

Comportamiento Frente al Fuego de Madera Tratada con “Whey Proteins”

Guadalupe Canosa^{1,3,a}, Paula V. Alfieri^{2,b} y Carlos A. Giudice^{3,c}

¹ CIDEPINT, CONICET. Calle 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina

² LEMIT, CICPBA. Calle 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina

³ UTN-FRLP. Calle 60 y 124, Berisso, Argentina

^aguadalupecanosa@yahoo.com.ar, ^bpaulaalfieri@gmail.com, ^cgiudiceca@gmail.com

Palabras clave: Madera, Proteína, Impregnación, Fuego, Hidrorrepelencia

RESUMEN

Edificios y objetos patrimoniales construidos con madera se han visto afectados, en muchas oportunidades, por los efectos devastadores del fuego, provocando pérdidas humanas y materiales.

Si bien, existen en la actualidad numerosos productos que mejoran la performance de la madera frente al fuego, muchos de ellos son peligrosos para el medio ambiente. Los retardantes del fuego pueden aplicarse en forma de película sobre la superficie de la madera o impregnarse en su estructura; a pesar que se están investigando tecnologías innovadoras (como los tratamientos con plasma), las pinturas y la impregnación siguen siendo las técnicas más usadas para la protección de la madera y, la impregnación en particular, ya que, normalmente, no altera sus características visuales.

Por otro lado, las proteínas del suero de la leche (“whey proteins”) han sido investigadas por sus propiedades retardantes en plásticos y telas. Teniendo en cuenta, además, que son un subproducto “problemático” de la industria láctea, con gran inserción en nuestra región, su uso podría significar una solución para parte de dicha industria.

En la búsqueda de un tratamiento amigable con el medio ambiente para la protección de madera patrimonial, en esta investigación, se evaluó el comportamiento de madera de *Pinus elliotis* impregnada con “whey proteins” en diferentes concentraciones debido a sus excelentes propiedades como barrera de oxígeno y su capacidad para absorber agua en sus moléculas. Para esto las muestras fueron caracterizadas usando microscopía (SEM), análisis termogravimétrico (TGA) y ensayos de comportamiento frente al fuego (Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen e índice de oxígeno). Además se realizó un ensayo de ángulo de contacto para conocer si la impregnación altera las características de absorción de agua ya que ésta puede disiparse parcialmente durante la combustión y diluir los productos volátiles que se generan, formando una atmósfera pobre en oxígeno, cercana al material.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, se están realizando numerosos relevamientos de edificios patrimoniales, muebles y objetos ornamentales y se observa que muchos bienes son de madera. Uno de los problemas que tiene la madera se debe a la combustibilidad que presenta y debido a su comportamiento frente al fuego, necesita ser tratada con productos retardantes de llama para evitar la pérdida de materiales culturales y, junto a ellos, su historia. A pesar de la existencia de numerosos productos que mejoran la eficiencia de la madera frente al fuego, la mayoría de ellos son peligrosos para los seres vivos y el medio ambiente.

Los retardantes del fuego pueden aplicarse en forma de pinturas sobre la superficie de la madera o impregnarse dentro de su estructura usando técnicas de presión-vacío (e.g. método Bethell). A pesar de que se están investigando otras tecnologías innovadoras (como el tratamiento por plasma, [1]) las pinturas siguen siendo el método más popular para proteger la madera y las impregnaciones son ampliamente usadas debido, principalmente, a que no alteran las características visuales de la madera.

Los compuestos a base de Fósforo son algunos de los tratamientos retardantes del fuego para madera más conocidos [2] pero es muy sabido que estos retardantes del fuego fosforados (e.g. fosfato de monoamonio, MAP) tienen el problema de que reducen las propiedades físico-mecánicas de la madera tratada. El uso de compuestos nitrogenados se ha generalizado debido a que no producen impactos ambientales negativos pero como no son tan efectivos son usados en combinación con productos fosforados debido a que tienen un efecto sinérgico que mejora la eficiencia como retardantes del fuego [3]. Si bien la impregnación con compuestos de boro se usa por todo el mundo, en la actualidad muchos usuarios y regulaciones reconocen los riesgos derivados de la toxicidad, humos y corrosividad de los retardantes de fuego, debido ha la gran atención que se ha dado a los productos halogenados y los derivados del boro, poniendo énfasis en la necesidad de desarrollar y/o estudiar nuevos productos que no presenten esta problemática. Finalmente, en lo concerniente a los productos más modernos, el grafito expandido no puede usarse para la impregnación de madera debido a su gran tamaño y los productos a base de silicio siguen bajo estudio constante.

