

MEJORA DE LA DURABILIDAD DE LA MADERA PINO CARIBE MEDIANTE ACETILACIÓN

Osvlado Encinas¹,
Yoly Molina²

RESUMEN

La preservación de la madera con sustancias químicas observadas por restricciones ambientalistas, está originando la búsqueda de productos alternativos que prolonguen la vida útil de las maderas en servicio. La posibilidad de utilizar la modificación química de la madera mediante acetilación es discutida en este trabajo y se presentan los resultados en cuanto a la resistencia de la madera acetilada frente a hongos estandarizados para comprobar la eficiencia tanto del tratamiento y la acetilación, como del producto. Para el efecto se utiliza la metodología estandarizada que usa hongos de pudrición blanca *Trametes versicolor*, pudrición marrón *Gloeophyllum trabeum* y hongos de pudrición blanda, esta última en mini ambientes terrestres creados artificialmente en laboratorio.

Los resultados indican que la acetilación es una alternativa viable de protección de la madera, compatible con el ambiente, para prolongar la vida útil de las maderas de baja durabilidad.

Palabras claves: acetilación de maderas, *Gloeophyllum trabeum*, *Trametes versicolor*, pino caribe, ACQ, CCB, soil/block.

¹ Grupo de Investigación en Conservación de Maderas, GICOM, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. osencinas@ula.ve

² Investigadora, GICOM, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. yoly@ula.ve

IMPROVING THE DURABILITY OF CARIBBEAN PINE WOOD THROUGH ACETYLATED

Osvaldo Encinas¹,
Yoly Molina²

ABSTRACT

Environmentally restricted chemicals for wood protection, is leading to the research for new methods and new chemicals environmentally friendly, as the approved way to lengthen the life in service of the wood. The possibility of the use of acetylating process is discussed in this paper. A result about the resistance to wood biodegradation with standard fungi is discussed. White rot fungus *Trametes versicolor*, brown rot fungus *Gloeophyllum trabeum* and soft rot fungi in terrestrial microcosms created in laboratory are tested and comparative results are shown.

Wood acetylated is shown as an excellent alternative for wood protection, environmentally friendly, for those woods with very low natural durability, mainly.

Key words: Wood acetylation, *Gloeophyllum trabeum*, *Trametes versicolor*, caribbean pine, ACQ, CCB, soil/block.

¹ Grupo de Investigación en Conservación de Maderas, GICOM, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. encinas@ula.ve

² Investigadora, GICOM, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. yoly@ula.ve

INTRODUCCIÓN

Aunque la madera tiene varias desventajas que pueden desestimar su utilización como material de construcción, mediante la aplicación de técnicas de protección de la madera, se puede conseguir ampliar su utilización mejorando sus propiedades y prolongando su vida de servicio. La protección de la maderas usualmente consiste en el uso de sustancias o compuestos químicas, que son introducidos mediante varios procedimientos en la madera, lo que amplía su vida útil en servicio, permitiendo que maderas con baja o muy poca durabilidad natural puedan ser transformadas en materiales idóneos para la construcción y otros usos.

En Venezuela, luego de la disminución de la masa forestal natural, por el cambio de uso sucedido, las maderas provenientes de plantaciones, particularmente de pino caribe (*Pinus caribaea* var. *hondurensis* Mor.), están siendo introducidas en el mercado nacional. Esta madera tiene muy baja durabilidad natural y, debido a la rapidez de crecimiento de la especie, la madera no es lo suficientemente densa y presenta variaciones en su estabilidad dimensional. Sin embargo, es una madera con alta permeabilidad (Mora y Encinas, 1998), lo que permite la fácil impregnación de químicos.

Tradicionalmente se emplean compuestos químicos en solventes orgánicos y acuosos, que contienen sustancias que pueden causar variados grados de daño a personas o al ambiente; una alternativa es el uso de químicos no tóxicos, los cuales también inhiben la actividad de los organismos destructores. Por otra parte, se está investigando el empleo de químicos que modifican la madera (Rowell et al., 1990) o la aplicación de temperatura (Encinas y Trejo, 2003) como un medio de prevenir el deterioro modificando químicamente o físicamente la pared celular; tratamientos que además de mejorar la resistencia al deterioro (Foster et al., 1997-1998) logran mejorar la estabilidad dimensional al contacto con la humedad.

Desde el punto de vista ambiental, ambas innovaciones tecnológicas en la protección de la madera son atractivas, puesto que en la madera no quedan residuos tóxicos después de tratada; de hecho la madera tratada térmicamente ya se comercializa exitosamente en Europa.

Como parte del programa de investigaciones para optimizar el uso de madera de pino caribe en Venezuela, en este trabajo se exploran las posibilidades de modificar químicamente la madera de pino caribe, utilizando simples

tratamientos de acetilación y se evalúa el comportamiento de la madera modificada químicamente frente a microorganismos destructores de la madera.

MATERIALES Y MÉTODOS

La mejora de la durabilidad o resistencia al biodeterioro de la madera acetilada resultante se evaluó, comparando la degradación originada por hongos de prueba estándar en la madera acetilada, midiendo la pérdida de peso ocasionada y comparando el patrón de ataque de los hongos en la pared celular de la madera de pino caribe acetilada y sin acetilar.

