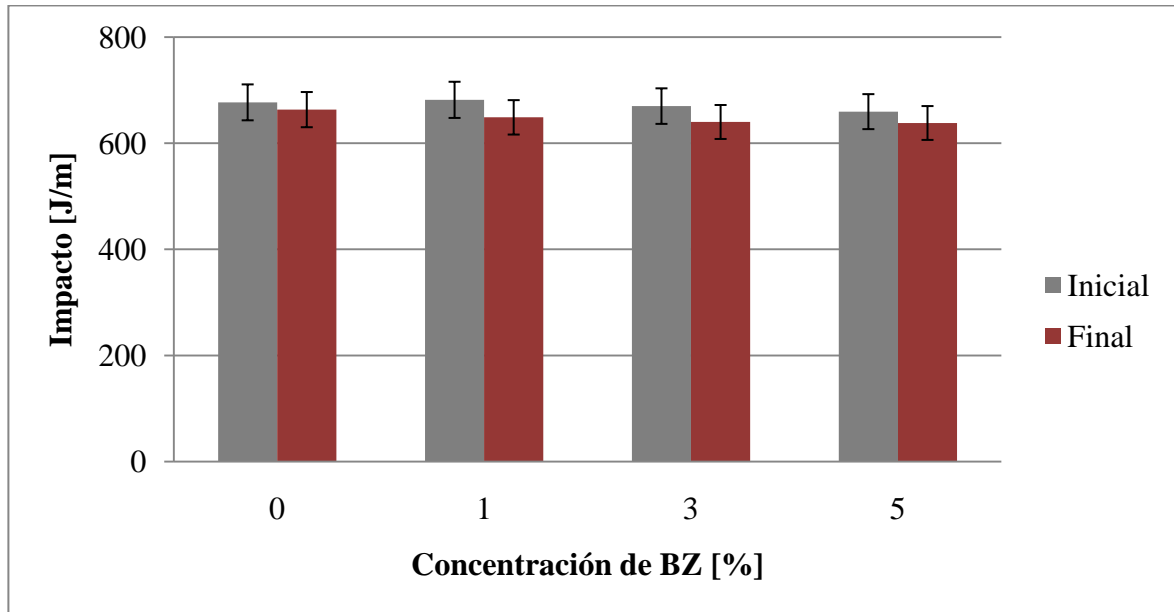


Figura 52. Resistencia al impacto de CPM antes y después del proceso de intemperismo por 6 meses.

### 7.3.5.3 Resistencia a tensión

En la Figura 53 se muestra el efecto del intemperismo natural luego de una exposición de 6 meses sobre los CPM en la propiedad de módulo de elasticidad en tensión. Se observa una disminución del valor del MOE en tensión para las 4 concentraciones de agente preservante cuando se comparan con los valores iniciales.

El valor inicial promedio para todas las concentraciones fue 1587 MPa mientras que el final es de 1418 MPa, por lo que se podría deducir que el MOE en tensión se ve afectado por la exposición a intemperismo natural debido probablemente a la degradación de la lignina

como componente de la madera y al rompimiento de las cadenas poliméricas del PP. Esta misma tendencia fue reportada por Quintana (2011), quien encontró una disminución en especímenes similares de CPM expuestos a intemperismo natural por 4 meses.

Al respecto, Fabiyi *et al.* (2008) indicaron que la absorción de rayos UV favorece la degradación del polímero, permitiendo una mayor facilidad de cristalización de las moléculas por su alta movilidad permitida. En consecuencia propiedades como viscosidad, fusión, peso molecular y propiedades mecánicas son afectadas.

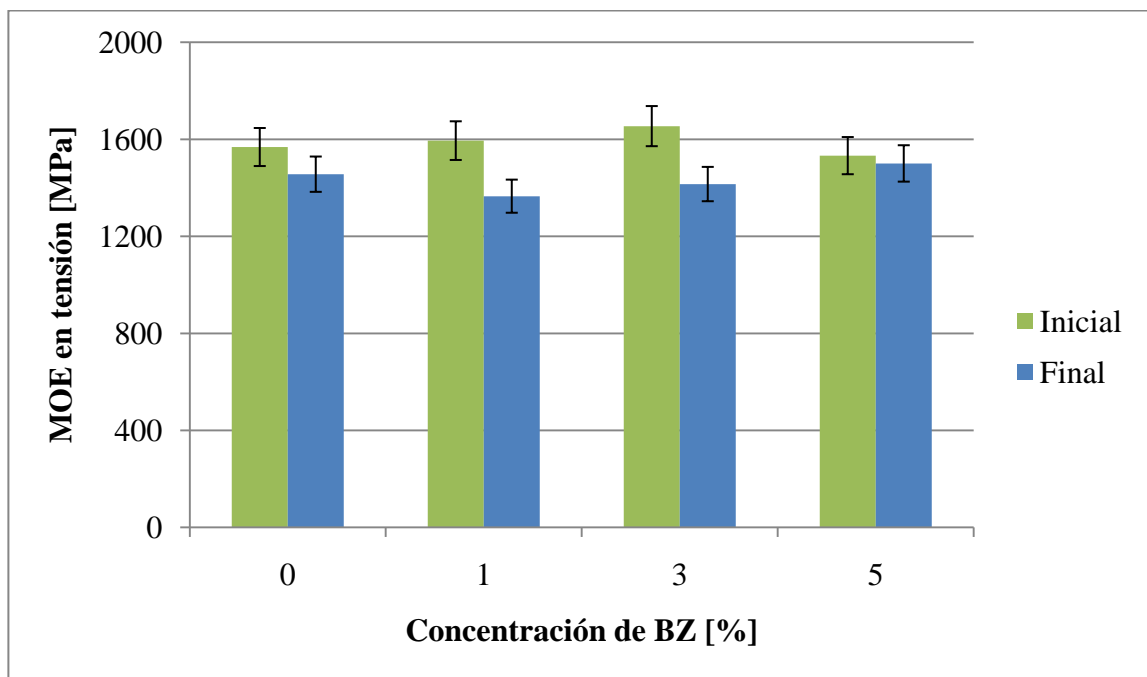


Figura 53. Efecto del borato de zinc en el módulo de elasticidad en tensión de CPM luego de exposición a intemperismo natural por 6 meses.

No se observa una diferencia significativa entre los valores finales de las cuatro concentraciones, por lo que se podría deducir que la concentración de agente preservante no tiene influencia en el desempeño de CPM sobre la propiedad referida (ver anexo 11.3).

En la Figura 54 se presentan los valores iniciales y finales de resistencia máxima a la tensión de CPM elaborados con partículas de madera de pino y PP.

Se observa un incremento significativo luego de la exposición a intemperismo natural por 6 meses (de 21 a 24 MPa), debido probablemente a un reordenamiento de las cadenas poliméricas. Este resultado coincide con lo reportado por Quintana (2011), donde especímenes similares de CPM elevaron su desempeño después de una exposición de 4 meses.

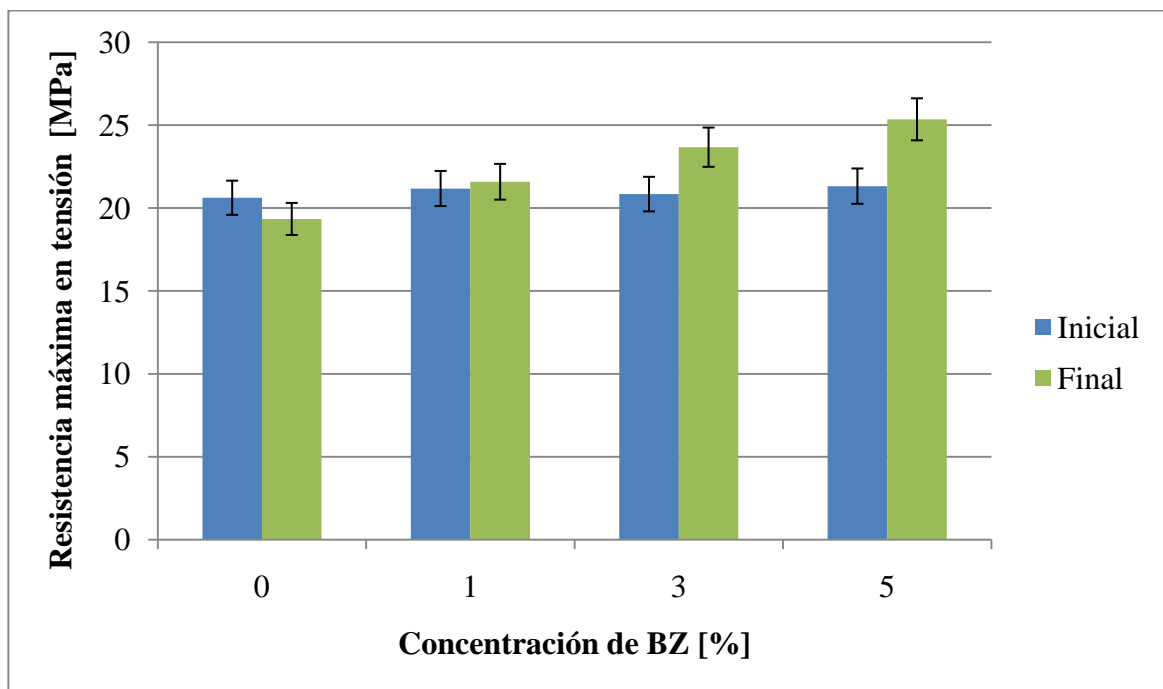


Figura 54. Resistencia máxima en tensión de CPM elaborados con diferentes concentraciones de BZ luego de ser sometidos a intemperismo por 6 meses.