En los últimos años han aparecido nuevos productos y tecnologías para retardantes de fuego usados en plásticos y telas pero, algunos de ellos, todavía no se han probado para su uso en la protección de madera [4,5].

En este trabajo, tratando de encontrar un retardante de fuego ecológico, se ha evaluado el comportamiento de madera de *Pinus Elliottii* impregnada con “whey proteins” en diferentes concentraciones debido a las propiedades que estas poseen como barrera de oxígeno [6-8]. Para esto, las muestras fueron caracterizadas por SEM y FTIR y se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y tests de inflamabilidad (Índice de Oxígeno, OI y Resistencia a la llama Intermitente de un mechero Bunsen, RIB). Además, se realizó un ensayo de ángulo de contacto para ver si la impregnación altera las características hidrofílicas/hidrofóbicas de la superficie ya que el agua absorbida puede disipar parcialmente el calor durante la combustión y diluir las especies volátiles producidas durante la misma [9].

MATERIALES Y MÉTODOS

Madera

Para las experiencias realizadas se usó madera de *Pinus Elliottii* debido a que es una madera muy forestada en la región, que se consigue fácilmente en el mercado y que posee una densidad (490 g.cm^{-1}) que la hace muy apta para su tratamiento por impregnación.

Las probetas fueron cortadas según las dimensiones requeridas para los diferentes ensayos y mantenidas en condiciones de laboratorio ($25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ y $65 \pm 3\%$ de humedad relativa) durante dos meses para su acondicionamiento.

Whey proteins

Se usó polvo de “whey proteins” cuyas características son las siguientes: 79,2% de proteína; 8,7% de carbohidratos; 7,9% de grasas y cantidades menores al 1% de potasio, fósforo y sodio. La cantidad de cada aminoácido por gramo de proteína se describe en la Tabla 1.

Tabla 1: Perfil de aminoácidos de las proteínas

PERFIL DE AMINOÁCIDOS (mg/g de proteína)	
Alanina	53
Arginina	26
Ácido aspártico	103
Cisteína	22
Ácido glutámico	174
Glicina	18
Histidina	18
Isolucina	62
Leucina	103
Lisina	88
Metionina	21
Fenilalanina	29
Prolina	60
Serina	56
Treonina	66
Triptófano	25
Valina	60
Total = 98,4%	

Impregnación

Para la impregnación se prepararon dos soluciones al 5% y al 10%. Para ello se suspendió por agitación mecánica a 700 rpm la cantidad correspondiente de polvo de “whey proteins” en agua destilada por aproximadamente media hora. Luego, se agregaron las probetas de madera y se colocaron, a temperatura ambiente 25 ± 2 °C, en un desecador conectado a una bomba de vacío durante 4 horas; seguidamente, se extrajeron del desecador y se dejaron durante 24 horas en la suspensión de proteínas. Por último, las probetas fueron dejadas en condiciones de laboratorio hasta peso constante para garantizar el secado hasta humedad de equilibrio.

La retención del impregnante se calculó usando la ecuación:

$$R\% = \frac{W_f - W_i}{W_i} \times 100$$

Donde W_f es el peso de la probeta impregnada y W_i es el de la misma probeta sin impregnar (ambos pesos fueron calculados cuando se alcanzó la humedad de equilibrio, es decir cuando se obtuvieron al menos dos pesos iguales consecutivos).

Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

La caracterización de las superficies tratadas y sin tratar se realizó usando un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200, instalado en el LIMF, UNLP, para lo cual muestras de 10 x 10 x 10 mm fueron previamente metalizadas con oro.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR

Las muestras fueron analizadas por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier FTIR en un equipo PERKIN ELMER (CIDEPINT, CONICET) usando el método de reflectancia total atenuada (ATR) de rebote simple debido a que el tipo de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión y a que esta técnica no requiere preparación previa de las muestras.