La preparación del material se realizó en la sección de Aserrado y los ensayos de laboratorio se llevaron a cabo en la sección de Protección de la Madera del Laboratorio Nacional de Productos Forestales, Mérida, Venezuela. La madera ensayada fue una conífera *Pinus caribaea* (Mor) var. *hondurensis* Barr y Golf (pino caribe), proveniente de las plantaciones de la Estación Experimental del Instituto Rural El Libertador (IREL), en Barrancas, Estado Barinas, Venezuela. La durabilidad de la madera se determinó empleando hongos de capacidad lignocelulítica reconocida: *Trametes versicolor* (hongo de pudrición blanca) y *Gloeophyllum trabeum* (hongo de pudrición marrón), cepas certificadas provenientes del Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin, Estados Unidos y hongos de pudrición blanda presentes en suelos no estériles.

Los tratamientos utilizados fueron: acetilación con anhídrido acético en tres diferentes concentraciones (0,25 M, 0,50 M, 1,0 M) y dos tiempos de fijación 3 y 6 horas. La acetilación de la madera de pino caribe siguió la metodología descrita por Larsson et al (2000): Las probetas se secaron en estufa por 12 horas a 80 °C de temperatura para obtener contenido de humedad del 4 %; secas las muestras se pesaron (peso inicial) y se colocaron en recipientes plásticos junto con anhídrido acético en las concentraciones indicadas. Usando el método de preservación Lowry modificado, se aplicó presión de 6,5 kg/cm² por un tiempo de 30 minutos y vacío final de 15 minutos. Luego del tratamiento, las probetas fueron colocadas en papel absorbente para eliminar el exceso de químico presente y fueron pesadas nuevamente; la diferencia de peso indica la absorción del producto por la madera. La fijación del químico en la madera se consiguió usando autoclave a 120 °C y 1 atmósfera de presión por tiempos de 3 y 6 horas, luego de lo cual se dejaron en el autoclave por dos horas adicionales para remover el exceso de anhídrido acético presente en la madera. Las muestras acetiladas fueron llevadas a estufa a 80 °C hasta que se obtuvo peso constante.

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

Para la prueba de soil/Block, se usaron probetas de madera de 1,9 x 1,9 x 1,9 cm, que se incubaron en frascos de vidrio conteniendo aproximadamente 160 g de suelo (cubriendo aproximadamente la mitad del frasco) tamizado con anterioridad y con humedad de alrededor de 130 % de su capacidad de retención y conjuntamente, los bloques de alimentación (0,3 x 2,9 x 4,1 mm) se esterilizaron por 20 minutos en autoclave a 120 °C y 1 atmósfera de presión. Luego de la esterilización, se introdujeron inóculos de alrededor de 0,5 cm de diámetro de los hongos de pudrición blanca (*Trametes versicolor*) y de pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*) en condiciones asépticas que luego se taparon y cubrieron con parafilm para su incubación en cuarto de acondicionamiento (27 °C de temperatura y 70 % de Humedad Relativa) hasta que el hongo cubrió totalmente el bloque de alimentación. Una vez cubierto totalmente el bloque de alimentación por el hongo, en condiciones asépticas se colocaron dos probetas de madera de pino caribe modificada químicamente o testigo, cuyos pesos iniciales fueron previamente determinados, por frasco, previamente esterilizados en autoclave; se taparon los frascos (Figura 1) y se llevaron nuevamente al cuarto de acondicionamiento por un período de 8 semanas. Al finalizar cada período de incubación (cada mes), las muestras de madera fueron extraídas de los frascos, se removió cuidadosamente el micelio con un cepillo y se secaron en estufa a 80 °C hasta peso constante, el peso final.



Figura 1. Prueba de soil/block. Frascos de vidrio conteniendo suelo, bloque de alimentación ya cubierto por el micelio del hongo y probetas, para la determinación de la pérdida de peso ocasionada por los hongos de pudrición blanca (*Trametes versicolor*), izquierda, y pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*) derecha

Adicionalmente se utilizó el ensayo de degradación de madera en suelos no estériles que permiten un microcosmos terrestre con suelos y microorganismos propios de cada suelo, utilizando recipientes de plástico con tres tipos de suelos distintos: suelo de jardín de las cercanías del LNPF en Mérida, suelo de potreros de El Vigía, estado Mérida y suelo forestal de Caparo, estado Barinas, que se mantuvieron constantemente húmedos con aspersión con agua corriente. Las probetas para este ensayo fueron de 0,5 x 1 x 15 cm, cuyos pesos iniciales fueron determinados previamente, colocados verticalmente en las cajas con suelos, dejando la mitad de las probetas expuestas sobre el nivel del suelo (Figura 2). El conjunto se mantuvo en cuarto de acondicionamiento a 27 ± 2 °C de temperatura y 70 ± 5 % de Humedad Relativa. Al finalizar cada periodo de observación (mensualmente), se limpiaron las probetas cuidadosamente, con la finalidad de dejarlas libres de los diferentes suelos no estériles y micelio que se formó en la superficie de las probetas, se llevaron a estufa a 80 °C de temperatura hasta peso constante, que se utilizó para la determinación de pérdida de peso, con relación al peso seco inicial.



Figura 2. Envase plástico conteniendo suelo no estéril, microcosmos terrestre, empleado para evaluar la durabilidad natural e inducida de la madera de pino caribe frente a hongos de pudrición blanda.