La concentración de borato de zinc podría afectar de manera positiva en el desempeño de los CPM en la resistencia máxima en tensión luego de la exposición a intemperismo. Esto podría tener relación con el efecto negativo en la oxidación que produce el borato de zinc en especímenes de CPM expuestos a intemperismo (Gnatowski *et al.*, 2007) (ver anexo 11.3).

#### 7.4 Resumen de ensayos de biodeterioro de agar, bloque suelo y propiedades mecánicas de los especímenes expuestos a todos los tratamientos.

En general, como indica la Tabla 22 las pérdidas de peso en el método de bloque suelo son superiores en todos los casos a las del método agar.

El *G. trabeum* se presentó como el hongo más activo independientemente del tratamiento, la mayor pérdida de peso de todos los tratamientos y concentraciones fue de 3.6% correspondientes al hongo mencionado, tratamiento en bloque suelo y sin agente preservante.

En general, no se observa biodeterioro o degradaciones significativas debido probablemente a que los especímenes no contenían cantidades de partículas de madera en cantidades suficientes para esto, además el tamaño de malla 60 contribuyó a que fueran recubiertas en su totalidad por el polímero, dificultando su degradación.

Tabla 22. Pérdidas de peso de CPM con diferentes concentraciones de BZ expuestos a los hongos *Gleophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*.

Concentración de BZ [%]	Pérdidas de peso [%]					
	<i>Trametes versicolor</i>		<i>Gleophyllum trabeum</i>		Control	
	Agar	Suelo	Agar	Suelo	Agar	Suelo
<b>0</b>	1.5	2.6	3.1	3.6	0.5	1.7
<b>1</b>	0.8	0.8	0.5	1.6	0.4	1.6
<b>3</b>	0.5	1.1	0.5	1.1	0.4	1.6
<b>5</b>	0.4	0.7	0.4	0.9	0.4	1.7

Respecto a la influencia en las propiedades mecánicas (Tabla 23), se observa que la concentración de borato de zinc no tuvo efecto en las resistencias iniciales de los especímenes de CPM que no fueron expuestos a ningún tratamiento.

Tabla 23. Propiedades mecánicas de CPM según concentraciones de BZ en diferentes tratamientos

Tratamiento	Concentración de BZ [%]	Propiedad mecánica					
		Flexión		Tensión		Impacto [J/m]	
		MOE [MPa]	MOR [MPa]	MOE [MPa]	MOR [MPa]		
Iniciales	0	956	38	1568	21	677	
	1	979	35	1594	21	682	
	3	987	36	1654	21	670	
	5	1047	38	1533	21	660	
Intemperismo	0	869	34	1456	19	663	
	1	806	30	1365	22	649	
	3	882	31	1415	24	640	
	5	791	31	1500	25	638	
Método agar	Control	0	930	38	1588	23	711
		1	902	35	1631	19	721
		3	933	36	1685	19	721
		5	947	36	1614	19	708
	<i>Gleophyllum trabeum</i>	0	874	39	1429	21	633
		1	842	36	1455	19	681
		3	875	37	1605	18	728
		5	870	37	1522	23	724
	<i>Trametes versicolor</i>	0	901	37	1528	26	661
		1	904	35	1572	25	698
		3	917	37	1537	25	725
		5	910	36	1564	24	753
Método bloque suelo	Control	0	854	38	1363	26	719
		1	834	36	1563	24	670
		3	847	36	1557	24	701
		5	915	36	1570	25	740
	<i>Gleophyllum trabeum</i>	0	857	39	1277	28	599
		1	852	34	1409	23	650
		3	883	36	1496	25	694
		5	873	36	1561	24	622
	<i>Trametes versicolor</i>	0	861	38	1609	25	608
		1	890	35	1493	23	656
		3	900	36	1572	24	731
		5	909	36	1544	24	723



Respecto a la resistencia en diferentes desempeños mecánicos de los especímenes sometidos a intemperismo, se observa que no hubo ninguna influencia en las propiedades mecánicas evaluadas, a excepción de la resistencia máxima en tensión, donde el borato de zinc influyó positivamente. Esto pudo deberse a la acción negativa sobre la oxidación que tiene el borato de zinc (Gnatowski *et al.*, 2007). Al retrasar la oxidación en estos CPM aumentó el valor de la resistencia mencionada a medida que contenían mayores concentraciones de BZ.

Se realizaron dos ensayos de biodeterioro, uno en agar y otro en bloque suelo. En los ensayos en agar se observó una influencia positiva del borato de zinc en los ensayos de resistencia al impacto, a medida que aumentó la concentración de agente preservante lo cual podría indicar que al evitar una pérdida de peso en el CPM, se mejoró el desempeño en la propiedad establecida. Se observó una influencia negativa del borato de zinc en los especímenes sometidos a esfuerzos de resistencia máxima en tensión.

Respecto al biodeterioro en suelo, se observó un efecto positivo del borato de zinc en los especímenes de CPM sometidos al módulo de elasticidad en tensión y el ensayo de impacto, el resultado en impacto es similar al reportado en los ensayos mecánicos de los especímenes sometidos a agar. Se podría deducir que el ensayo de resistencia al impacto es un buen indicador para evaluar el biodeterioro en especímenes de CPM. Se observó una influencia negativa del borato de zinc en la resistencia máxima en flexión.

Es importante señalar que en los controles de los ensayos de biodeterioro, los que no fueron expuestos a hongos pero sí a la humedad del proceso, se observaron ligeras tendencias positivas en las propiedades mecánicas de resistencia máxima a la tensión. Esto pudo haberse debido por el efecto positivo que tiene el borato de zinc en la resistencia a la absorción de humedad (Manning y Ascherl, 2007), al aumentar la concentración de BZ, se mejoraron los desempeños en la propiedad referida.

En general no se observan cambios sustanciales en las propiedades mecánicas, esto pudo haberse debido a la concentración de partículas de madera utilizada la cual fue de 50%. Al

respecto, Simonsen *et al.* (2004) indicaron que para que se puedan evaluar cambios en CPM son necesarias concentraciones mayores a 60%.

Cárdenas, A (2012)

## VIII. CONCLUSIONES

- El borato de zinc resultó ser un eficiente agente preservante contra el ataque de hongos xilófagos en CPM.
- No se observa una diferencia entre el método de agar o bloque suelo en la evaluación del biodeterioro por hongos xilófagos en los CPM.
- La exposición al intemperismo afectó negativamente las propiedades mecánicas de los CPM.
- El borato de zinc influyó positivamente en la resistencia al impacto y el MOE en tensión de los CPM expuestos a biodeterioro por hongos xilófagos, así como en el MOR en tensión de los CPM expuestos a intemperismo.

## **IX. RECOMENDACIONES**

- Evaluar la pérdida de peso en especímenes de CPM por periodos de 20 semanas o más, con el fin de evaluar posibles pérdidas de peso mayores.
- Analizar la influencia por separado de la lluvia y la temperatura con el fin de enfocar esfuerzos en determinar el factor que incida más en la degradación del color.

Cárdenas, A (2012)

## X. BIBLIOGRAFÍA

American Society for Testing and Materials. 2003. Standard Test Method for tensile properties of plastics. ASTM D 638-03.

American Society for Testing and Materials. 2004. Standard Test Method for Impact Resistance of Flat, Rigid Plastic Specimen by Means of a Striker Impacted by a Falling Weight (Gardner Impact) ASTM D5420-04.

American Society for Testing and Materials. 1999. Standard Test Method for wood preservatives by laboratory soil-block culture. ASTM D1413-99.

American Society for Testing and Materials. 2004. Standard Method of accelerated laboratory testing of natural decay resistance of woods. ASTM D2017.

American Society for Testing and Materials. 1998. Standard Test Method for Water absorption of plastics. ASTM D570-98.

