

2020-2021
ENTREGABLE



Proyecto "WALL4WOOD"

MEJORA DE LA ESTABILIDAD DIMENSIONAL, LA DURABILIDAD DE LA MADERA Y PREVENCIÓN DEL CRECIMIENTO DE HONGOS MEDIANTE RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICO

Entregable: Informe final de transferencia de resultados

Breve descripción: resumen de los resultados más relevantes alcanzados durante el proyecto.

Número de proyecto: 22000060

Expediente: IMDEEA/2020/32

Duración: Del 01/04/2020 al 30/09/2021

Coordinado en AIDIMME por: POCOVÍ MARTÍNEZ, SALVADOR

Línea de I+D: **SUPERFICIES MODIFICADAS**

Contenido

| | |
|--|-----------|
| 1. Objetivos del proyecto..... | 3 |
| 2. Resumen de resultados..... | 3 |
| 3.1. Resumen del estado del arte..... | 3 |
| 3.2. Preparación de formulaciones hidrofóbicas | 15 |
| 3.3. Selección del método de aplicación de las formulaciones hidrofóbicas | 23 |
| 3.4. Caracterización físico-química de los recubrimientos sobre madera | 29 |
| 3.5. Caracterización de las propiedades hidrofóbicas y estabilidad dimensional | 32 |
| 3.6. Determinación de la actividad antifúngica de las diferentes formulaciones | 40 |
| 3. Difusión (PT2)..... | 44 |

1. Objetivos del proyecto

El objetivo del proyecto es desarrollar recubrimientos hidrofóbicos para madera estructural con el fin de reducir los cambios dimensionales de la madera y el ataque de hongos xilófagos que puedan afectar sus propiedades físico-mecánicas y estéticas.

El objetivo general se conseguirá a partir de los siguientes objetivos específicos:

1. Desarrollar recubrimientos hidrofóbicos mediante tecnología sol-gel, principalmente, para que se adhiera a la superficie del sustrato. Estos recubrimientos incluirán en su formulación compuestos químicos o nanomateriales que doten a los recubrimientos de las propiedades hidrofóbicas. Al disminuir la absorción de humedad por parte de la madera, se pretende conseguir una disminución en el crecimiento y propagación de hongos xilófagos.
2. Aplicar los recubrimientos desarrollados sobre diferentes tipos de sustrato.
3. Evaluar el mejor procedimiento para la aplicación de los recubrimientos sobre los diferentes sustratos.
4. Evaluar el mejor método de deposición de los recubrimientos entre varias técnicas.
5. Evaluar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento sobre madera.
6. Evaluar las propiedades y la resistencia mecánica del recubrimiento.
7. Evaluar si se producen cambios dimensionales en la madera recubierta con los recubrimientos hidrofóbicos.
8. Evaluación *in vitro* del crecimiento de hongos en las maderas recubiertas con los recubrimientos hidrofóbicos.

2. Resumen de resultados

A continuación, se van a mostrar los principales resultados obtenidos en el proyecto WALL4WOOD.

3.1. Resumen del estado del arte

Las prácticas de consumo intensivo de energía en el sector de la construcción, producen grandes cantidades de emisiones de carbono, el consumo de grandes cantidades de materiales no renovables, degradación ambiental, etc. Debido a esto, muchos gobiernos fomentan técnicas de construcción más eficientes y con materiales renovables.¹ La madera es un material renovable destinado a revertir esta situación, ya que contribuye a un desarrollo sostenible de las metas en estas materias que se han propuesto los estados.² En los países miembros de la Unión Europea, las políticas clave para reducir las emisiones en construcción pasan por el incremento del uso de madera en las construcciones.³ Sucede algo parecido en Estados Unidos y Canadá.⁹ Además, la madera tiene ventajas adicionales: **aislante térmico y acústico, buenas cualidades estéticas, no se corroe como el metal, fácil de trabajar, mantener y reparar, gran variedad de especies a elegir.**⁴