Ángulo de Contacto

Para ver si el tratamiento modifica de alguna manera las características de la superficie en cuanto a su hidrofobicidad, se realizó un ensayo de ángulo de contacto sobre probetas de 10 x 10 x 150 mm. Para esto se usó un Goniómetro marca Ramé-Hart modelo 500 (INIFTA, UNLP) y las imágenes fueron analizadas con el programa DROPimage Advanced v2.2. El material o la superficie a caracterizar se colocaron sobre la plataforma, donde se depositó una gota de agua destilada. El equipo consta de un foco de luz situado en un extremo, mientras que en el otro se sitúa la cámara de video. La imagen obtenida corresponde a una imagen negra u oscura que corresponde con la gota con fondo blanco.

El software marca los puntos de contacto de los ángulos θ derecho e izquierdo de la línea base de la gota y los registra. Cada dato de ángulo de contacto determinado es el resultado del promedio de 13 medidas de ángulos de contacto estáticos medidos tanto en la zona derecha como izquierda de la gota formada sobre la superficie en estudio. Los ángulos de contacto fueron determinados a temperatura ambiente.

Análisis Termogravimétrico

Con el objeto de determinar el comportamiento térmico de los materiales se realizó análisis termogravimétrico (TGA) de las "whey proteins" y de aserrín obtenido de maderas sin tratar y tratadas con las proteínas en suspensiones al 5% y 10%. Para el mismo se utilizó el equipo TG-Shimadzu 50 del Laboratorio de Técnicas de Análisis Térmico (LATAT) del Instituto de Física La Plata, UNLP. El ensayo se realizó en atmósfera de nitrógeno hasta alcanzar una temperatura de 700 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C / minuto.

Resistencia a la llama Intermitente de un mechero Bunsen, RIB

Este ensayo utiliza una cámara UL 94 Flame Chamber conectada al exterior a través de una campana extractora de humos y gases tóxicos. En su cara frontal posee una ventana de vidrio la cual permite posicionar las muestras y el mechero. En su interior posee un mechero regulable con respecto a su posición y ángulo de inclinación (lo lleva desde los 45° hasta los 20°, y desde allí hasta la posición vertical, 0°).

Las probetas poseen forma de prisma, cuyas dimensiones son 10 x 10 x 150 mm. Sostenidas por una agarradera desde el extremo superior, se disponen de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45° con respecto al plano de apoyo, mientras que su eje transversal quedará en posición paralela a este último.

El ensayo se llevó a cabo en la cabina mencionada para evitar corrientes de aire. Consistió en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen, dispuesto en un ángulo de 45°. La llama se ajustó de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul y el orificio de salida del mechero se colocó a 15 mm de la superficie en examen. La probeta, en la posición antes mencionada, se sometió a la acción de la llama durante 20 s, con períodos de descanso de 10 s. Se repitió el ciclo de exposición fuego/reposo hasta que la llama se autoextinguió dentro de los 5 s de retirado el mechero o la zona carbonizada no excedió los 8 cm².

Ensayo de determinación del Índice de Oxígeno, OI

El ensayo de determinación del Índice de Oxígeno (OI), objeto de la norma ASTM D 2863, determina la mínima concentración de oxígeno en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio, como la combustión de una vela.

El índice de oxígeno es la mínima concentración de oxígeno, expresada como por ciento en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que logra la combustión de un material a temperatura ambiente y bajo las condiciones de este método.

La importancia de la determinación del OI radica en medir la facilidad de combustión de los sustratos para comparar resultados.

Es importante mencionar que si bien este método no es representativo del comportamiento real de un material en contacto con el fuego, es uno de los métodos preferidos en el desarrollo de tratamientos retardantes del fuego debido a que permite la obtención de valores numéricos reproducibles.

Las dimensiones de las probetas fueron en este caso de 10 x 10 x 150 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la superficie de la madera con y sin tratamiento

El nivel de retención promedio alcanzado por las probetas fue de 10,3% y de 11,0% respectivamente para las muestras tratadas con proteínas al 5% y al 10% respectivamente.