American Society for Testing and Materials. 2003. Standard Test Methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and insulating materials. ASTM D 790-03.

American Wood Preservers Association. 1991. Standard Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil Block Cultures. AWPA E10-91.

Bledzki, A; Faruk, O. 2004. Creep and impact properties of wood fibre - polypropylene composites: influence of temperature and moisture content. Composites Science and Technology 64: 693 -700.

Cauldfield, D; Clemons, C; Jacobson, R; Rowell, R. 2005. Wood Thermoplastic Composites. Chapter 13 of Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites 365-378.

Clemons, C. 2002. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest Products Journal*. 52(6): 10-18.

EN 113:1997. 1997. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes. Determination of the toxic values.

Fabiyi, J; McDonald, A. 2010. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(10): 1434-1440.

Fabiyi, J; McDonald, A; Wolcott, M; Griffiths, P. 2008. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*. 93 (8): 1405-1414.

Fabiyi, J; McDonald, A; Morrell, J; Freitag, C. 2011. Effects of wood species on durability and chemical changes of fungal decayed wood plastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 42(5): 501-510.

Forest Products Laboratory. 2010. Wood handbook—Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 463 p.

Gacitua, W; Wolcott, M. 2007. Morphology of wood species affecting wood plastic interaction: mechanical interlocking and mechanical properties. 9<sup>th</sup> International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites. Madison, WN, May 21-23.

Gauthier, R; Gauthier, H; Joly, C. 1999. Compatibilization between lignocellulosic fibers and polyolefin matrix. 5<sup>th</sup> International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites. Madison, WN, May 26-27.

Gnatowski, M; Stevens, C; Leung, M. 2007. Radiation induced degradation of wood - plastic composites in the field and in laboratory conditions. 9<sup>th</sup> International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites. Madison, WN, May 21-23.

Gurhan, D; Cakal, G; Eroglu, I; Ozkar S. 2009. Improved synthesis of fine zinc borate particles using seed crystals. *Journal of Crystal Growth*. 311: 1545 - 1552.

Hee Soo,K; Byoung Ho, L; Seung Woo, C; Sumin, K; Hyun Joong, K. 2007. The effect of types of maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio flour filled polypropylene composites. *Composites: Part A* 38: 1473 - 1482.

Ibach, R; Clemons, C. 2002. Biological resistance of Polyethylene composites made with chemically modified fiber or flour. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory. In the Proceedings from the 6th Pacific-Rim Biobased Composites Symposium, November 10-13.

Ibach, R; Clemons, C; Schumann, R. 2007. Wood Plastic Composites with reduced moisture: Effect of chemical modification on durability in the laboratory and field. 9<sup>th</sup> International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites. Madison, WN, May 21-23.  
Lebow, S. 2007. Preservative Treatments for Building Components. *Wood Protection*.  
March 21-23, 2006 New Orleans, Louisiana, USA. Forest Products Society c2007, 57-64.

Lomeli, M; Ochoa, H; Fuentes, F; García, S; Cerpa, A; Silva, J. 2009. Evaluation of accelerated decay of wood plastic composites by *Xylophagus* fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 63(8): 1030-1035.

Lopez, J; Cooper, P; Sain, M. 2005. Evaluation of proposed test methods to determine decay resistance of natural fiber plastic composites. *Forest Products Journal*. 55(12):95-99.

Manning, M; Ascherl, F. 2007. Wood-Plastic Composite Durability and the Compelling Case for Field Testing. 9<sup>th</sup> International Conference on Wood BioFiber Plastic Composites. Madison, WN, May 21-23.

Mankowski, M; Morrell, J. 2000. Patterns of fungal attack in wood-plastic composites following exposure in a soil block test. *Wood Fiber Science*. 32(3): 340-345.

McGraw, D; Smith, P. 2007. Opportunities for woodfiber – plastic composites in the U.S recreational bridge market. *Forest Products Journal*. 57(3): 76-83.

Morrell, J; Stark, N; Pendleton, D; McDonald, A. 2010. Durability of Wood-Plastic Composites. 10<sup>th</sup> International Conference on Wood Biofiber Plastic Composites. Madison, WN, May 11-13, 2010.

Morris, I; Cooper, P. 1998. Recycled plastic/wood composite lumber attacked by fungi. *Forest Products Journal*. 48(1): 86-88.

Obanda, D; Shupe, T; Barnes, M. 2008. Reduce leaching of boron - based wood preservatives. A review of research. *Bioresource Technology* 99: 7312 - 7322.

Pendleton, D; Hoffard, T; Adcock, T; Woodward, B; Wolcott, M. 2002. Durability of an extruded PEAD/Wood composite. *Forest Products Journal*. 52(6): 21-27.

Quintana, F. 2011. Diseño de formulación de compuesto de madera - polipropileno para manufacturas de uso en exteriores. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Productos Forestales. Universidad de Guadalajara, Jalisco, México. 127 p.

Rowell, R. 2006. Advances and Challenges of Wood Polymer Composites. 8<sup>th</sup> Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium “Advances and Challenges in Biocomposites”. Kuala Lumpur. Nov 20-23.

Schirp, A; Ibach, R; Pendleton, D; Wolcott, M. 2008. Biological degradation of Wood Plastic Composites (WPC) and strategies for improving the resistance of WPC against biological decay. *American Chemical Society*. 29: 480-507.

Segerholm, B; Rowell, R; Larsson-Brelid, P; Walinder, M; Westin, M; Alfredsen, G. 2007. Characteristics of extruded wood plastic composites made from chemically modified wood. 9<sup>th</sup> International Conference on Wood BioFiber Plastic Composites. Madison, WN, May 21-23.



Shao, L; Tsu, Y; Sheng, L; Te, Y. 2012. Optimized material composition to improve the physical and mechanical properties of extruded wood plastic composites (WPC's). *Construction and Building materials*. 29: 120-127.

Silva, A; Freitag, C; Morrell, J; Gartner, B. 2002. Effect of fungal attack on creep behavior and strength of wood plastic composites. *The Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*.

Silva, J. 2004. Development of an accelerated method for assessing decay of wood plastic composites (WPCs). Ph.D. Dissertation, Oregon State University, Corvallis, Oregon. 189 p.

Silva, J; Gartner, B; Morrell, J. 2006. Towards the development of accelerated methods for assessing the durability of wood plastic composites. *Journal of Testing and Evaluation*. 35(2).

Simonsen, J. 1997. Efficiency of reinforcing materials in filled polymer composites. *Forest Products Journal*. 47(1): 74-81.

Simonsen, J; Freitag, C; Silva, A; Morrell, J. 2004. Effect on performance of borate biocides against a brown rot fungus. *Holzforschung*. 58: 205-208.

Smith, P; Walcott, M. 2006. Opportunities for wood/natural fiber-plastic composites in residential and industrial applications. *Forest Products Journal*. 56(3): 4-11.

Solis, M; Lisperguer, J. 2002. Compuestos mixtos a base plásticos y madera. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío. Concepción, Chile. *Theoria* 11; 35-40.

Stark, N. 1997. Effect of species and particle size on properties of wood-flour-filled polypropylene composites. In: *Proceedings of functional fillers for thermoplastic and thermosets*. San Diego, California. December 8-10.

Stark, N; Matuana, L; Clemons, C. 2004. Effect of Processing Method on Accelerated Weathering of Woodflour-PEAD Composites. The Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites.

Stark, N; Matuana, L. 2004. Surface chemistry changes of weathered PEAD/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. Polymer degradation and stability 86: 1-9.

Stark, N; Matuana, L. 2007. Coating WPC's using co-extrusion to improve durability. In proceedings: Coating Wood and Wood Composites: Designing for durability. Seattle, WA. July 23-25.

Stark, N. 2007. Considerations in the Weathering of Wood Plastic Composites. 3rd Wood Fiber Polymer Composites International Symposium. March 26-27.

Technical association of the pulp and paper industry. TAPPI. 2002. 527-2002. Color of Paper and Paperboard.

Verhey, S; Laks, P; Richter, D. 2001. Laboratory Decay Resistance of WoodFiber/Thermoplastic Composites. Forest Product Journal. 51(9): 44-49.

Verhey, S; Laks, P; Richter, D; Keranen, E; Larkin, G. 2003. Use of field stakes to evaluate the decay resistance of woodfiber - thermoplastic composites. Forest Product Journal. 53(5):67-74.

Wang, W; Morrell, J. 2004. Water sorption characteristics of two plastic composites. Forest Product Journal. 54(12): 209-212.

Wolcott, M; Englund, K. 1999. A technology review for wood-plastic composites. 33rd International Particleboard/Composite Materials Symposium Proceedings. Washington State University, Pullman, WA, April 13-15.