Sin embargo, el uso de la madera también presenta inconvenientes que, muchas veces, no presentan una solución inmediata, sencilla y económica. Los inconvenientes del uso de la madera en construcción se detallan a continuación:⁵

- **Cambios dimensionales debido a cambios de humedad y temperatura**
- **Deterioro por condiciones climáticas (sol, viento, fuego, etc.)**

¹a) International Energy Outlook 2010; US Energy Information Administration, Office of Integrated Analysis and Forecasting, US Department of Energy: Washington, DC, USA, 2010; 1–328; b) Transition to Sustainable Buildings: Strategies and Opportunities to 2050; IEA Publications: Paris, France, 2013; pp. 1–284, ISBN 978-92-64-20241-2; c) IEA. Towards a Zero-Emission, Efficient, and Resilient Buildings and Construction Sector: Global Status Report 2017; UN Environment Programme: Nairobi, Kenya, 2017; pp. 1–43, ISBN 978-92-807-3686-1; d) EU. Energy-Efficient Buildings PPP Multi-Annual Roadmap and Longer-Term Strategy; EU Publication Office Union: Luxembourg, 2010; pp. 1–45, ISBN 978-92-79-15228-3; e) L. Wang *et al.* **J. Clean. Prod.** 65 (2014) 350–361; f) G.Y. Qi *et al.* **J. Clean. Prod.** 18 (2010) 1358–1365.

²UN. Promoting Sustainable Building Materials and the Implications on the Use of Wood in Buildings: A Review of Leading Public Policies in Europe and North America; United Nations: Geneva, Switzerland, 2016; pp. 1–104, ISBN 978-92-1-117108-2.

³a) M. Kuzman *et al.* **Proc. IUFRO 2017 Div. 5 Conf. “Forest Sector Innovations for a Greener Future”**, Vancouver, BC, Canada, 12–16 June 2017; b) A. Toppinen *et al.* **J. For. Econ.** 3 (2018) 3–10.

⁴<https://www.ktb.gov.tr/EN-98769/wood-as-a-building-material-it39s-benefits-and-disadvan-.html>

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

➤ **Deterioro por agentes biológicos (bacterias, hongos, insectos, etc.)**

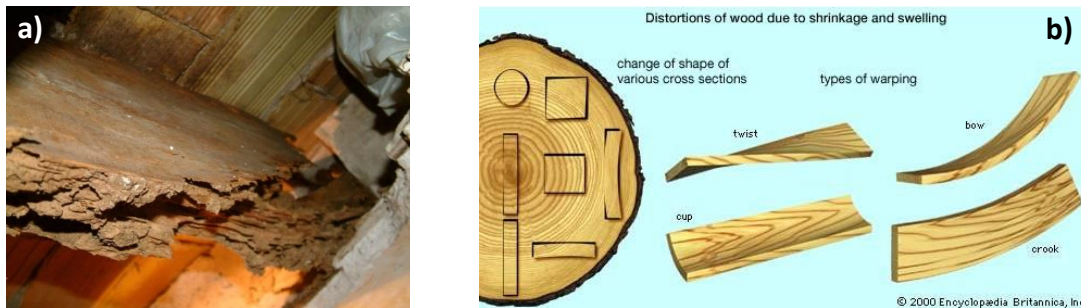


Figura 1. a) Extremo de viga degradada por termitas y hongos de pudrición. Fuente: AIDIMME; b) Distorsiones de la madera debidas a los cambios de humedad. Fuente: Encyclopædia Britannica, Inc.

La madera es un material sensible a la humedad debido a la naturaleza hidrofílica de los polímeros (celulosa, hemicelulosa y lignina) que constituyen la estructura de sus paredes celulares.⁵ A causa de esto, el contenido en humedad de la madera varía dependiendo de la humedad ambiente que le rodea y de los cambios de temperatura.⁶ Estas variaciones causan cambios dimensionales en la madera, lo que genera importantes problemas prácticos a la hora de utilizar la madera como agente estructural en la construcción, especialmente en el caso de maderas densas o nerviosas.