En la Fig. 1 se presentan las SEMs para distintas magnificaciones (200x, 500x y 1000x) y, en ellas, se puede observar como las proteínas forman una película que recubre gran parte de la superficie de la madera e incluso intentan recubrir los bordes de los poros pero sin poder ingresar a ellos porque se produce un impedimento estérico.

Por otra parte la Fig. 2, muestra los espectros de FTIR de la madera y la madera tratada con dispersión al 10%, en los que se puede visualizar la efectividad de la deposición de las "whey proteins" sobre la misma.

En el espectro de la madera sin tratar se observan los modos de vibración de la celulosa: -OH a 3400, a 1650 y a 1300 cm⁻¹; -CH₂ a 2900 y a 1425 cm⁻¹; -CH a 1370 cm⁻¹ y C-C a 1020 cm⁻¹.

Para el caso de la madera impregnada se observan los modos de vibración de las amidas de la proteína a 1650 y 1533 cm⁻¹, pero se siguen observando los picos de la celulosa aunque menos pronunciados [10,11].

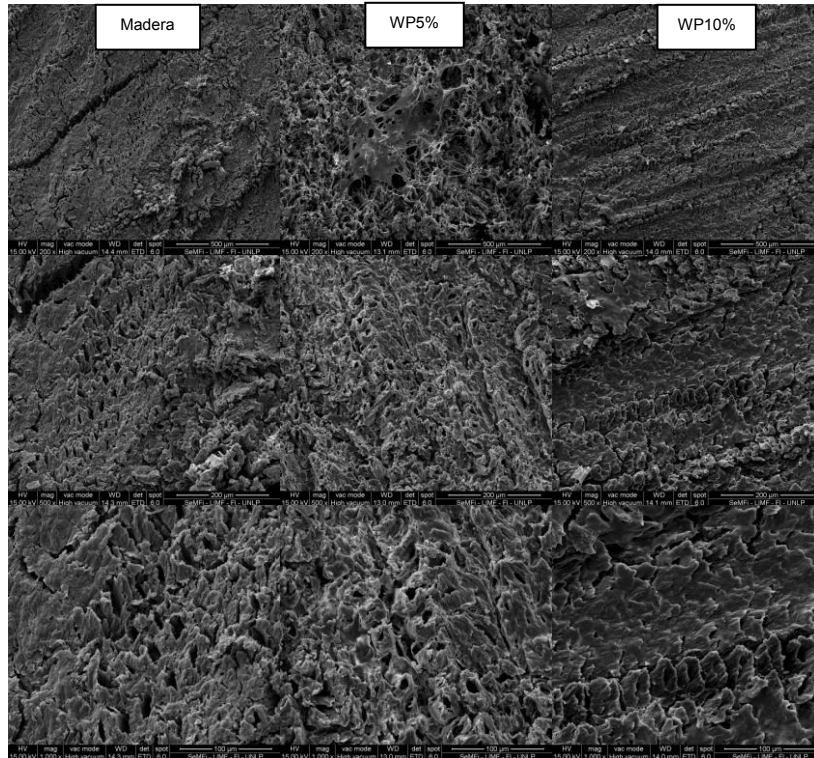


Figura 1: Micrografías electrónicas de barrido

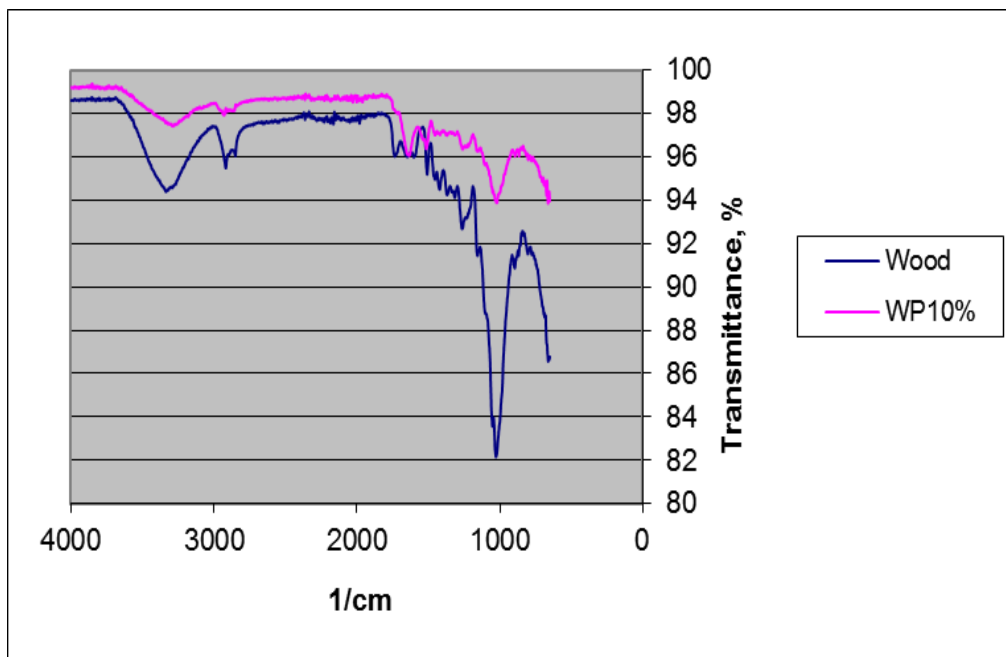


Figura 2: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

El ensayo de ángulo de contacto se realizó por cuadruplicado y para el blanco y probeta impregnada con proteínas al 10%. En la Fig. 3 se muestra un “Drop Shape Image Análisis” y en la Fig. 4 las fotografías de los ensayos para el blanco y la muestra tratada.