Zabel, R; Morrell, J. 1992. Wood microbiology: Decay and its prevention. Academic Press, San Diego, CA. 474 p.

Cárdenas, A (2012)

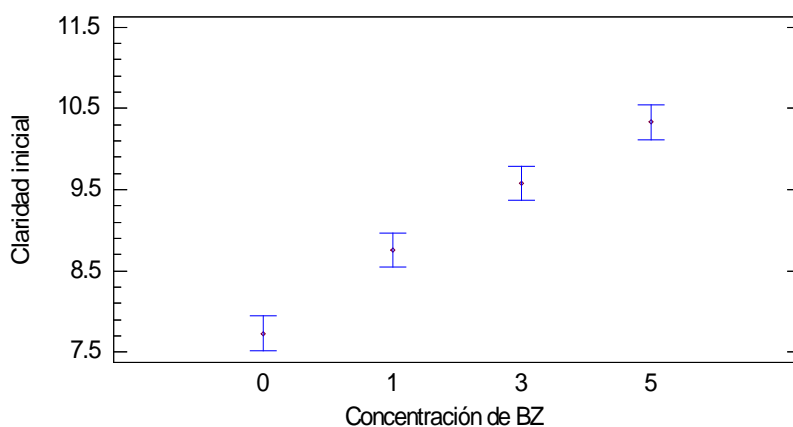
## XI. ANEXOS

### 11.1 Alteración de la claridad en los especímenes de CPM.

**Tabla ANOVA para claridad inicial por concentración de BZ**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	14.9131	3	4.97102	66.16	0.0000
Intra grupos	0.901625	12	0.0751354		
Total (Corr.)	15.8147	15			

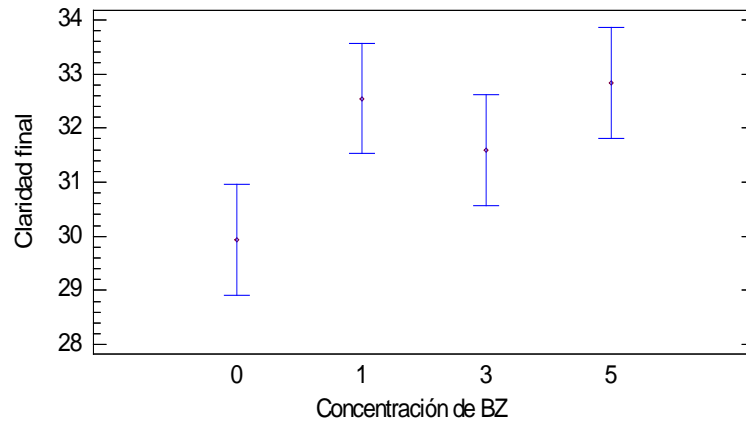
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para claridad final por concentración de BZ**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	20.4357	3	6.8119	3.89	0.0375
Intra grupos	21.0381	12	1.75318		
Total (Corr.)	41.4738	15			

Medias y 95.0% de Fisher LSD

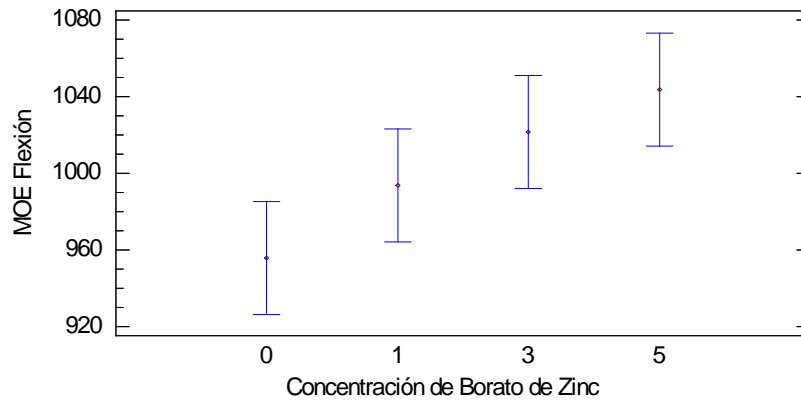


## 11.2 Valores iniciales de las propiedades mecánicas.

Tabla ANOVA para MOE Flexión por concentración de BZ

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	21333.2	3	7111.07	3.70	0.0340
Intra grupos	30779.6	16	1923.72		
Total (Corr.)	52112.8	19			

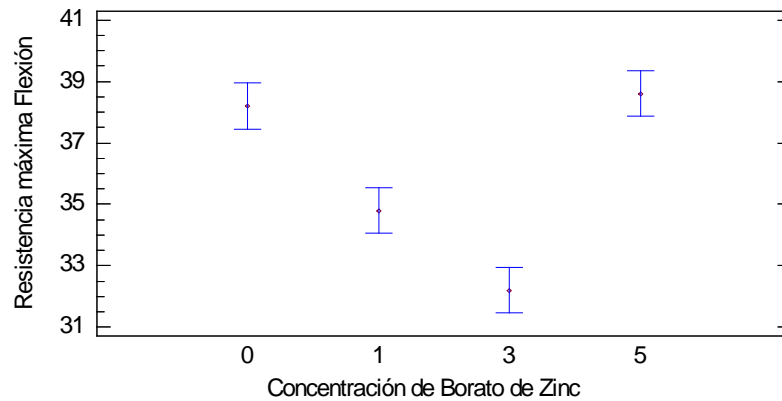
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión por concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	137.35	3	45.7833	37.37	0.0000
Intra grupos	19.6	16	1.225		
Total (Corr.)	156.95	19			

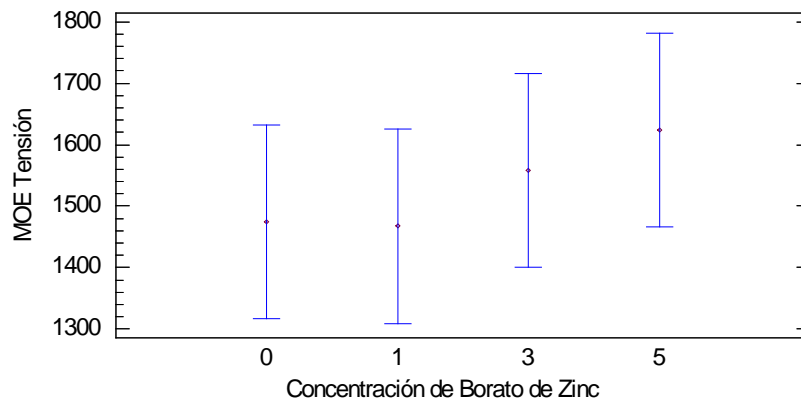
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para MOE Tensión por concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	83909.8	3	27969.9	0.50	0.6849
Intra grupos	887788.	16	55486.8		
Total (Corr.)	971698.	19			

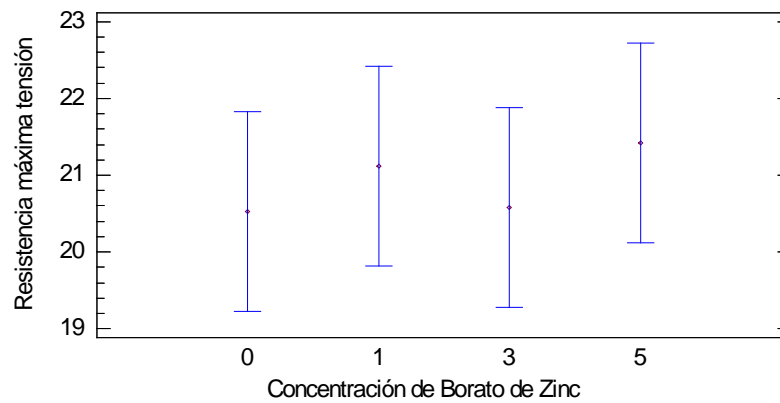
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión por concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	2.77526	3	0.925085	0.25	0.8630
Intra grupos	60.1982	16	3.76239		
Total (Corr.)	62.9735	19			