Para determinar el patrón de ataque de los hongos en la pared celular del pino caribe, se realizaron cortes finos en la sección transversal y longitudinal en las probetas de madera que, coloreados con safranina al 1 % y azul de metileno, permitieron observar las características de ataque presentes en la pared celular utilizando un microscopio de luz Kyowa Mediluz-12, bajo luz normal y polarizada.

El diseño experimental resultante para el ensayo de acetilación fue: 3 concentraciones x 2 tiempos x 3 meses x 3 hongos x 4 repeticiones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La acetilación es la esterificación de los grupos hidroxilos de la celulosa con ácido acético, lo que tiende a reducir la capacidad de la fibra de la madera para absorber agua. Consiste en introducir un radical acetilo (CH_3CO) en una molécula orgánica que tenga grupos OH o NH_2 ; los reactivos más usados para este propósito son el anhídrido acético y el cloruro de acetilo, de esta forma el alcohol etílico se puede transformar en acetato de etilo. La celulosa también puede convertirse en acetato tratándola con una solución de anhídrido acético.

La modificación química de la madera ha sido estudiada en muy pocas especies forestales, particularmente en algunas coníferas, ninguna en pino caribe, y muy pocas latifoliadas, principalmente en maderas que tienen pocos extractivos en la madera, porque aparentemente interfieren con el sustrato madera y el radical acetilo (Peterson, 1978). El ensayo se efectuó en piezas de maderas de reducidas dimensiones, puesto que, aparentemente, la distribución de los enlaces químicos dentro de los espacios de la madera es afectada por la dimensión de las piezas: piezas muy grandes muestran mayores diferencias en los enlaces químicos desde afuera hacia adentro que en piezas de dimensiones más pequeñas.

La madera acetilada resultante fue algo más densa que la no tratada en alrededor de 0,9 % y con menos fibras por unidad de volumen, debido posiblemente al aumento de volumen del acetato originado, cuya densidad es mayor que la del agua (Dreher et al., 1964). Se observó ligero cambio de color y disminución de la brillantez en la madera acetilada de pino caribe, resultado normal del proceso de acetilación (Rowell, 1977).

Tratamiento de la madera

El tratamiento de la madera usando acetilación no presentó dificultades. La modificación química mediante acetilación resultó en valores de absorción usuales en la madera de pino caribe, madera calificada como fácil de tratar, entre 337 y 407 (Kg/m³), con los valores más bajos para la madera sometida a acetilación, Cuadro 1, debido al ligero incremento de la densidad de la madera resultante. Los bajos valores en el coeficiente de variación (CV) indican que el tratamiento fue uniforme en todas las probetas y que no existen valores extremos.

Cuadro 1: ABSORCIÓN Y GANANCIA EN PESO (WPG) DEL PROCESO DE ACETILACIÓN

	Concentración	Absorción (Kg/m ³)	Ganancia WPG (%)	CV (%)
Madera acetilada con anhídrido Acético	0,25 M	337,22	14,69	1,82
	0,50 M	349,99	15,33	0,72
	1,0 M	362,13	16,43	0,76

En la madera acetilada, se prefiere hablar de ganancia en peso como consecuencia de la acetilación antes que retención; esta ganancia en peso representa el porcentaje de producto que queda internamente en la madera de pino caribe, con valores de 14,69, 15,33 y 16,43 % de WPG para las concentraciones de 0,25, 0,5 y 1 M de anhídrido acético respectivamente, en todos los casos mayores al 12 % reportados en la literatura como mínimos para asegurar una buena acetilación de la madera (Rowell et al, 1988), sin que afecte notablemente en el costo del proceso; aunque para propósitos prácticos se suele recomendar valores cercanos al 20 % (Bergman, 2001).

Mejora de la durabilidad de la madera de pino caribe

Como consecuencia de la acetilación, la madera de pino caribe mejora notablemente su durabilidad natural, reflejada en la reducción de las pérdidas de peso durante los tres meses de incubación y ocasionadas por los dos hongos ensayados mediante Soil/Block: de pudrición blanca (*Trametes versicolor*), Figura 3, y de pudrición marrón (*Gloeophyllum trabeum*), Figura 4.

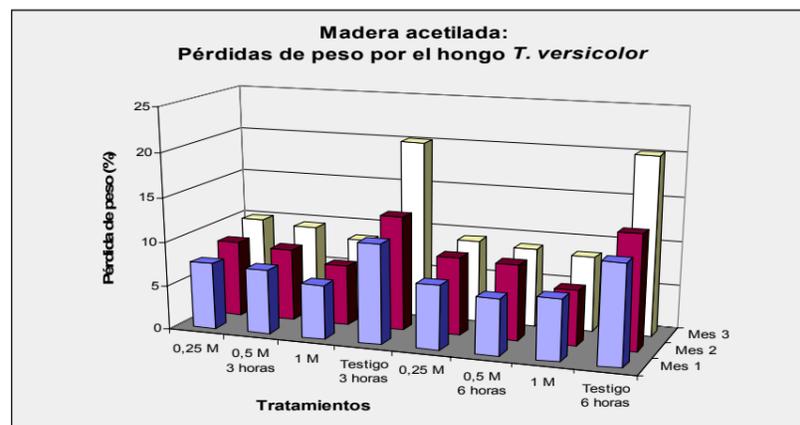


Figura 3. Pérdidas de peso ocasionadas por el hongo de pudrición blanca *T. Versicolor* en la madera de pino caribe acetilada a 0,25, 0,5 y 1 M de concentración y fijación de 3 y 6 horas, durante los tres meses de incubación

