

# Thermal degradation of pinus caribe wood treated with CCA salts

M.E. Toro<sup>1</sup>, A. Rincón<sup>2</sup> y C. Torres<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ingeniería de Industrias Forestales,

Universidad Nacional Experimental de Guayana. Upata, Venezuela.

<sup>2</sup>Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

## Abstract

In this work a comparative study of the thermal degradation of *Pinus caribaea var hondurensis* (PCHT) sapwood, treated with chrome-copper-arsenic (CCA) salts as preservative, with retention levels of 4.4 and 12.6 Kg/m<sup>3</sup>, and without treatment (PCHST), is reported. The different PCH samples were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) and thermal volatilization analysis (TVA) techniques. In the PCH treated wood, the CCA salts increases the temperature threshold of the initiation reaction of weight loss. On degradation the polymeric matrix shows an interaction, which is observed as destabilization. This result suggests that in the treated PCH wood, radical species formed during decomposition may abstract hydrogen atoms leading to an increase in chain scission and consequently to a lower degradation temperature. Volatilization of short chain fragments, formed in this way, very likely compete with the depropagation reaction. The main degradation products formed in PCH treated and untreated, as evidenced by IR spectroscopy, were carbon dioxide and short chain fragments. In the treated PCH, the latter possibly contains a lower proportion of carbohydrates and higher ring substitute in the guaiacyl units of the lignin component. These derivatives may arise from interaction of CCA components with C=C groups in the aromatic ring of lignin in the wood.

Key words: Pinus caribe wood, CCA salts, thermal degradation.

## Degradación térmica de madera de pino caribe tratada con sales CCA

### Resumen

En este trabajo se reporta el estudio comparativo de la degradación térmica de la albura de *Pinus caribaea var hondurensis* tratada (PCHT) con sales de cromo-cobre-arsénico (CCA) como preservante, a dos niveles de retención de 4.4 Kg/m<sup>3</sup> y de 12.6 Kg/m<sup>3</sup>, con la madera PCH sin tratamiento (PCHST). Las diferentes muestras de PCH fueron analizadas empleando las técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y análisis de volatilización térmica (AVT). En la madera PCHT, se observó que las sales CCA actúan incrementando el umbral de la temperatura de la reacción de iniciación de pérdida de peso. En la degradación, la matriz polimérica mostró interacciones que se observa como desestabilización térmica. Se sugiere que en la madera preservada, especies radicales formadas durante la descomposición, sustraen átomos de hidrógeno de las cadenas de polímero que conduce a un incremento de las escisiones de éstas y consecuentemente, disminuye la temperatura de degradación. La volatilización de los fragmentos de cadenas cortas, formadas de esta manera, podría competir con la reacción de depropagación. Los principales productos de la degradación, en la madera PCHT y PCHST, como se evidenció por espectroscopía IR, fueron dióxido de carbono y fragmentos de cadenas cortas. En la madera PCHT, éstos últimos, posiblemente contienen menor proporción de carbohidratos y anillos aromáticos con mayor número de sustituciones en las uni-

dades guayacil de la lignina. Estos derivados probablemente se originan por la interacción de los componentes de las sales CCA con los enlaces C=C en el anillo aromático de la lignina de la madera.

Palabras clave: Madera de pino caribe, sales CCA, degradación térmica.