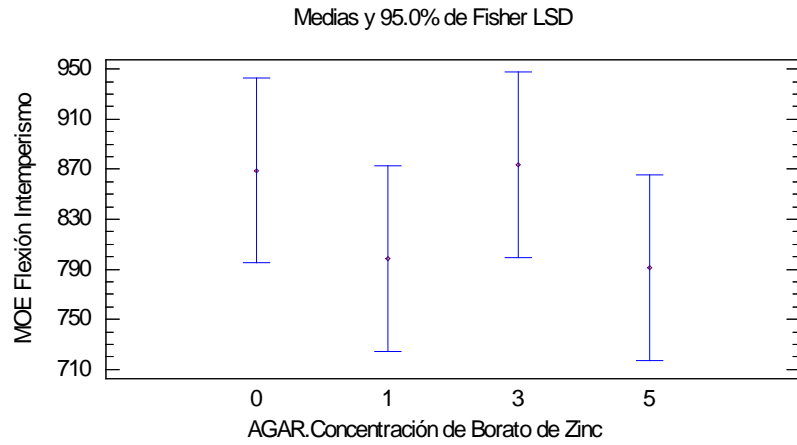
Medias y 95.0% de Fisher LSD



## 11.3 Valores de las propiedades mecánicas de los especímenes luego de ser expuestos a intemperismo natural.

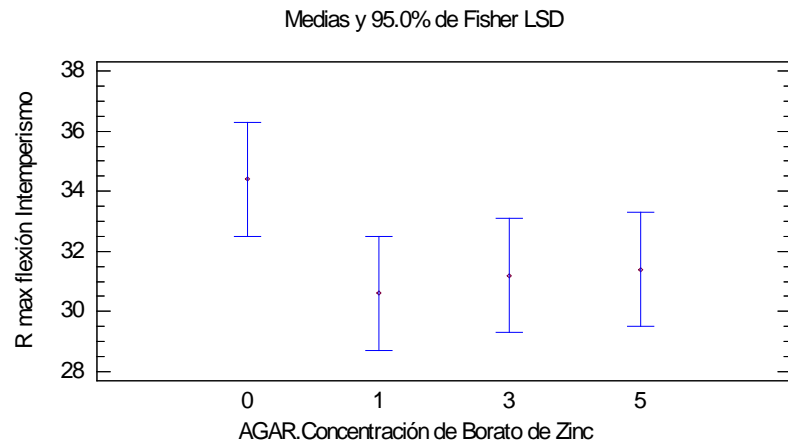
**Tabla ANOVA para MOE Flexión por concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	29293.8	3	9764.58	0.80	0.5104
Intra grupos	194595.	16	12162.2		
Total (Corr.)	223889.	19			



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión por concentración de BZ**

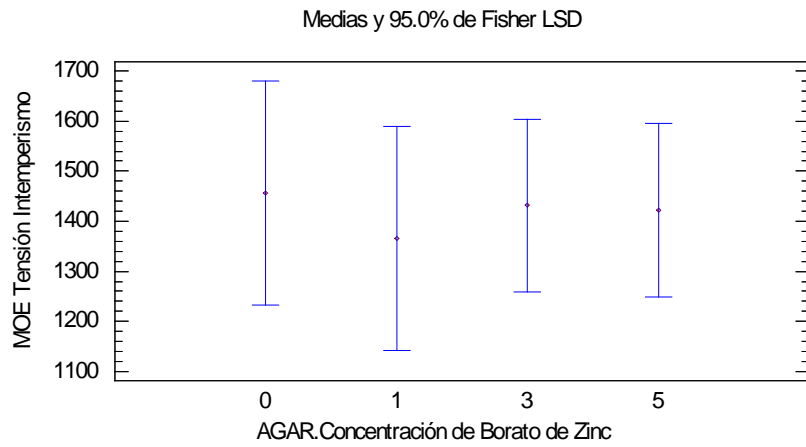
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	43.4	3	14.4667	1.80	0.1873
Intra grupos	128.4	16	8.025		
Total (Corr.)	171.8	19			



**Tabla ANOVA para MOE Tensión por concentración de BZ**

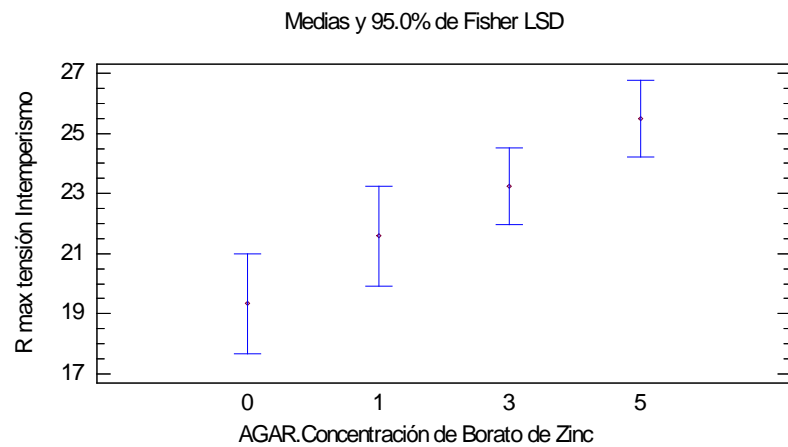
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	13518.3	3	4506.11	0.07	0.9741
Intra grupos	757061.	12	63088.4		
Total (Corr.)	770579.	15			





**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión por concentración de BZ**

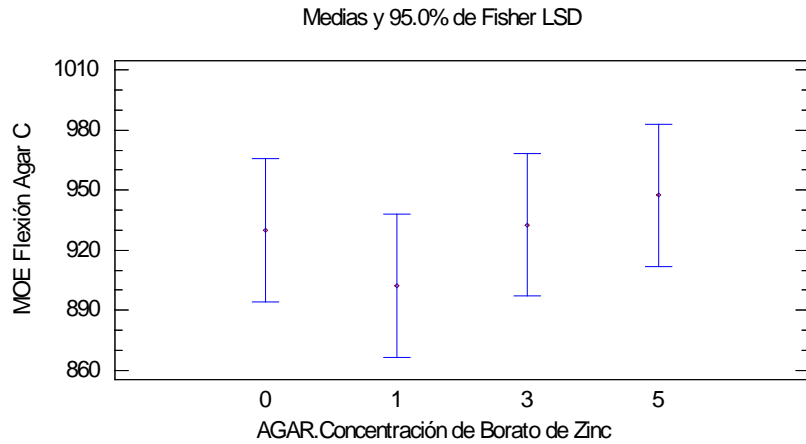
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	77.264	3	25.7547	7.40	0.0046
Intra grupos	41.7539	12	3.47949		
Total (Corr.)	119.018	15			



## 11.4 Biodeterioro en base agar

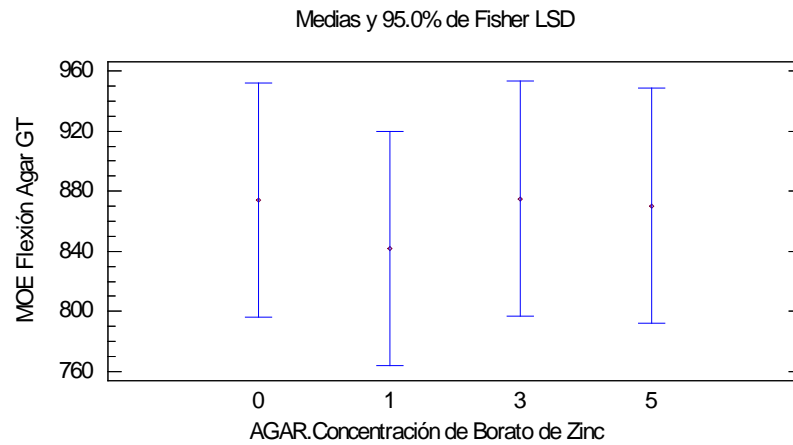
**Tabla ANOVA para MOE Flexión control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	5335.75	3	1778.58	0.63	0.6053
Intra grupos	45065.2	16	2816.57		
Total (Corr.)	50400.9	19			



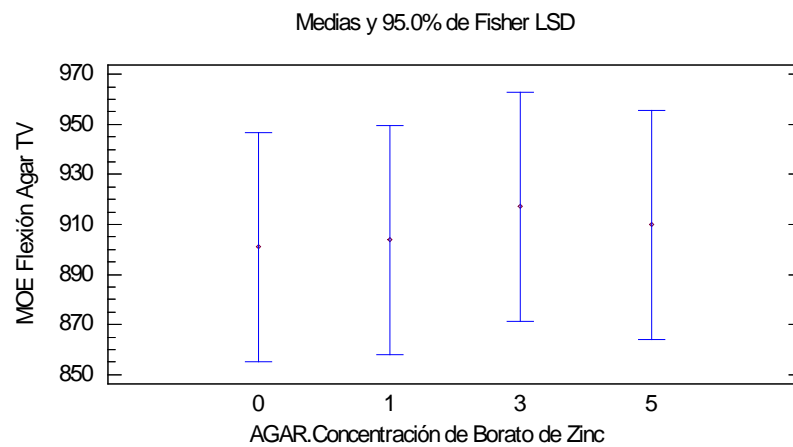
**Tabla ANOVA para MOE Flexión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3757.75	3	1252.58	0.09	0.9631
Intra grupos	216801.	16	13550.0		
Total (Corr.)	220559.	19			