Los ataques a la madera constituyen un proceso que altera sus características, debido a la acción de agentes bióticos (vivos) y abióticos (no vivos). En la mayoría de los casos no se produce una sola acción de degradación, sino que son uno o más los agentes que alteran las características de la madera, degradándola hasta un punto propicio para el ataque de otros agentes.

Los **ataques bióticos** son los producidos por organismos vivos, que alteran las características de la madera. Entre los ataques bióticos se encuentran los producidos por los **hongos xilófagos**, que atacan/degradan la madera alimentándose de ella. En las zonas donde existe un exceso y estancamiento de humedad, sobre la superficie de la madera de frondosas y coníferas se pueden detectar los siguientes tipos de hongos xilófagos, según el grado de degradación que provocan: mohos, cromógenos, de pudrición (parda o blanca). La pudrición de la madera es el resultado del proceso biológico por el cual las paredes de las células de la madera son destruidas por la acción enzimática de los hongos de pudrición. Los efectos de estos sobre la madera son los siguientes: **pérdida de masa y resistencia mecánica, cambios de color, aumento del contenido de humedad, y variación de su conductividad eléctrica y térmica.**

Ante este tipo de problemática y para obtener una madera durable en el tiempo, ésta debe estar protegida contra el ataque de estos organismos. Para ello, existen numerosos productos biocidas en el mercado que se emplean como agentes fungicidas: de **segunda generación** (sales metálicas de cobre y boro) y de **tercera generación** (sistemas orgánicos). Sin embargo, a pesar de la eficacia comprobada de estos biocidas frente a los hongos, la preocupación actual es si su uso se verá afectado por ser candidatos a participar en la lista de los **disruptores endocrinos (DE)**.⁷

Como se ha expuesto antes, la humedad excesiva en el lugar dónde se encuentra la madera puede dar como resultado, además de los cambios en las dimensiones y sus propiedades estructurales, el ataque de hongos lo que conlleva cambios de color y, en el peor de los casos, la degradación de la madera. Para obtener una madera durable en el tiempo, ésta debe estar protegida contra el ataque de estos organismos. Se han desarrollado diferentes métodos para proteger la madera frente a la humedad, sin embargo no son del todo eficientes.⁸ **Por este motivo es necesario el desarrollo de recubrimientos eficientes para proteger al sustrato madera de la humedad.**

- [Materiales sol-gel híbridos](#)

⁵ D. Kocaefe *et al.* **Curr. Forestry Rep.** 1 (2015) 151-161.

⁶a) E. Makarona *et al.* **Nano-Struct. Nano-Objects.** 10 (2017) 57–68; b) T. Li *et al.* **Constr. Build. Mater.** 144 (2017) 671–676; c) M.P. Ansell **J. Mater. Sci.** 47 (2012) 583–598.

⁷Endocrine Disruptors: from Scientific Evidence to Human Health Protection, Parlamento Europeo/PETI committee, 2019.

⁸a) B. Mahltig *et al.* **J. Mater. Chem.** 18 (2008) 3180–3192; b) K. Candelier *et al.* **Eur. J. Wood Prod.** 75 (2016) 1–14; c) H.T. Chang *et al.* **Bioresour. Technol.** 85 (2002) 201–204.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Los recubrimientos tipo sol-gel están basados en la generación de una suspensión estable de partículas sólidas coloidales de carácter organosilíceo en un medio líquido (2-200 nm) llamado SOL. Este medio líquido puede ser acuoso, alcohólico, etc. Estos soles, mediante reacciones de hidrólisis-condensación, generan un GEL, red porosa tridimensional estable formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido. Tras la etapa de secado y curado esta red tridimensional puede ser entre otros un recubrimiento (Figura 2).⁹

El término de sistemas sol-gel híbridos se utiliza para muchos sistemas en una amplia área de diversos materiales como: polímeros de tipo cristalino con coordinación altamente ordenada; compuestos de sol-gel amorfo; o materiales con y sin interacciones entre las unidades orgánicas e inorgánicas. Generalmente definimos un material híbrido cuando incluye dos medios que se mezclan en la escala molecular. Comúnmente uno de estos compuestos es inorgánico y el otro de naturaleza orgánica.