## Introducción

Cuando se emplea la madera como material de construcción, es necesario someterla a un tratamiento de preservación para prolongar su durabilidad frente a los efectos de los agentes ambientales, e impartirle resistencia contra el ataque de los insectos pulverizadores y hongos xilófagos. El método de preservación más empleado en la industria, consiste en impregnar la madera con mezclas compuestas de óxido de cobre, óxido crómico y pentóxido de arsénico, llamadas sales CCA [1-3]. Los iones activos en estos compuestos tienen efectos diferentes [4-6]. El cobre ejerce actividad fungicida, el cromo actúa como un agente fijador que proporciona a la madera propiedades repelentes al agua y reduce la pérdida de sustancias durante su envejecimiento y el arsénico es insecticida. El efecto protector de las sales CCA en la madera tratada [7-10] se ha atribuido a la formación de complejos de tipo ésteres de cromato de cobre y de arseniato de cromo que se enlazan covalentemente al anillo aromático de las unidades guayacil de la lignina. Pizzi [11] ha postulado cuatro tipos de estructuras posibles para los precipitados formados en la reacción del trióxido de cromo y el compuesto modelo guayacol. Estos son: (i) complejos de tipo ésteres de cromato enlazados covalentemente al anillo aromático de las unidades fenil propano, (ii) complejos de coordinación de cromato con los grupos hidroxilo y metoxilo de los anillos aromáticos del guayacol, (iii) complejos de coordinación del Cr (III) con los grupos hidroxilo y metoxilo del núcleo aromático del guayacol y (iv) complejos de tipo ferroceno. En otros trabajos [12, 13] se ha reportado que los componentes de las sales CCA no se fijan completamente a la madera, quedando alrededor de un 40% del cobre y cromo adsorbidos débilmente en la holocelulosa, la celulosa y la lignina. Para determinar la estabilidad térmica de la madera y de sus componentes aislados, se han efectuado numerosos estudios [14-17]. Sin embargo, muy poco se ha investigado sobre la degradación térmica de la madera preservada con sales CCA. En un estudio de la pirólisis y combustión de la ma-

dera preservada con sales CCA, efectuado a temperaturas desde 25 a 1030°C, Hirata y colaboradores [18] reportaron que el preservante CCA disminuyó la temperatura de inicio de la pirólisis oxidativa de la madera de pino e incrementó la energía de activación de la pérdida de peso en la pirólisis. También, se observó un aumento del porcentaje de residuo en atmósfera de helio y en aire. Los gases desprendidos en la combustión de la madera tratada con sales CCA fueron principalmente productos derivados del arsénico, mientras que el cobre y el cromo permanecieron en las cenizas.

Hasta nuestro conocimiento, no se ha reportado en la literatura la degradación térmica de la madera tratada con sales CCA. Por esta razón, en este trabajo se reporta un estudio comparativo de la degradación térmica de la madera de pino caribe preservada con sales CCA de tipo C y madera PCHST. Las técnicas empleadas fueron análisis termogravimétrico (ATG) y análisis de volatilización térmica (AVT) [19]. Las distintas fracciones formadas en los experimentos de AVT fueron colectadas y aisladas. La fracción de los gases condensables fue separada por la técnica de AVT en subambiente (AVTSA) [19]. Los productos gaseosos, líquidos y el material de la fracción del anillo frío (AF) formados en la degradación fueron examinados por la técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (IRTF).

## Parte Experimental

### A. Método de preservación

En los experimentos se empleó madera de la especie *pinus caribaea* Mor. var. *hondurensis* (PCH), proveniente de las plantaciones de la estación experimental El Irel en el Edo. Barinas. La densidad aproximada de la madera era 0.6 g/cm<sup>3</sup>. Se usaron sales CCA de tipo C de marca Wolman, que tienen la siguiente composición: óxido cúprico (CuO, 13,3%), pentóxido de arsénico (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 24,4%), óxido crómico (CrO<sub>3</sub>, 34,2%) y agua (28,1%). Para los ensayos se utilizaron dos conjuntos de 40 probetas de albura PCH con las

dimensiones de  $5 \times 6 \times 2.5$  cms. La preservación de la madera PCH se efectuó aplicando el método de Lowry, modificado ligeramente de acuerdo a las condiciones experimentales de laboratorio, y se siguieron las especificaciones APWA C1 [20]. Antes del tratamiento, las probetas se secaron en estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas y se acondicionaron a temperatura ambiente hasta obtener un contenido de humedad del 12%. Luego, se le determinó el peso inicial (P1) a cada probeta. Seguidamente, se sumergió un conjunto de probetas, que denominamos PCHT1, en una solución de CCA de concentración 1% p/v y el otro PCHT2 en una solución de CCA al 4% p/v, y se llevaron en recipientes separados al cilindro de preservación donde se les aplicó una presión de 114 kPa por 30 min a temperatura ambiente. Después del tratamiento, las probetas se limpiaron y se secaron con papel absorbente y se pesaron nuevamente (P2). Para permitir la fijación del preservativo, cada probeta se envolvió herméticamente en una bolsa de polietileno y se mantuvieron por una semana a temperatura ambiente. La retención de las sales CCA se calculó usando [20] la ecuación  $R = \frac{P2 - P1 \cdot C(\%)}{Vm}$ , en donde R es la retención en  $\text{Kg}/\text{m}^3$ , P1 y P2 en gramos, C (%) es la concentración de la solución de CCA usada y Vm el volumen de cada espécimen en  $\text{m}^3$ . El valor promedio de retención (R) de CCA obtenido para el conjunto PCHT1, fue  $4.4 \text{ Kg}/\text{m}^3$  y  $12.6 \text{ Kg}/\text{m}^3$  para PCHT2. Para realizar los experimentos de análisis térmico, se seleccionaron 10 probetas de cada nivel de retención y se secaron en estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 24 horas. Transcurrido este tiempo, se cortaron en tiras, excluyendo la superficie de la probeta. Después, las tiras se molieron para tener muestras de madera pulverizada de unos 80 a 100 mesh. Para los efectos de comparación, también se analizaron muestras de madera PCH sin tratamiento. Antes de efectuar el análisis, la madera PCHST también fue acondicionada a temperatura ambiente hasta un contenido de humedad del 12%.