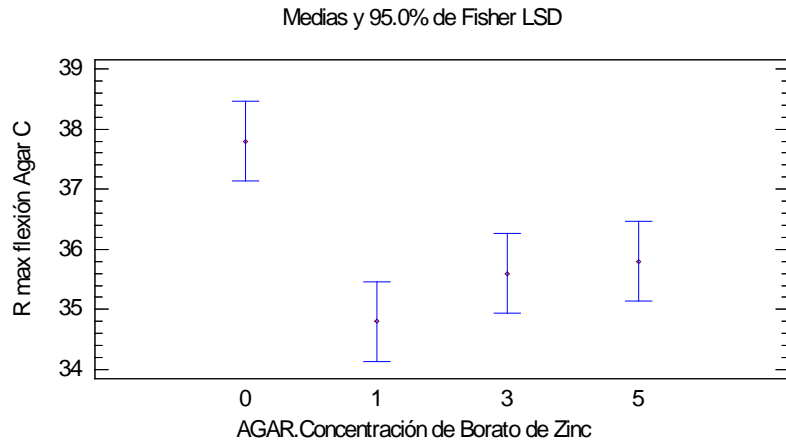
**Tabla ANOVA para MOE Flexión TV concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	772.55	3	257.517	0.06	0.9822
Intra grupos	74414.4	16	4650.9		
Total (Corr.)	75186.9	19			



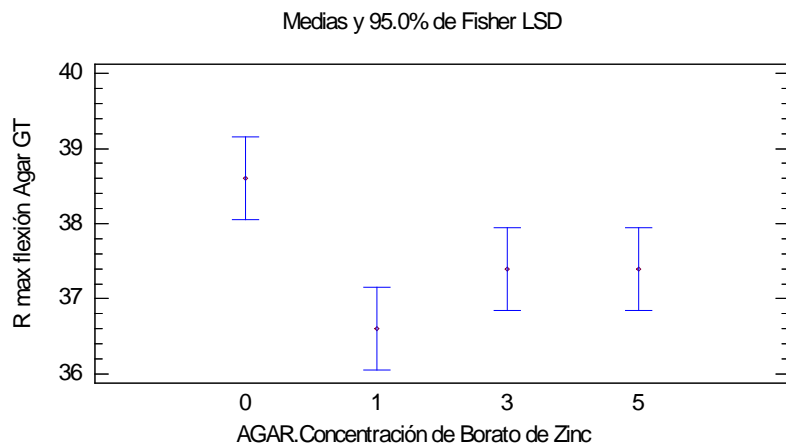
**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	24.4	3	8.13333	8.34	0.0014
Intra grupos	15.6	16	0.975		
Total (Corr.)	40.0	19			



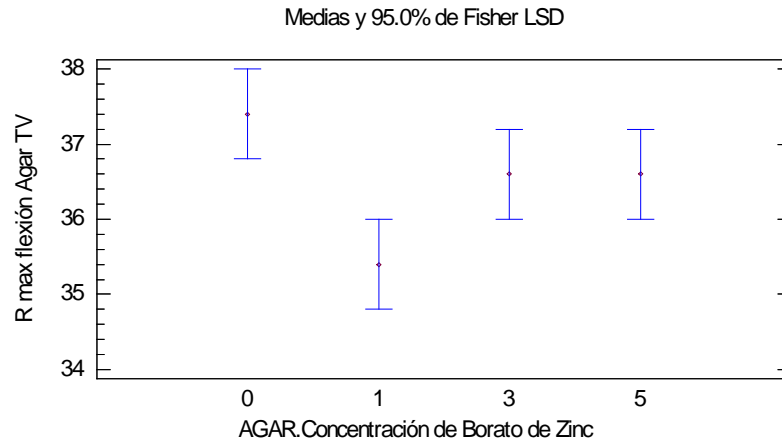
**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	10.2	3	3.4	5.04	0.0120
Intra grupos	10.8	16	0.675		
Total (Corr.)	21.0	19			



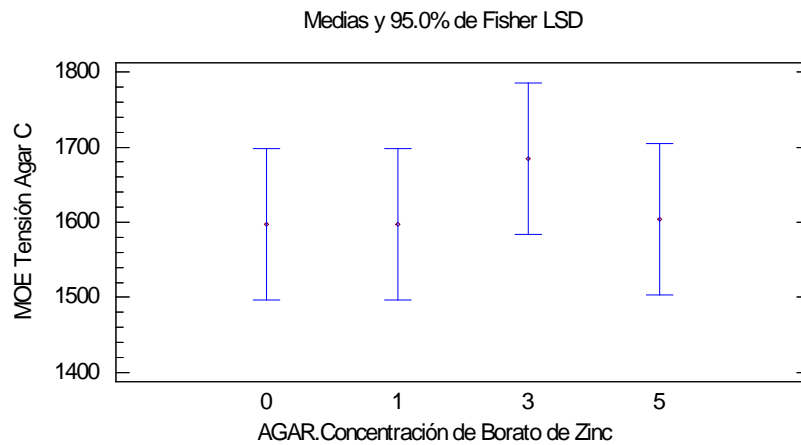
**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión TV concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	10.2	3	3.4	4.25	0.0218
Intra grupos	12.8	16	0.8		
Total (Corr.)	23.0	19			



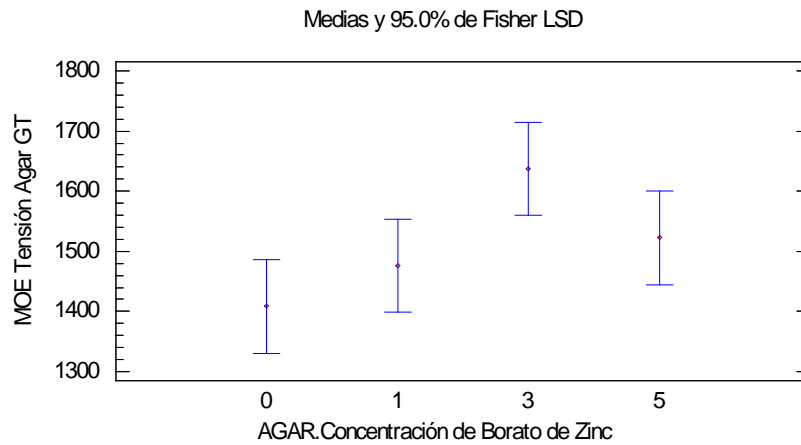
**Tabla ANOVA para MOE Tensión Control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	27442.5	3	9147.52	0.41	0.7513
Intra grupos	361268.	16	22579.3		
Total (Corr.)	388711.	19			



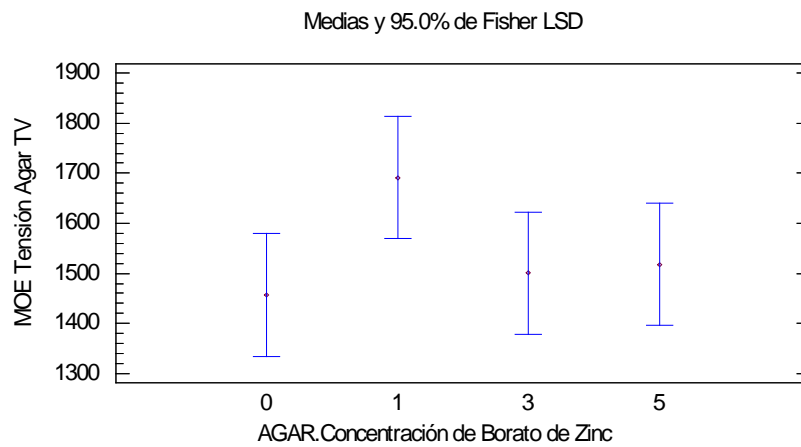
**Tabla ANOVA para MOE Tensión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	139387.	3	46462.2	3.47	0.0410
Intra grupos	214044.	16	13377.8		
Total (Corr.)	353431.	19			



**Tabla ANOVA para MOE Tensión TV concentración de BZ**

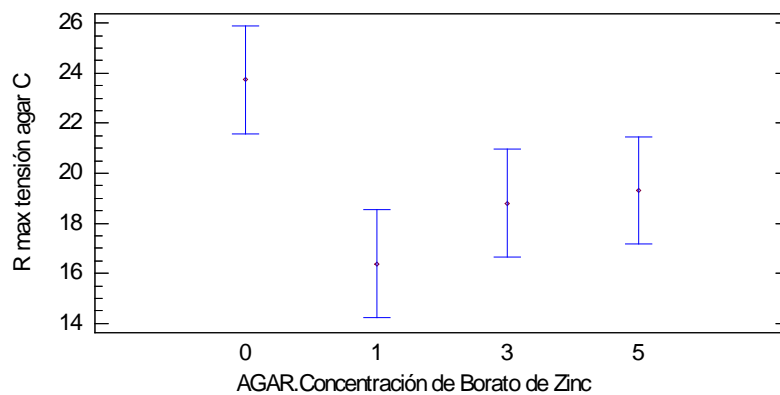
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	159436.	3	53145.3	1.60	0.2287
Intra grupos	531602.	16	33225.1		
Total (Corr.)	691038.	19			