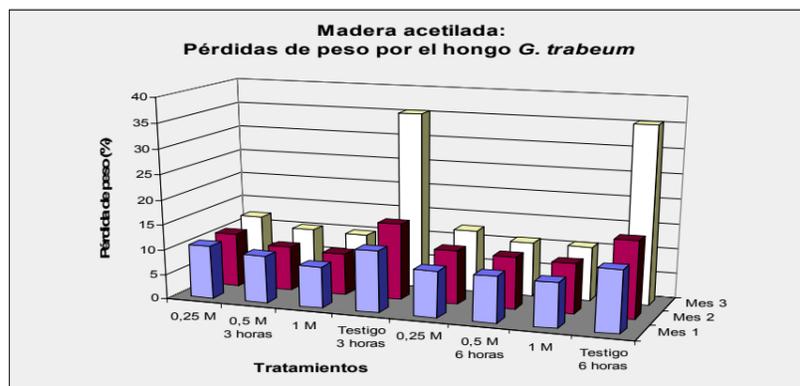


Figura 4. Pérdidas de peso ocasionadas por el hongo de pudrición marrón *G. trabeum* en la madera de pino caribe acetilada a 0,25, 0,5 y 1 M de concentración y fijación de 3 y 6 horas, durante los tres meses de incubación

En términos generales, la madera de pino caribe acetilada es más resistente a la degradación que causa el hongo de pudrición blanca *T. versicolor*. El hongo de pudrición marrón *G. trabeum* ocasiona mayores valores de pérdida de peso en las muestras testigo y pérdidas disminuidas en las maderas acetiladas. Lo observado en las muestras testigo de pino caribe corresponde al hecho comprobado de que los hongos de pudrición marrón tienen mayor afinidad por las maderas de coníferas, debido a que contienen mayormente lignina del tipo guayacil, más difícil de degradar por hongos de pudrición blanca, al parecer la acetilación no altera esta afinidad.

En maderas modificadas químicamente, se han reportado mayores pérdidas de peso cuando son expuestas al ataque de hongos de pudrición marrón en comparación con los hongos de pudrición blanca (Truksne, 1980; Rowell et al., 1987; Timar et al., 1998; Larsson, 1998). Esta menor resistencia de la madera acetilada ante los hongos de pudrición marrón también se ha asociado directamente con el grado de acetilación de los componentes de la pared celular; al parecer la lignina reacciona más fácilmente con el anhídrido acético que la holocelulosa, haciendo a la madera acetilada más resistente al ataque de hongos de pudrición blanca (Okino et al., 1998). Sin embargo, la ganancia de peso (WPG) por efecto de la acetilación también es importante; en *Pinus taeda* acetilado se reporta control del hongo de pudrición marrón cuando la WPG es de 30 % (Stamm y Baechler, 1960) y hasta completa con valores en WPG cercanos al 30 % (Peterson and Thomas, 1978).

La eficiencia de la acetilación sobre la mejora de la durabilidad natural del pino caribe fue analizada mediante análisis de varianza, resultando que la modificación química del pino caribe tiene un marcado efecto sobre la mejora de la resistencia a la degradación por hongos de pudrición marrón y blanca en comparación con las muestras testigos, mejoras altamente significativas. En cuanto a las concentraciones ensayadas, solamente la concentración de 0,25 M resulta algo menos eficiente, respecto a las concentraciones de 0,5 y 1 M, diferencia estadísticamente significativa. El tiempo de fijación necesario para la acetilación resulta no tener efecto sobre la mejora de la resistencia a la pérdida de peso ante los hongos ensayados; tres horas de fijación de acetilación parecen ser suficientes para inhibir los procesos de degradación en la madera de Pino caribe modificada químicamente con anhídrido acético.

La madera de pino caribe acetilada también mejora su resistencia a los hongos de pudrición blanda presentes en los tres suelos ensayados. Mérida, Estanques y Caparo, Figura 5.

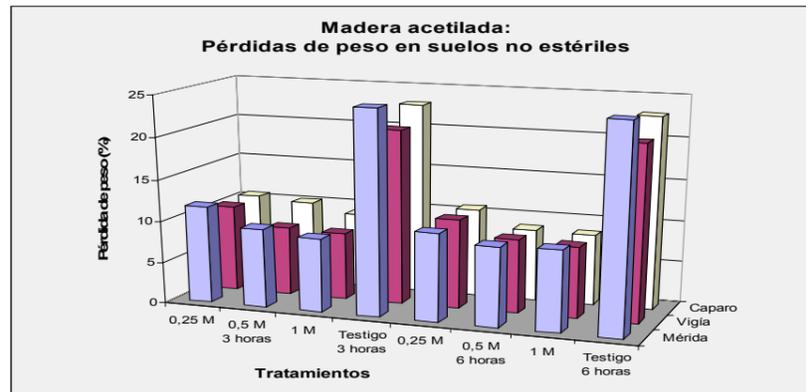


Figura 5. Pérdidas de peso originadas por los hongos de pudrición blanda presentes en los tres suelos ensayados: Mérida, El Vigía y Barinas, en la madera acetilada a concentraciones de 0,25, 0,5 y 1 m y tiempos de fijación de 3 y 6 horas.