## B. Técnicas de degradación

El análisis termogravimétrico se efectuó en una termobalanza marca Perkin Elmer, modelo TGA-7. La condición de calentamiento fue desde temperatura ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera

de nitrógeno dinámico, con un flujo de  $50 \text{ mL}/\text{min}$ . Se emplearon muestras de PCHT1, PCHT2 y PCHST con pesos de 7 a 15 mg. El análisis de volatilización térmica (AVT) se llevó a cabo en un sistema de condensación diferencial [19] con 4 líneas y vacío continuo de  $10^{-4} \text{ mm}$  de Hg. Se empleó una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las muestras fueron degradadas en un reactor de base plana con un área de  $6 \text{ cm}^2$ . Durante el experimento AVT se registró el termograma en un registrador multipunto de marca Varian. Las distintas fracciones que se produjeron en la degradación fueron: (i) gases no condensables, (ii) gases condensables, (iii) sólidos en el anillo frío y (iv) residuo. La fracción (ii) fue separada por la técnica de AVT en sub-ambiente (AVTSA). Para ello, los productos volátiles condensables formados en el experimento AVT se transfirieron a una trampa enfriada a  $-196^\circ\text{C}$ . Éstos fueron destilados posteriormente desde la trampa enfriada, permitiendo que se calentara de manera controlada hasta temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , registrándose la curva de AVTSA. A medida que destilaban los productos condensables, éstos se colectaron en celdas de infrarrojo que estaban conectadas a la línea y se examinaron por la técnica de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (IRTF), empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer Sistema 2000. El material que condensó en la parte enfriada del reactor (fracción del anillo frío) se recogió disolviéndolo en un solvente adecuado (metanol o cloroformo), y se examinó por la técnica de IRTF.

## Resultados Experimentales y Análisis

### A. Análisis termogravimétrico (ATG) de la madera

Los termogramas ATG y las derivadas termogravimétricas (DATG) obtenidos de las muestras de madera PCH: sin tratamiento (—), PCHT1 con retención de CCA de  $4.4 \text{ Kg}/\text{m}^3$  (----) y PCHT2 con retención de  $12.6 \text{ Kg}/\text{m}^3$  (.....) se ilustran en las Figuras 1A y 1B, respectivamente. Las curvas ATG en la Figura 1A indican que todas las muestras exhiben una pérdida de peso inicial, en el intervalo desde  $25$  a  $100^\circ\text{C}$ . En este proceso, el porcentaje de pérdida de peso de las muestras PCHT1 y PCHT2 es aproximadamente 10 y 12%,