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	140.716	3	46.9054	4.57	0.0170
Intra grupos	164.07	16	10.2544		
Total (Corr.)	304.786	19			

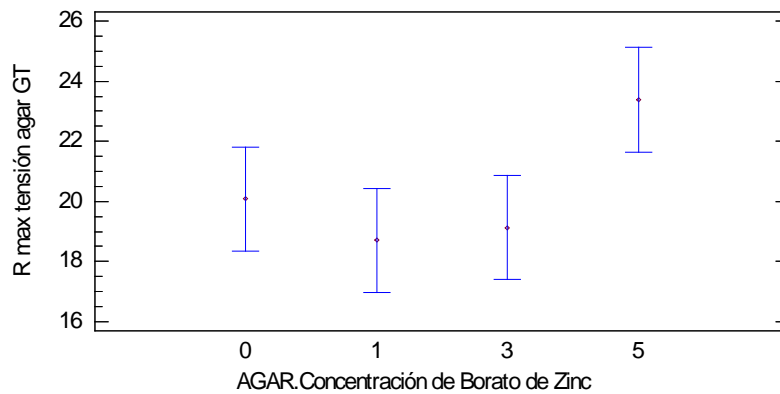
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión GT concentración de BZ**

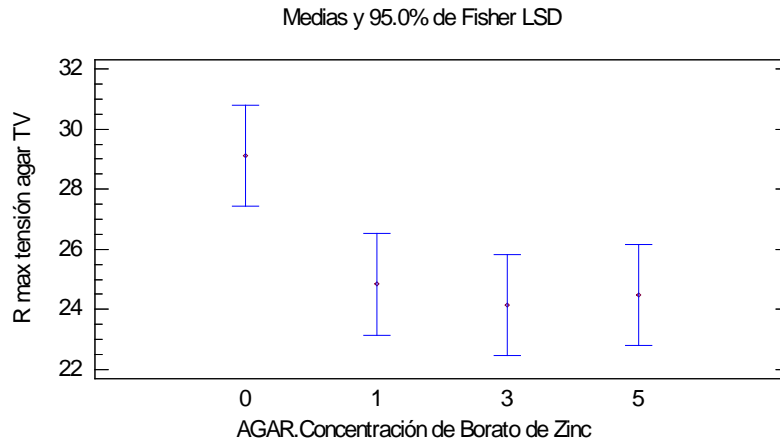
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	67.0872	3	22.3624	3.31	0.0471
Intra grupos	108.139	16	6.7587		
Total (Corr.)	175.226	19			

Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión TV concentración de BZ**

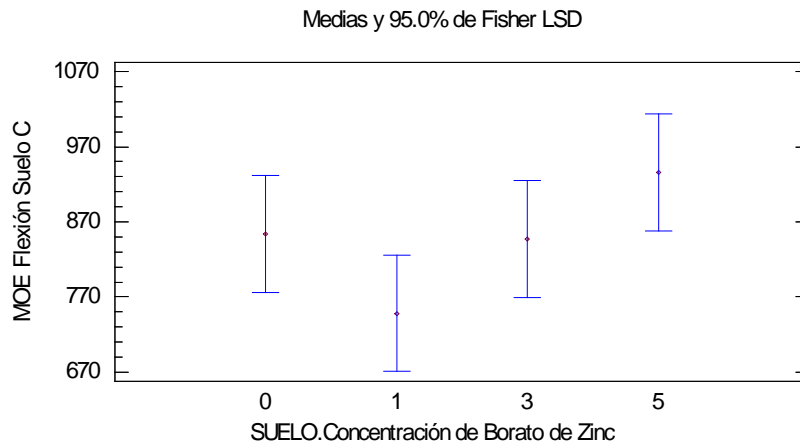
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	81.3294	3	27.1098	4.29	0.0211
Intra grupos	101.004	16	6.31273		
Total (Corr.)	182.333	19			



### 11.5 Biodeterioro de bloque suelo

Tabla ANOVA para MOE Flexión control concentración de BZ

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	88454.5	3	29484.8	2.20	0.1279
Intra grupos	214520.	16	13407.5		
Total (Corr.)	302975.	19			

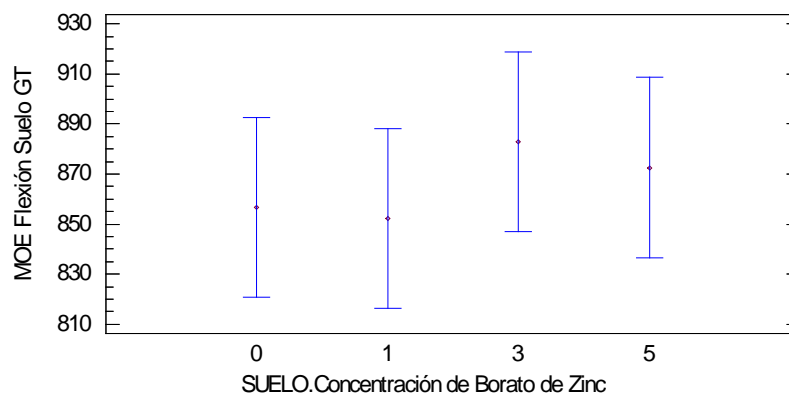




**Tabla ANOVA para MOE Flexión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	3028.95	3	1009.65	0.35	0.7881
Intra grupos	45855.6	16	2865.98		
Total (Corr.)	48884.5	19			

Medias y 95.0% de Fisher LSD

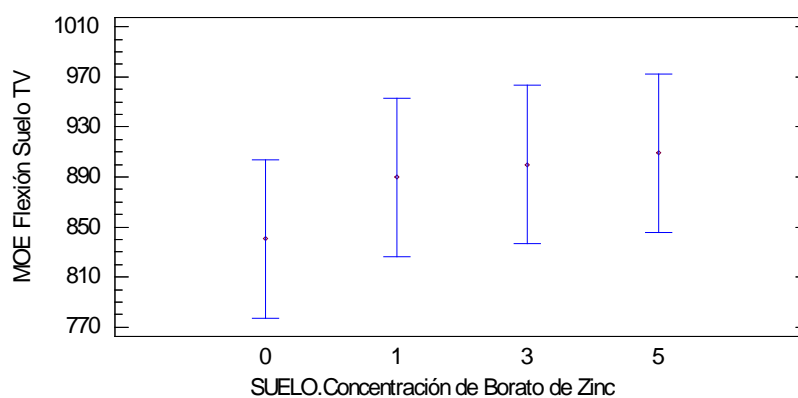


Cárdenas, A. (2012)

**Tabla ANOVA para MOE Flexión TV concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	13994.9	3	4664.98	0.53	0.6708
Intra grupos	141952.	16	8871.97		
Total (Corr.)	155947.	19			

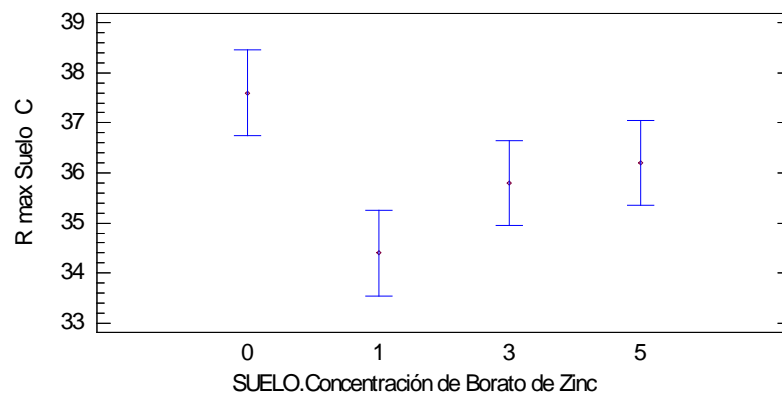
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	26.0	3	8.66667	5.33	0.0097
Intra grupos	26.0	16	1.625		
Total (Corr.)	52.0	19			