Si en bien las fotografías no es observable, se encontró una ligera disminución del ángulo de contacto medio de 105° a 92° debido a que como las proteínas adsorben agua hasta un “equilibrio”, la superficie se hace más hidrofóbica luego de alcanzado el mismo.

Drop Shape Image Analysis

Drop phase	: Water			Density	: 0.9987					
Extern.phase	: Air			Density	: 0.0013					
No.	Time	Theta(R)	Theta(L)	Mean	Dev.	Height	Width	Area	Volume	Messages
1	0.0	97.00	100.10	98.55	1.55	1.826	3.127	18.46	10.45	
2	0.9	98.87	97.40	98.14	0.73	1.824	3.152	18.51	10.50	
3	1.9	98.68	97.26	97.97	0.71	1.821	3.153	18.47	10.47	
4	2.9	98.39	97.14	97.76	0.62	1.816	3.154	18.43	10.44	
5	3.9	98.49	96.77	97.63	0.86	1.809	3.153	18.34	10.36	
6	4.9	98.38	96.60	97.49	0.89	1.805	3.154	18.29	10.33	
7	5.9	98.34	96.45	97.39	0.94	1.803	3.153	18.26	10.30	
8	6.9	98.37	96.32	97.34	1.03	1.800	3.153	18.22	10.27	
9	7.9	98.62	96.32	97.47	1.15	1.798	3.154	18.22	10.27	
10	8.9	98.49	96.31	97.40	1.09	1.796	3.154	18.21	10.26	
11	9.9	98.44	96.20	97.32	1.12	1.795	3.154	18.19	10.24	
12	10.9	98.49	96.17	97.33	1.16	1.794	3.154	18.17	10.23	
13	11.9	98.68	96.15	97.42	1.26	1.793	3.154	18.16	10.22	
Mean:		98.40	96.86	97.63	1.01	1.806	3.152	18.30	10.33	
Stand.dev.:		0.12	0.29	0.10	0.07	0.003	0.002	0.04	0.03	