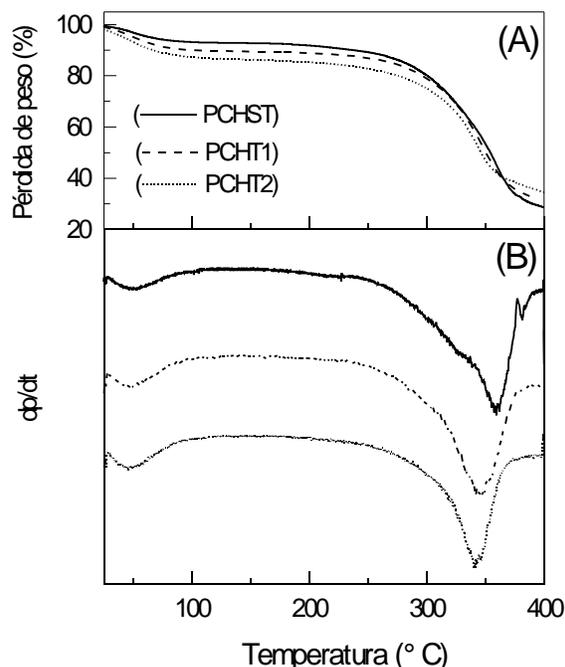


Figura 1. Curvas de ATG (A) y de DATG (B) de madera de pino caribe PCH: sin tratamiento (—), PCHT1 con retención de CCA de  $4.4 \text{ Kg/m}^3$  (---) y PCHT2 con retención de  $12.6 \text{ Kg/m}^3$  (.....), respectivamente, a velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno con flujo de  $50 \text{ mL}/\text{min}$ .

respectivamente y cerca del 7% en la madera PCHST. En todas las muestras la etapa de pérdida de peso principal se extiende en un intervalo amplio de temperatura, que se inicia alrededor de los  $200^\circ\text{C}$ . El porcentaje de residuo a  $400^\circ\text{C}$  para las muestras tratadas fue 31% y 35%, respectivamente y para PCHST 28%.

La velocidad de pérdida de peso con la temperatura es indicada por las curvas DATG, que se representan en la Figura 1B. En todas las muestras, el primer pico que se observa desde 25 hasta  $100^\circ\text{C}$ , con velocidad máxima de pérdida de peso ( $T_{\text{max}}$ ) alrededor de los  $50^\circ\text{C}$ , se atribuye al proceso de evaporación de agua adsorbida en la madera.

La madera PCHST (—) exhibe un proceso de descomposición limitada que se inicia aproximadamente a  $160^\circ\text{C}$ , seguido del proceso de pérdida de peso principal que presenta una velocidad máxima ( $T_{\text{max}}$ ) a  $360^\circ\text{C}$ . En las muestras de la madera

tratada con CCA el proceso de descomposición se inicia alrededor de los  $180^\circ\text{C}$ . La temperatura de velocidad máxima ( $T_{\text{max}}$ ) de pérdida de peso ocurre a temperaturas más bajas que en la muestra PCHST, encontrándose que en la madera PCHT1 está cercana a  $347^\circ\text{C}$  y en PCHT2 en  $340^\circ\text{C}$ .

El análisis de los termogramas indica que las muestras de PCH tratadas con CCA comienzan a perder peso a temperatura ligeramente superior ( $\sim 180^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, la estabilidad térmica es inferior a la madera PCHST.

### B. Análisis de volatilización térmica (AVT)

Los termogramas AVT de las muestras de madera tratada PCHT1 y PCHT2, con diferentes niveles de retención de sales CCA, exhibieron un comportamiento similar. En las Figuras 2A y 2B se ilustran la curva de AVT para la madera PCHST y de la muestra PCHT2, con un nivel de retención de CCA  $R = 12,6 \text{ Kg/m}^3$ , respectivamente. En ambas muestras la descomposición ocurre en una etapa que se extiende en un amplio intervalo de temperaturas.

En la muestra de madera PCHST, la temperatura de inicio y el máximo de la volatilización se observan a  $190^\circ\text{C}$  y  $370^\circ\text{C}$ , respectivamente. La formación de gases no condensables comienza a aproximadamente  $290^\circ\text{C}$ , como indica la respuesta de la pirani (curva  $-196^\circ\text{C}$ ).

La muestra PCHT2 comienza a producir volátiles a aproximadamente  $175^\circ\text{C}$ , y alcanza la velocidad máxima de volatilización alrededor de los  $350^\circ\text{C}$ . La producción de gases no condensables se observa a partir de los  $236^\circ\text{C}$  hasta  $495^\circ\text{C}$  (curva  $-196^\circ\text{C}$ ).

Cuando se comparan los resultados de la termogravimetría (ATG) y de volatilización térmica (AVT) de las muestras de madera PCHST y de las muestras tratadas PCHT1 y PCHT2, se observa que la madera tratada experimenta, tanto en atmósfera de nitrógeno como en vacío, un proceso de desestabilización térmica, en comparación con PCHST.