Las tres concentraciones ensayadas controlan la degradación de la madera por hongos de pudrición blanda, permitiendo solo pérdidas de menos del 10 % en comparación con las maderas no acetiladas, testigos, que mostraron pérdidas de peso del 24,43 % en suelos de jardín, 22,88 % en suelos forestales de Caparo y de 20,95 % en suelos pecuarios de El Vigía.

Los hongos de pudrición blanda presentes en los suelos, particularmente, los sometidos a humedecimiento periódico o constante, son algunos de los principales agentes de deterioro de las maderas en Venezuela junto con las bacterias (Encinas, 2000). Los diversos tipos de suelos, a los cuales están asociados los microorganismos destructores de la madera, causan diferencias en la tasa de degradación de la madera; la cantidad de humedad, de materia orgánica, de contenidos de nitrógeno y la capacidad de aireación de los suelos ejercen marcada influencia sobre la presencia de los hongos de pudrición blanda (Terziev and Nilsson, 1999). En el presente trabajo, en los suelos de Mérida, con mayor cantidad de materia orgánica en comparación con los suelos de Barinas y El Vigía, se observaron mayores porcentajes de pérdida de peso, tanto en las muestras acetiladas como en las no acetiladas.

Estadísticamente, el efecto de las concentraciones ensayadas tiene el mismo efecto que en el ensayo ante los hongos de pudrición marrón y blanca: las diferencias son sólo significativas entre la menor concentración 0,25 M y las concentraciones de 0,5 y 1 M que forman un grupo homogéneo. Las diferencias son altamente significativas cuando se comparan los tres tratamientos frente a la madera no acetilada, testigo. En la misma forma, el tiempo de fijación (3 y 6 horas) no tiene efecto estadísticamente significativo en la mejora de la resistencia de la madera de pino caribe a los hongos de pudrición blanda.

En maderas modificadas químicamente, se han presentado variados grados de resistencia al ataque de hongos de pudrición blanda, dependiendo del tipo de suelo utilizado y del porcentaje de ganancia en peso evaluado. Con maderas de Scotch pine acetiladas hasta 10 % de ganancia de peso, se ha observado mejora de la resistencia ante los hongos de pudrición blanda después de 12 semanas de exposición (Beckers et al., 1994). Aún ganancias en peso (WPG) de sólo 9 % son efectivas contra los hongos de pudrición blanda, pero son más efectivos valores cercanos al 20 % de WPG (Larsson, 1998).

En el presente trabajo, la acetilación hace que la madera de pino caribe mejore su resistencia a la degradación causada por hongos de pudrición blanda y esta mejora es comparable a la conseguida frente a los hongos de pudrición blanca y, en menor grado, a la mejora frente al hongo de pudrición marrón, Cuadro 2. Otros trabajos indican que la madera acetilada resulta ser menos resistente al ataque de hongos de pudrición blanda que al ataque de hongos de pudrición blanca y marrón (Kumar and Agarwal, 1983), sin embargo, tal situación no es constante, dependiendo del suelo, clase de madera acetilada y nivel de acetilación.

Cuadro 2: PÉRDIDA DE PESO (%) DE LA MADERA DE PINO CARIBE MODIFICADA QUÍMICAMENTE CON ANHÍDRIDO ACÉTICO Y EXPUESTA A LOS HONGOS DE PUDRICIÓN BLANCA *Trametes versicolor*, PUDRICIÓN MARRÓN *Gloeophyllum trabeum* Y PUDRICIÓN BLANDA EN SUELOS NO ESTÉRILES, DESPUÉS DE 12 SEMANAS DE INCUBACIÓN

	Tiempo de acetilación (horas)	Concentración (Molar)	Pérdida de Peso (%)	Grupos homogéneos
<i>T. versicolor</i>	3 horas	1,00	9,96	b
		0,50	9,50	b
		0,25	8,45	a
	6 horas	1,00	9,34	b
		0,50	8,86	b
		0,25	8,49	a
	Testigos		20,15	d
<i>G. trabeum</i>	3 horas	1,00	12,32	c
		0,50	10,41	b
		0,25	10,02	b
	6 horas	1,00	12,54	c
		0,50	11,93	c
		0,25	10,83	b
	Testigos		35,46	d
<i>Pud. blanda</i>	3 horas	1,00	10,56	b
		0,50	10,11	b
		0,25	9,05	a
	6 horas	1,00	10,66	b
		0,50	8,64	a
		0,25	8,51	a
	Testigos		22,98	d

Mecanismos de degradación de la madera de Pino caribe por los hongos ensayados

Pudrición blanca

En la madera de pino caribe tratada, modificada químicamente mediante acetilación colocada en los frascos con el hongo de pudrición blanca *T. versicolor*, sólo se observó una ligera degradación en forma de erosión de la pared celular, Figura 6.