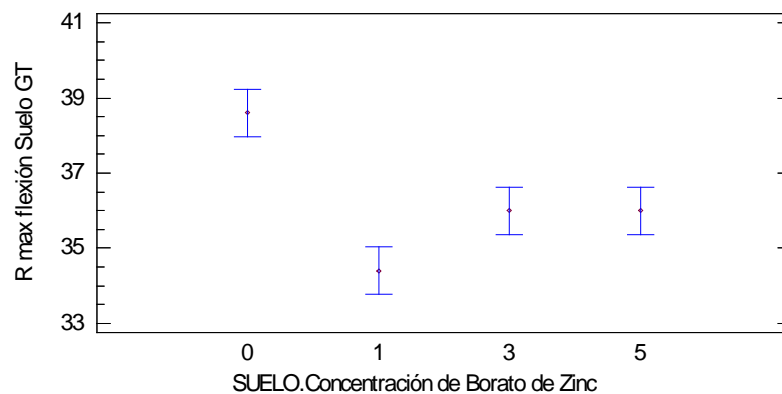
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	45.35	3	15.1167	16.80	0.0000
Intra grupos	14.4	16	0.9		
Total (Corr.)	59.75	19			

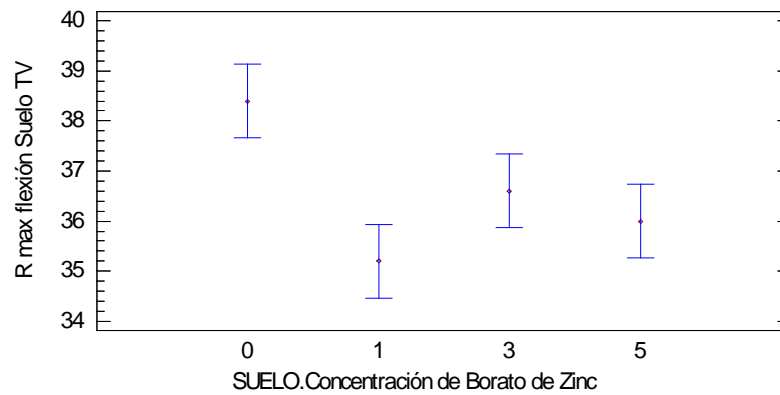
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Flexión TV concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	27.75	3	9.25	7.71	0.0021
Intra grupos	19.2	16	1.2		
Total (Corr.)	46.95	19			

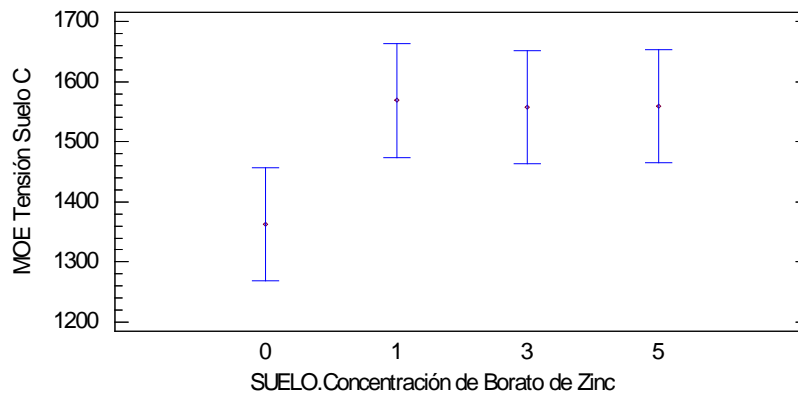
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para MOE Tensión control concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	149463.	3	49820.8	2.52	0.0947
Intra grupos	316279.	16	19767.5		
Total (Corr.)	465742.	19			

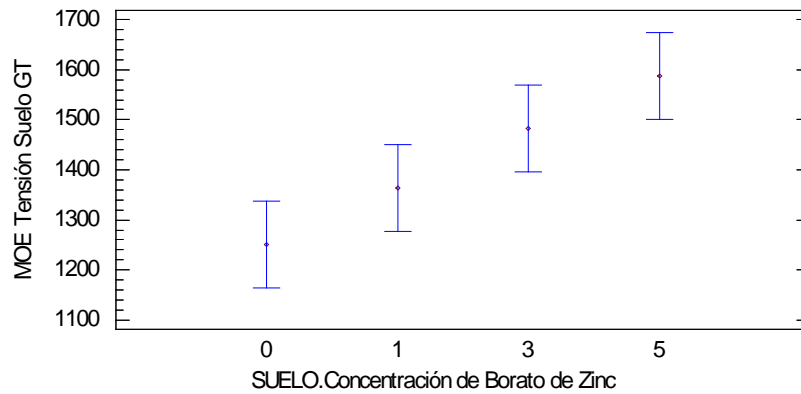
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para MOE Tensión GT concentración de BZ**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	318634.	3	106211.	6.33	0.0049
Intra grupos	268411.	16	16775.7		
Total (Corr.)	587045.	19			

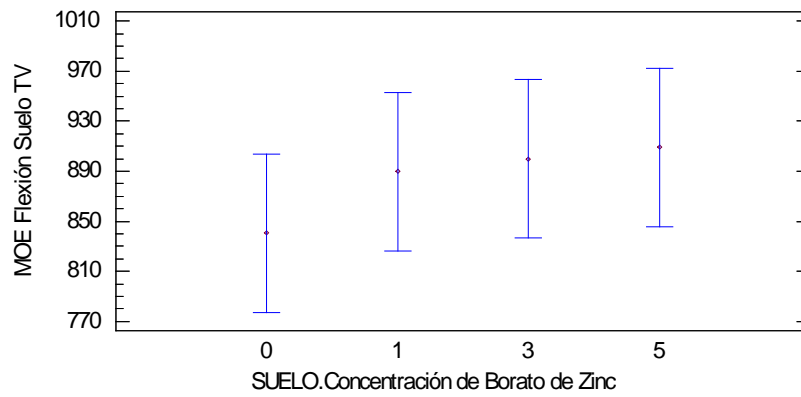
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para MOE Tensión TV concentración de BZ**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Entre grupos	13994.9	3	4664.98	0.53	0.6708
Intra grupos	141952.	16	8871.97		
Total (Corr.)	155947.	19			

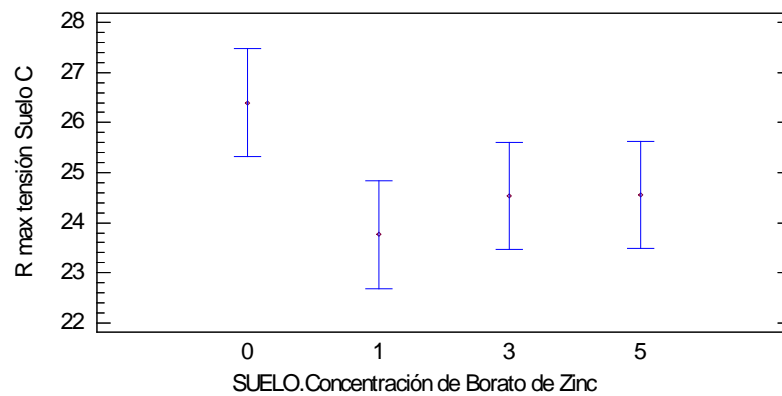
Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión control concentración de BZ**

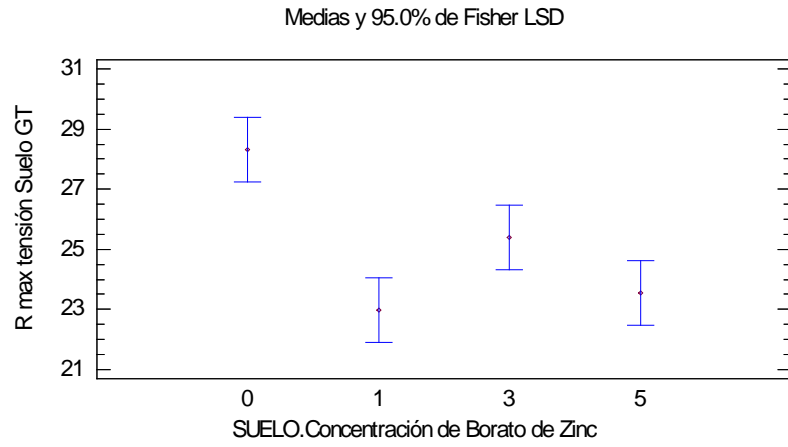
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	18.8517	3	6.28389	2.47	0.0994
Intra grupos	40.7412	16	2.54632		
Total (Corr.)	59.5929	19			

Medias y 95.0% de Fisher LSD



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión GT concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	87.178	3	29.0593	11.38	0.0003
Intra grupos	40.8498	16	2.55311		
Total (Corr.)	128.028	19			



**Tabla ANOVA para Resistencia máxima Tensión TV concentración de BZ**

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	13.4167	3	4.47224	0.63	0.6040
Intra grupos	112.928	16	7.05799		
Total (Corr.)	126.345	19			