### C. Análisis de los productos volátiles condensables

Después del experimento de AVT, los productos volátiles condensables presentes en la

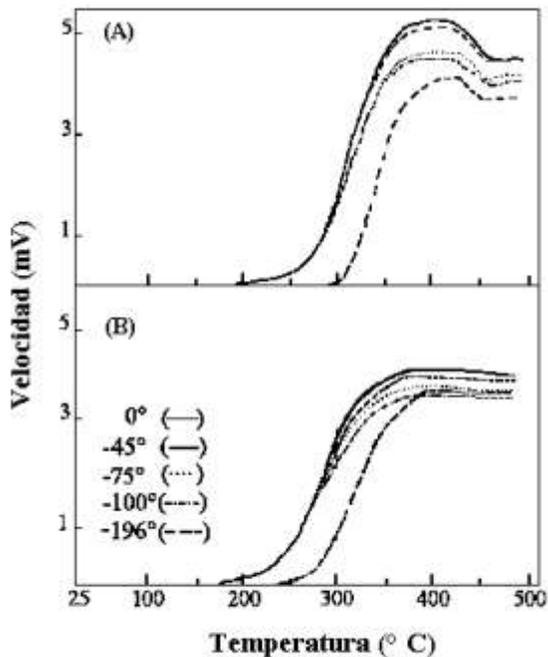


Figura 2. Termogramas AVT para la madera PCHST (A) y preservada PCHT2 con retención de CCA de  $12.6 \text{ Kg/m}^3$  (B), a velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en vacío continuo de  $10^{-4} \text{ mm de Hg}$ .

fracción (ii) fueron transferidos a la trampa enfriada inicialmente a  $-196^\circ\text{C}$  y se separaron por la técnica AVT en sub-ambiente (AVTSA). Las muestras de madera PCHT1 y PCHT2 dieron picos similares en el experimento AVTSA. La curva de AVTSA para la muestra PCHST y PCHT2 con

retención de  $12.6 \text{ Kg/m}^3$  se representan en las Figuras 3A y 3B, respectivamente. El material correspondiente a cada pico fue analizado por espectroscopía IRTF.

La curva AVTSA de la madera PCHST en la Figura 3 (A) muestra cinco picos. El primer pico a temperatura de  $-140^\circ\text{C}$  se asocia con la formación de dióxido de carbono. En los otros picos a  $-96$ ,  $-78$ ,  $-25^\circ\text{C}$  se detectaron compuestos con enlaces que contienen grupos alquilo, arilo y éter, probablemente relacionados a fragmentos de componentes estructurales lignocelulosicos de la madera.

El quinto pico a  $-4^\circ\text{C}$  se debe principalmente a la presencia de agua. La curva SATVA de la muestra PCHT2 presenta cuatro picos altamente superpuestos. El primer pico a  $-139^\circ\text{C}$  se asocia con la presencia de  $\text{CO}_2$ . Los materiales volátiles contenidos en los picos a  $-60$ ,  $-22$  y  $-2^\circ\text{C}$  se relacionan también con fragmentos formados de la descomposición de los constituyentes lignocelulosicos de la madera y a la formación de agua, respectivamente.

#### D. Análisis de los productos en la fracción del anillo frío (AF)

La fracción del anillo frío (fracción iii) son los productos volátiles a la temperatura de degradación que condensan en la parte superior del reactor. El anillo frío de la madera PCH sin tratamiento consistió de: (i) un sólido amarillo pálido soluble en metanol y (ii) un producto gomoso de

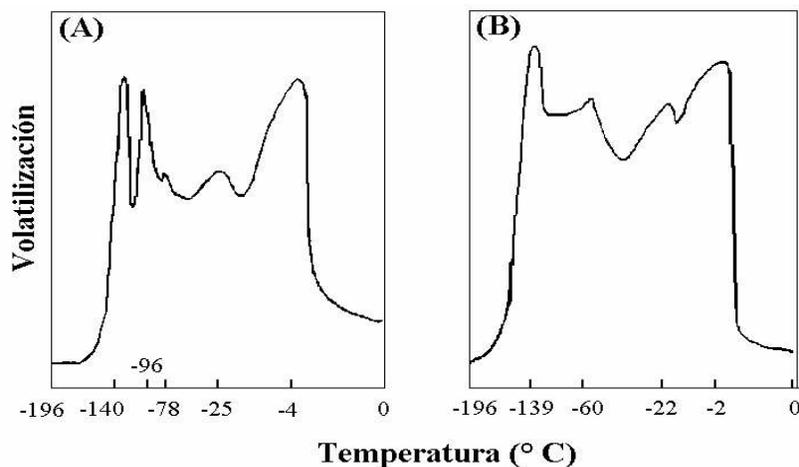


Figura 3. Curvas de AVTSA de los productos volátiles condensables. Calentamiento de la trampa desde  $-196^\circ\text{C}$  hasta  $0^\circ\text{C}$ . (A) Madera PCHST y (B) PCHT2 con nivel de retención de  $12.6 \text{ Kg/m}^3$ .