Figura 3: Muestra de un resultado del ensayo en Goniómetro

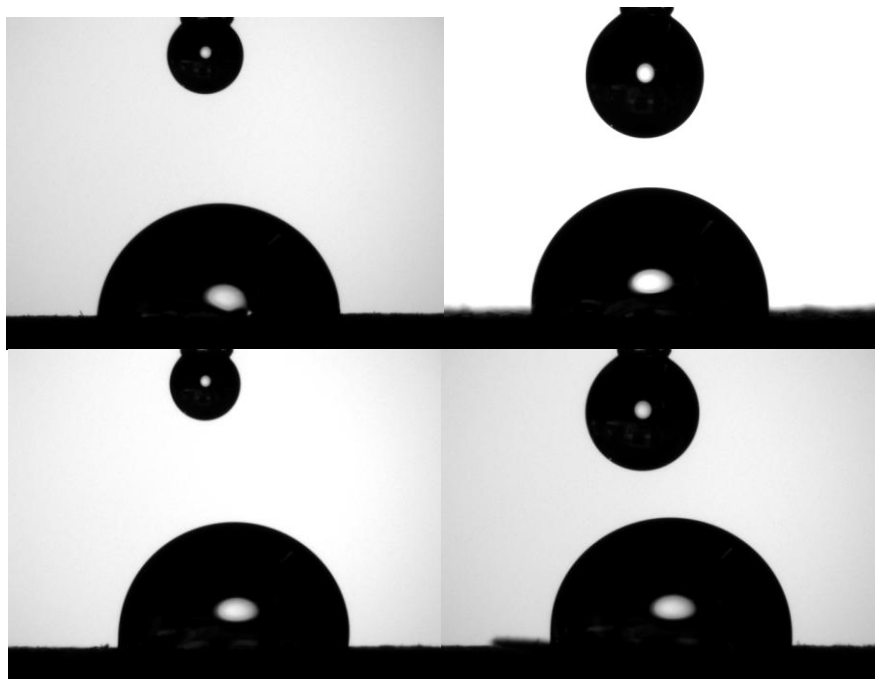


Figura 4: Fotos del ensayo en Goniómetro

Ensayo de resistencia al fuego de la madera con y sin tratamiento

La Fig. 5 muestra los resultados de los Análisis Termogravimétricos de las “whey proteins”, madera sin tratar y madera tratada con suspensiones al 5 y 10%.