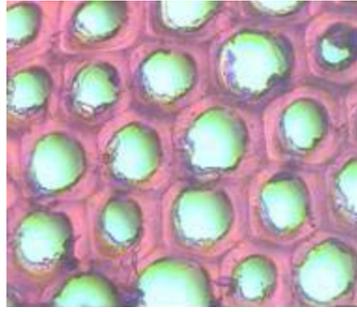


Figura 6. Corte transversal de la madera de pino caribe acetilada con 1 m de concentración, después de 12 semanas de incubación con *T. versicolor*, sólo se aprecia una ligera erosión de la pared celular

La acetilación impide el desarrollo de los hongos y cuanto mayor es la ganancia en peso (WPG) por efecto de la acetilación, menor es la presencia de erosión en la pared celular, como fue observado al cabo de los tres meses de incubación,

Las maderas de pino caribe testigo, sin acetilación, inoculadas con *T. versicolor*, presentan destrucción del parénquima radial apenas 4 semanas después de iniciada la incubación. Después de 12 semanas, se observaron erosión de las paredes celulares que se inicia en el lumen y se dirige hacia la lámina media, generando un adelgazamiento de la pared y ruptura de la lámina media, la cual, en algunos casos, resultó totalmente degradada (Figura 7). La zona de lisis fue siempre mayor en las adyacencias a las hifas. También se observaron células donde la erosión abarcaba toda la circunferencia de la pared celular, resultando en la disminución del espesor de la misma. La colonización de células vecinas se realiza mediante penetración pasiva a través de las punteaduras de la madera, aunque también se aprecia penetración activa, observada en la presencia de agujeros de penetración longitudinal y transversal.

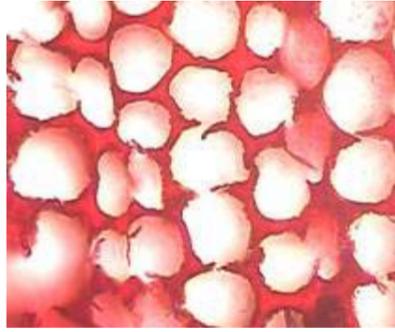


Figura 7. **Madera de pino caribe sin tratamiento (testigo) atacada por el hongo de pudrición blanca *T. versicolor*. Se observa degradación de la pared celular, consecuente disminución del espesor de la pared celular y finalmente degradación de la lámina media**

Los hongos de pudrición blanca atacan prácticamente todos los componentes de la pared celular, incluyendo la lignina, a través de la producción de enzimas oxidativas y según avanza el ataque la madera adquiere aspecto más claro en color y textura fibrosa. La madera atacada por hongos de pudrición blanca raramente se contrae y colapsa puesto que la celulosa, o restos de esta, permanecen en la madera. En el pino caribe sin tratamiento *T. versicolor*, produce pudrición blanca del tipo simultáneo; en este tipo de degradación, todos los componentes estructurales de la madera se ven afectados al mismo tiempo y en la misma proporción, a diferencia de la pudrición blanca de tipo selectivo, donde la degradación está confinada inicialmente a la lignina, generando en primer término la degradación de la lámina media (Mora y Encinas, 2006).

Pudrición marrón

La madera acetilada mejora la resistencia a la degradación causada por el hongo de pudrición marrón *G. trabeum*. En cortes de madera de pino caribe acetiladas con 1 M de concentración inoculadas e incubadas por 12 semanas, solo se apreció ligera erosión de la capa S₃, aunque en maderas con menores ganancia en peso (WPG) por la acetilación; tal erosión se hace más evidente llegando hasta la capa S₂ de las células de madera temprana, Figura 8.

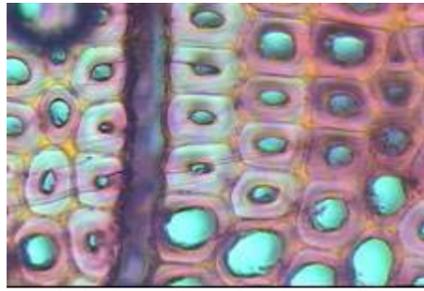


Figura 8. Corte transversal de la madera de pino caribe acetilada con 0,5 m, después de 12 semanas de incubación con *G. trabeum*. Se observa una ligera erosión en la capa s_2 de la pared celular en las células de madera temprana

En la madera de pino caribe sin tratamiento alguno, sin acetilar, después de 12 semanas, se observa fuerte erosión en la mayoría de las paredes celulares de las traqueidas, con presencia de numerosas hifas adheridas a las paredes o cruzando transversalmente los lúmenes de las células. La colonización de células vecinas, al igual que en la madera inoculada con *T. versicolor*, se realiza tanto mediante penetración pasiva a través de las punteaduras de la madera, como mediante penetración activa. Otro mecanismo utilizado por *G. trabeum* para la degradación de la madera de pino caribe consiste en el ensanchamiento y degradación de los bordes de las punteaduras areoladas, tanto en las células de madera temprana como tardía, culminando en colapso de la pared celular, Figura 9. Al finalizar el período de incubación, la madera adquiere apariencia porosa, con pérdida de la forma original de las células, mientras que la lámina media no presentó mayores signos de degradación.