color marrón rojizo ligeramente soluble en metanol. Las muestras de PCH tratada con dos niveles de retención de sales CCA dieron dos materiales en el AF con colores y aspectos diferentes: (i) un sólido de color marrón verdoso, soluble en metanol y el otro que se separó por su solubilidad en metanol en dos fracciones: una gomosa soluble y otra de consistencia fibrosa, insoluble en metanol. En las muestras de madera tratada con CCA, la fracción del anillo frío correspondió a un 40% del total de los productos volátiles, y en la madera sin tratamiento se obtuvo un 30%. Los espectros IRFT de los productos del AF para la muestra PCHT2, de la madera PCHT2 sin degradar y de la muestra de PCHST se representan en las Figuras 4A, 4B y 4C, respectivamente. El espectro IR del material del anillo frío de la muestra PCHT2 (Figura 4A), en general, exhibe mejor resolución de las bandas en comparación con el espectro IR de la madera PCHT2 sin degradar (Figura 4B). En las regiones entre 3600 a 2800 y 1250 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  se observa un estrechamiento relativo de las señales IR. La menor amplitud de la señal centrada en 3365  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a los grupos hidroxilo (-OH) de los componentes celulósicos en la madera, evidencia la disminución de éstos en el producto del AF. En la madera PCHT2 sin degradar aparecen en el intervalo entre 1750 y 1532 tres bandas centradas en 1733, 1654 y 1605  $\text{cm}^{-1}$ . Estos se atribuyen a la absorción de los grupos carbonilos de las unidades carboxílicas en la celulosa y aldehído de la hemicelulosa, a la vibración de los anillos aromáticos y grupo cetona de la lignina, respectivamente [4]. En esta misma región, en el producto del anillo frío se presentan entre 1735-1670  $\text{cm}^{-1}$  varios picos de baja intensidad. Estos probablemente corresponden a la absorción de los anillos guayacil y grupo carbonílico de la lignina.

Las absorciones atribuidas a las deformaciones del esqueleto aromático de la lignina, que se ubican en 1615, 1509 y 1260  $\text{cm}^{-1}$ , son más intensas y agudas que en la muestra PCHT2 sin degradar. Ello sugiere un contenido relativamente mayor de estas unidades aromáticas en este material. En la región entre 900 a 812  $\text{cm}^{-1}$ , donde se manifiestan las bandas asociadas con el doblamiento fuera del plano de los núcleos aromáticos de las unidades guayacil de la lignina, se observan cambios espectrales importantes. En el AF se evidencian tres bandas con mejor resolu-

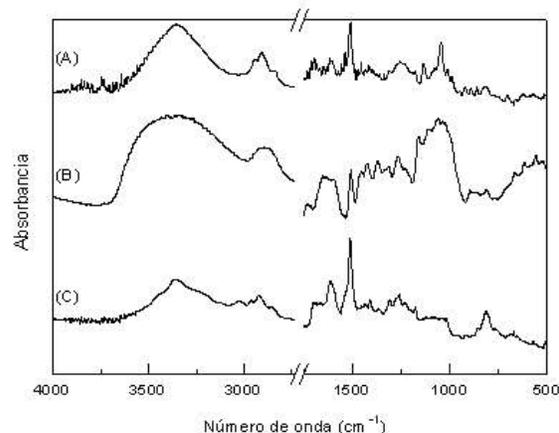


Figura 4. Espectros de IRFT del material de la fracción del anillo frío de PCHT2 (A), madera PCHT2 sin degradar (B) y material del anillo frío de PCHST (C). La forma de la muestra fue en película y la referencia aire.