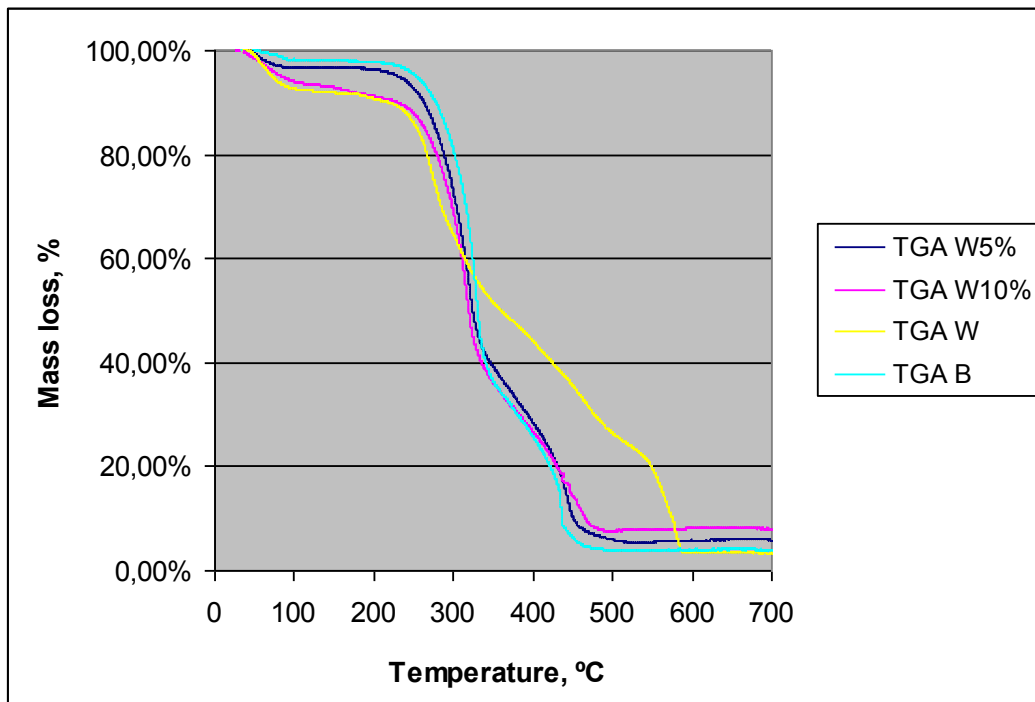


Figura 5: Análisis Termogravimétricos

Se observa una caída más pronunciada en la curva de las proteínas puras a los 100 °C debido a la pérdida del agua adsorbida por las mismas. Durante la descomposición de la celulosa que se produce a, aproximadamente, 300 °C se observa una mayor cantidad de residuo carbonoso (menor pérdida de masa) en la madera sin tratar, sin embargo durante la segunda fase de descomposición de la misma se observa la formación de productos más estables térmicamente cuando hay proteína presente, motivo por el cual se invierten las curvas y en el caso de la madera tratada con “whey proteins” al 10% termina quedando 3% más del deseable residuo carbonoso.

El ensayo de Resistencia a la llama Intermitente de un mechero Bunsen (RIB) mostró que, en todos los casos, la madera sin tratar no soportó, ni siquiera, un ciclo del mismo. Por otra parte, todas las maderas tratadas con proteínas resistieron dos o tres ciclos aunque no se observaron diferencias entre las distintas concentraciones.

Por último, para el ensayo de Índice de Oxígeno se encontró que, mientras la madera sin tratar obtuvo un promedio de 22% de oxígeno en la mezcla, las muestras tratadas con proteínas al 5% mostraron un valor de 28% y las tratadas con 10% uno del 30%. Esto se debería a que el agua adsorbida por las proteínas puede disiparse parcialmente durante la combustión y diluir los productos volátiles que se generan, formando una atmósfera pobre en oxígeno, cercana al material.

CONCLUSIONES

Los estudios realizados permitieron concluir que el tratamiento de madera con “whey proteins” mejora el comportamiento de la misma frente a la acción del fuego. Nuevos estudios con proteína pura (Caseína) y con aminoácidos, permitirán, según se espera, mejorar aún más el comportamiento debido a que las proteínas comerciales para uso como suplemento nutricional poseen impurezas que no se comportarían de esta manera.

Además, se están realizando ensayos con estos productos para determinar si cumplen con las normativas de restauración y conservación del patrimonio, particularmente en cuanto a su reversibilidad sobre diferentes tipos de madera de uso patrimonial.

REFERENCIAS

- [1] Karel G.Pabeliña K.G., Lumban C.O. y Ramos H.J. (2012), "Plasma impregnation of wood with fire retardants". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 272, 365-369.
- [2] van der Veen I. y de Boer J. (2012), "Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis". *Chemosphere*, 88 (10), 1119-1153.
- [3] Jiang J., Li J., Hu J. y Fan D. (2010), "Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood". *Construction and Building Materials*, 24 (12), 2633-2637.
- [4] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M. y Dubois. (2009), "New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 63 (3), 100-125.
- [5] Alongi J., Carletto A.R, Di Blasio A., Carosio F., Bosco F. y Malucelli G. (2013), "DNA: a novel, green, natural flame retardant and suppressant for cotton". *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 4779-4785.
- [6] Khwaldia K., Perez C., Banon S., Desobry S. y Hardy J. (2004), "Milk proteins for edible films and coatings". *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44 (4), 239-251.
- [7] Sothornvit R., Olsen C.W., McHugh T.H. y Krochta J.M. (2003), "Formation Conditions, Water-vapor Permeability, and Solubility of Compression-molded Whey Protein Films". *Journal of Food Science*, 68 (6), 1985-1999.
- [8] Sothornvit R., Olsen C.W., McHugh T.H. y Krochta J.M. (2007), "Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films". *Journal of Food Engineering*, 78 (3), 855-860.
- [9] Alongi J., Carosio F. y Malucelli G. (2014), "Current emerging techniques to impart flame retardancy to fabrics: An overview". *Polymer Degradation and Stability*, 106, 138-149.
- [10] Socrates, G. (2004). *Infrared and raman characteristic group frequencies: Tables and charts* (3rd ed.). Oxford (UK): John Wiley & Sons, Inc.
- [11] Bosco F., Carletto R.A., Alongi J., Marmo L., Di Blasio A y Malucelli G. (2013), "Thermal stability and flame resistance of cotton fabrics treated with whey proteins". *Carbohydrate Polymers*, 94 (1), 372-377.