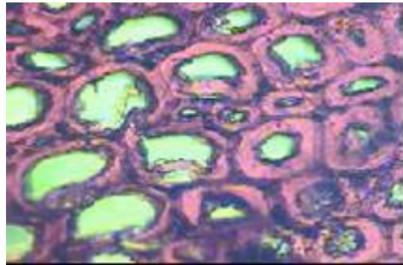


Figura 9. Corte transversal de madera de pino caribe sin tratamiento alguno, luego de 12 semanas de inoculación con el hongo de pudrición marrón *G. trabeum*. Obsérvese la degradación total de las células con pérdida de la forma original

Los hongos de pudrición marrón originan daños importantes a la madera en servicio. Conforme se desarrollan las hifas, éstas penetran en la madera causando la disolución (degradación) de algunos o de todos los componentes de la pared celular, con preferencia por la celulosa dejando como remanente la lignina. La estructura de las fibras de la madera es destruida de tal forma que la madera se contrae y se agrieta, mostrando una apariencia cúbica semejante a ladrillos. Generalmente la madera de especies coníferas, como en el caso del pino caribe, son más afectadas por estos hongos que las maderas latifoliadas (Eaton and Hale, 1993).

Pudrición blanda

Cuanto mayor es la ganancia de peso (WPG) de la madera de pino caribe acetilada y mayor la concentración de anhídrido acético utilizada, es menor la acción de los hongos de pudrición blanda. Con concentraciones de 1 M, se observó solamente un ligero ataque en la pared secundaria de las células de madera tardía de pino acetilado, pero con concentraciones de 0,25 M se aprecia ataque incipiente y desarrollo del hongo de pudrición blanda, Figura 10. En esta etapa, prácticamente todas las células parenquimáticas radiales son degradadas por el hongo de pudrición blanda.

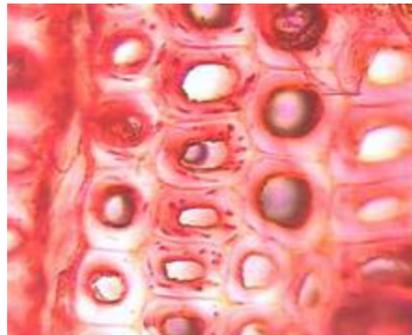


Figura 10. **Madera de pino acetilada con 0,25 m de concentración luego de 3 meses expuesto en microcosmos terrestre. Se observa ataque incipiente del hongo de pudrición blanda en la pared secundaria de las células de madera tardía**

La madera de pino acetilada mejora su resistencia a la degradación por hongos de pudrición blanda; contraste observado en la madera de pino caribe sin tratamiento, sin acetilar, en cortes transversales que demuestran la presencia de cavidades Tipo I en la pared secundaria, ya al primer mes de observación que

se hace mayor con el tiempo. En la Figura 11, se presenta un corte transversal de la madera de pino caribe sin tratamiento al segundo mes de observación, donde se observa el deterioro de la pared celular con el patrón típico de degradación mediante cavidades de los hongos de pudrición blanda.

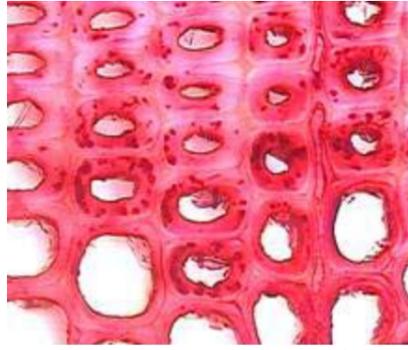


Figura 11. Corte transversal de madera de pino caribe sin acetilar, donde se aprecia la abundante presencia de cavidades tipo i, característico de los hongos de pudrición blanda

En cortes longitudinales de la madera de pino caribe sin acetilar, se pudo corroborar la presencia de hongos de pudrición blanda mediante la presencia de las microhifas, siguiendo la inclinación de las microfibrillas que componen la capa S₂ de las células, Figura 12.



Figura 12. Corte longitudinal de la madera de pino caribe sin acetilación, donde se aprecia la presencia de las microhifas siguiendo la dirección de la inclinación de las microfibrillas de la pared secundaria. Se aprecia también la presencia de probosis en los extremos de las microhifa

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Es la primera vez que se ensaya la acetilación en la madera de pino caribe y los resultados indican que esta modificación química proporciona excelente protección contra hongos de pudrición blanca, marrón y blanda en condiciones de laboratorio.

La acetilación con anhídrido acético de la madera de pino caribe no presenta dificultades técnicas y resulta en madera algo más oscura que la normal, sin alterar su apariencia final. Cuanto mayor es la concentración, mejor es la protección de la madera contra el biodeterioro y es suficiente emplear 3 horas para la fijación del químico en la madera.

La madera de Pino caribe acetilada controla mejor al hongo de pudrición blanca (*T. versicolor*) que al hongo de pudrición marrón (*G. trabeum*), en ambos casos a partir de la segunda concentración ensayada, 0,5 M de anhídrido acético.

Las observaciones al microscopio, herramienta esencial en la microbiología de las maderas, confirman la protección que se consigue acetilando la madera. Las diferencias observadas al microscopio demuestran que la acetilación, a concentraciones mayores a 1 M, protege la pared celular de la madera de pino caribe.