ción ubicadas en 891, 861 y 814  $\text{cm}^{-1}$ , a diferencia de la madera PCHT2 sin degradar que sólo muestra dos bandas ubicadas en 867 y 813  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales podrían indicar la presencia de un producto o productos con mayor número de sustituciones formados por la reacción de los enlaces C=C en el anillo aromático de la lignina y los metales activos presentes en las sales CCA, y que permanecen en el material del anillo frío después de la degradación térmica. En el espectro del anillo frío de la madera PCHST (Figura 4C), se observa que los picos más prominentes están asociados con las absorciones de los anillos aromáticos de la lignina, que aparecen desplazados en 1697, 1614, 1511 y 1262. En la región entre 900 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , se observa un solo pico de mediana intensidad, centrado en 815  $\text{cm}^{-1}$ . Este material también muestra un alto contenido de unidades aromáticas de la lignina.

De acuerdo con los resultados del IR, se puede concluir que el material obtenido en la fracción del anillo frío posiblemente consiste de fragmentos de cadenas cortas que contienen menor proporción de carbohidratos en comparación con la madera preservada sin degradar. Una característica importante en este material, que revela el análisis del IR, es la posible presencia de unidades guayacil de la lignina sustituidos, que se formarían por la interacción con los compo-

mentes de las sales CCA, y que permanecen después de la degradación en el esqueleto de las cadenas cortas.

### E. Residuo

El material residual está formado de carbón y una pequeña cantidad de los componentes de las sales CCA. El porcentaje de residuo obtenido fue: PCHT1 (26%), PCHT2 (30%) y PCHST (23%).

## Discusión

Los resultados de la degradación térmica de la madera de pino caribe tratada con sales cupro-cromo-arsenicales (sales CCA) como preservante, sugieren que los componentes activos de las sales CCA ejercen distintos efectos en diferentes intervalos de temperatura de calentamiento. Primeramente, se observó que la iniciación de la pérdida de peso en las muestras de madera tratada PCHT1 y PCHT2 se desplazó a temperatura ligeramente mayor, en comparación con la madera PCHST. Ello pudiera indicar una desaceleración inicial de las reacciones de escisión al azar de los componentes estructurales poliméricos de la madera. Sin embargo, la temperatura de la velocidad máxima de pérdida de peso y la de formación de los productos volátiles, en la madera tratada, ocurrió a temperatura más baja en comparación con la madera PCHST. Una posible explicación de este resultado sería, que en la degradación de la madera PCH tratada, especies radicales iniciadoras sustraen átomos de hidrógeno de las cadenas de polímero, lo cual conduce a un incremento de las escisiones de éstas y consecuentemente, disminuye la temperatura de degradación. A estas elevadas temperaturas, la volatilización de los fragmentos de cadenas cortas formadas de esta manera, podría competir con la reacción de depropagación. Es evidente que alguna interacción ocurre, porque la naturaleza del material presente en el anillo frío probablemente consiste de fragmentos de cadenas cortas que tienen un menor contenido del componente carbohidrato y presenta anillos aromáticos del componente lignina con mayor sustitución. De la revisión de la literatura [6-18] se ha encontrado que los elementos activos Cu-Cr-As en las sales CCA, después de la reacción con la madera, pueden for-

mar  $\text{CuCrO}_4$  y  $\text{CrAsO}_4$  que se encuentran químicamente enlazados a los constituyentes lignocelulósicos de la madera. Ello podría explicar las bandas IR, que se observaron en la región de absorción de los anillos aromáticos en el material del anillo frío. El pequeño incremento en el porcentaje de residuo, sugiere que las sales CCA posiblemente intervienen en el proceso de degradación, retardando la reacción de depropagación de las cadenas o acelerando la reacción de terminación. Adicionalmente, los centros radicales formados en la reacción de iniciación podrían también sufrir reacciones de transferencia intra o intermoleculares. Esto daría lugar a la formación de ramificaciones y luego, al entrecruzamiento de las cadenas, produciéndose un material de elevado peso molecular no volátil, que podría también explicar la causa del incremento del residuo. Este resultado es consistente con los valores de energía de activación más altos y el porcentaje de residuo más elevado encontrado en la descomposición de madera de pino tratada con sales CCA cuando fue degradada en atmósfera de helio a temperatura desde 25 hasta 1003°C [18].

## Conclusión

Empleando las técnicas de termogravimetría y análisis de volatilización térmica, ha sido posible establecer la diferencia en la estabilidad térmica de la madera de pino caribe variedad hondurensis sin tratamiento y preservada con sales CCA de tipo C, a dos niveles de retención 4.4 y 12.6  $\text{Kg/m}^3$ . En la degradación, la madera PCH preservada con sales CCA mostró interacciones que fue observada como desestabilización térmica. Las sales CCA incrementan el umbral de la temperatura de la reacción de iniciación, y probablemente retardan la reacción de depropagación o aceleran la reacción de terminación de las cadenas. Como se evidencia del análisis espectroscópico IRTF, los productos volátiles obtenidos consisten principalmente de  $\text{CO}_2$  y productos de bajo peso molecular que posiblemente consisten de estructuras lignocelulósicas que tienen un menor contenido del componente carbohidrato y presentan anillos aromáticos del componente lignina con mayor sustitución.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CONICIT-BID; proyecto # NM-08 y CDCHT-ULA; proyectos # C- 1030-00-08-A y C- 969-99-08-B. Toro M. E. agradece al CONICIT el financiamiento de la beca de Postgrado.

## Referencias Bibliográficas

1. C. Felton and R. DeGroot, 46 (1996) "The recycling potential of preservative treated wood", *Forest Products J.*, 37-46.
2. R. De Groot and L. Gjovick, 48 (1998) "Field durability of CCA and ACA treated plywood composed of hardwood and softwood veneers" *Forest Products J.*, 76-82.
3. D. Dickinson, 9 (1974), "The micro-distribution of copper-chrome-arsenate in *Acer pseudoplatanus* and *Eucalyptus masculata*", *Material and organischen*, 21-23.
4. A. Michell, 27 (1993) "FTIR spectroscopy studies of the reactions of wood and lignin model compounds with inorganic agents" *Wood Sci. and Technol.*, 69-80.
5. C. Felton and R DeGroot, 46 (1996) "The recycling potential of preservative treated wood". *Forest Products J.*, 37-46.
6. Preston and L. Jin (1991) "Wood chemical interactions and their effect on preservative performance in the chemistry of wood preservation". Thompson CBE. Teddington. 315.
7. A. Pizzi, 19 (1981) "The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. I fixation of chromium on wood". *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 3093-3121.
8. A. Pizzi, 20 (1982) "The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. II fixation of the Cu/Cr system on wood". *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 707-724.
9. A. Pizzi, 20 (1982) "The chemistry and kinetic behavior of Cu-CR-As/B wood preservatives. III fixation of Cr/As system on wood" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 725-738.
10. A. Pizzi, 20 (1982) "The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. IV fixation of CCA to wood" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 739-764.
11. A. Pizzi, 44 (1990) "Chromium interactions in CCA/CCB wood preservatives. Part II Interactions with lignin". *Holzforschung*, 419-424.
12. A. Pizzi, 17 (1983). "A new approach to the formulations and applications of CCA preservatives". *Wood Science and Technol.*, 303-319.
13. S. Dahlgren (1972) "The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservative" Record 22nd annual convention, British wood preservers' Association, Boliden Aktiebolag Sweden, 1-17.
14. P. Williams and S. Besler, 39 (1996), "Influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass". *Renewable Energy*, 233-250.
15. D. Fengel and G. Weneger, Vol. 1 (1984), "Wood: chemistry, ultrastructure and reactions". Wayter de Gryter & co. Berlin. Cap. 12, 321.
16. C. Fairbridge and R. Ross, 12 (1978). The thermal reactivity of wood waste systems. *Wood Sci. and Technol.* 169-185.
17. P. Fang, G. McGinnis, G. and E. Parish, 7 (1975) "Thermogravimetric analysis of Loblolly pine bark components" *Wood and Fiber Science* 136-145.
18. T. Hirata, M. Inoue and Y. Fukui, 27 (1993). "Pyrolysis and combustion toxicity of wood treated with CCA". *Wood Science and Technol.*, 35-47.
19. I. C. Mc Neill, Vol. 1 (1976) in "Developments in Polymer Degradation" N. Grassie, Ed., Elsevier Applied Science, London, 43-66.
20. JUNAC (1988). "Manual del Grupo Andino para la preservación de maderas", Lima-Perú, 548.

Recibido el 25 de Junio de 2003

En forma revisada el 08 de Marzo de 2004