Es conveniente continuar este tipo de investigaciones determinando el umbral de eficiencia de la acetilación y ensayando el efecto de la acetilación en otras propiedades físicas y mecánicas del pino caribe modificado químicamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alvarez, S.; Bayon, I.; Carey, J. and Grinda, M. (1998). *Laboratory testing of wood natural durability in soil-bed assay*. The International Research Group on Wood Preservation. [Document IRG/WP /20141].
2. American Society for Testing and Materials (1990). *Annual book of ASTM standards, 8*. West Conshockon.
3. American Wood-Preservers`Association (1992). *Book of standars*.
4. Beckers, E. P. J., Militz, H. y Stevens, M. (1994). *Resistance of acetylated wood to basidiomycetes, soft rot and blue stain*. The International Research Group on Wood Preservation. [Document IRG/WP 94-40021].
5. Bergman, O. (2001). *Comunicación Personal*.
6. Dreher, W.; Goldstein, I. y Cramer, G. (1964). Mechanical properties of acetylated wood. *Forest Products Journal*, 14, 66-68.
7. Eaton, R. y Hale, M. (1993). *Wood: Decay, pests and protection*. Chapman & Hall, London.
8. Encinas, O. (2000). Biodegradación de maderas venezolanas en ensayos de cementerios de estacas en los Llanos Occidentales. *Acta Científica Venezolana*, 51 (1), 39-44.
9. Encinas, O. y Trejo, E. (2003). Mejora de la durabilidad de pino caribe mediante tratamiento térmico. *Memorias: La Industria y la comercialización de productos forestales en Latinoamérica*, 141-148. Heredia, Costa Rica: INISEFOR-INII-LPF.
10. Forster, S., Hale, M. y Williams, G. (1997). *Efficacy of anhydrides as wood protection chemicals*. The International Research Group on Wood Preservation. [IRG/WP 97-30162].
11. Forster, S., Hale, M. y Williams, G. (1998). *Efficacy of anhydrides as wood protection chemicals II: Performance against soft rot fungi*. The International Research Group on Wood Preservation. [IRG/WP 98-30174].
12. Gray, S. y Barnes, H. (1995). *Decay and soil depletion studies with polyner/boron preservatives systems*. *Forest Products Journal*, 45 (6), 77-81.
13. Kumar, S. y Agarwal, S. (1983). *Biological degradation resistance of wood acetylated with thioacetic acid*. The international Research Group on Wood Preservation. Stockholm. [Document N°: IRG/WP 3223].
14. Larsson, P. (1998). *Acetylation of solid wood*. PhD thesis. Göteborg: Departament of Forest Products and Chemical Engineering Chalmers University of Technology.

15. Larsson, P., Simonson, R., Bergman, Ö. y Nilsson, T. (2000). Resistance of acetylated wood to biological degradation. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 58, 331-337.
16. Mora, N. y Encinas, O. (1998). Durabilidad natural e inducida del pino caribe venezolano. *I Congreso Venezolano de Pino y Eucalipto*. Maturín: Corporación Venezolana de Guayana. Productos Forestales de Oriente.
17. Mora, N. y Encinas, O. (2006). *Biodegradación de maderas*. Mérida, Venezuela: Centro Editorial Litorama.
18. Okino, E., Rowell, R., Santana, M. y Souza D., M. (1998). Decay of chemically modified pine and eucalyptus flakeboards exposed to white and brown-rot fungi. *Science e Culture Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science*, 50 (1), 50-53.
19. Peterson, M. y Thomas, R. (1978). Protection of wood from decay fungi by acetylation: An ultrastructural and chemical study. *Wood and Fiber*, 10(3), 149-163.
20. Rowell, R.M. (1977). Effects of drying method and penetration of chemicals on chemically modified southern pine. *Wood Science*, 9(3), 144-148.
21. Rowell, R.M., Esenther, G., Nicholas, D. and Nilsson, T. (1987). Biological resistance of southern pine and aspen flakeboards made from acetylated flakes. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 7(3), 427-440.
22. Rowell, R.M.; Imamura, Y.; Kawai, S. y Norimoto, N. (1988). Dimensional stability, decay resistance and mechanical properties of veneer-faced low-density particleboards made from acetylated wood. *Wood and Fiber Science*, 21(1), 67-79.
23. Rowell, R.M., Simonson, R., Tillman, E. (1990). *Acetyl Balance for the Acetylation of Wood Particles by a Simplified Procedure*, *Holzforschung*, 4, 263-269.
24. Stamm A. J., y Baechler, R. (1960). Decay resistance and dimensional stability of five modified woods. *Forest Products Journal*, 10, 22-26.
25. Terziev, N. y Nilsson, T. (1999). Effect of soluble nutrient content in wood on its susceptibility to soft rot and bacterial attack in ground test. *Holzforschung*, 53, 575-579.
26. Timar, M., Pitman, A. y Mihai, M. (1998). *The Decay resistance of chemically modified aspen composites to the white rot fungus Coriolus versicolor (L.) Quelet*. The International Research Group on Wood Preservation [IRG/WP 98-40122].
27. Truksne, D. (1980). *Investigation of the content of bound acetyl groups in the main constituents of acetylated wood*. Latvian SSE, Letvijas.

AGRADECIMIENTO

Al FONACIT y al CDCHT de la Universidad de Los Andes, Venezuela
(Proyecto FO-487-01-01-B),
por el apoyo al desarrollo de la presente investigación
y a la empresa DEFORSA
por el constante soporte a la investigación forestal.