La reacción de hidrólisis-condensación se divide en dos pasos: **hidrólisis** de alcóxidos metálicos para producir grupos hidroxilo en presencia de agua y en presencia de un catalizador ácido o básico, seguido de **condensación** de los grupos hidroxilo resultantes y grupos alcoxilo residuales para formar una red tridimensional.

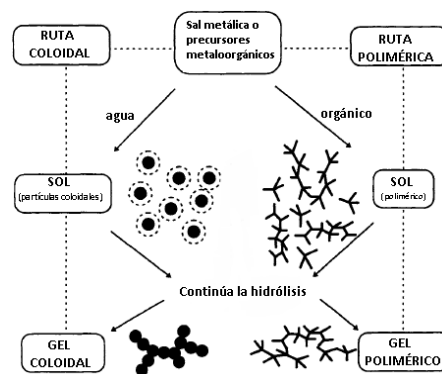


Figura 2. Esquema del proceso sol-gel.¹⁰

Los recubrimientos sol-gel son muy versátiles, ya que se pueden seleccionar los precursores necesarios para conferir las propiedades deseadas. Al ser aplicados, el sol-gel condensa en una red tridimensional, modificando las propiedades del sustrato. Los principales aditivos utilizados en desarrollos sobre madera, junto con las propiedades que confieren, son los que se recogen en la Tabla 1:

Tabla 1. Aditivos utilizados en los desarrollos sol-gel y propiedades asociadas en el sustrato madera.⁸

| Wood properties | Additives |
|-----------------|--|
| Biocidal | Inorganic biocides like silver, copper and zinc compounds or boric acid Organic biocides like alkylammonium compounds (“quats”) |
| Hydrophobic | Long-chained alkylsilanes Polysiloxanes Fluorinated compounds |
| Colored | Inorganic color pigments Natural or synthetic organic dyes |
| UV-protective | Organic UV absorbers Inorganic pigments like TiO ₂ , ZnO |
| Photocatalytic | TiO ₂ |

- Recubrimientos sol-gel hidrofóbicos**

Los recubrimientos sol-gel pueden ser usados para impedir la absorción de agua por parte de la madera mediante el bloqueo del contacto directo de la madera con el agua, lo que se puede traducir en una estabilización dimensional de la madera. Existen buenos recubrimientos superficiales que retardan suficientemente la velocidad de absorción de humedad por parte de la madera, lo que minimiza los gradientes de humedad en la madera. Se han realizado una

⁹C.J. Brinker *et al.* Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press Limited. 1990. ISBN: 978-0-12-134970-7

¹⁰S.K. Amin *et al.* *Int. J. App. Eng. Res.* 11 (2016) 7708-7721.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

cantidad considerable de estudios para desarrollar superficies hidrofóbicas en sustrato madera, que incluyen métodos químicos,¹¹ métodos de deposición,¹² sol-gel,¹³ entre otros.¹⁴

Las superficies superhidrofóbicas, con ángulos de contacto con el agua superiores a 150° y ángulos de deslizamiento del agua menores de 10° presentan características muy interesantes como pueden ser la repulsión del agua, lubricación, autolimpieza, desincrustante, entre otras.¹⁵ A esta propiedad se le suele llamar efecto loto, ya que las hojas de esta planta presentan un comportamiento superhidrofóbico, con ángulos de contacto del agua con la superficie de la hoja de 160°.¹⁶ Esto demuestra que un recubrimiento de baja energía superficial con una elevada rugosidad puede crear una superficie hidrofóbica.

En el caso de conferir propiedades hidrofóbicas a la madera, la tecnología sol-gel es interesante porque se puede modificar el sustrato a escala nanométrica. Así, diferentes formulaciones sol-gel pueden impedir la absorción de agua por parte de la madera de diferentes formas: relleno del lumen, relleno de las paredes celulares, interconexión, uso de aditivos hidrofóbicos (Figura 3).

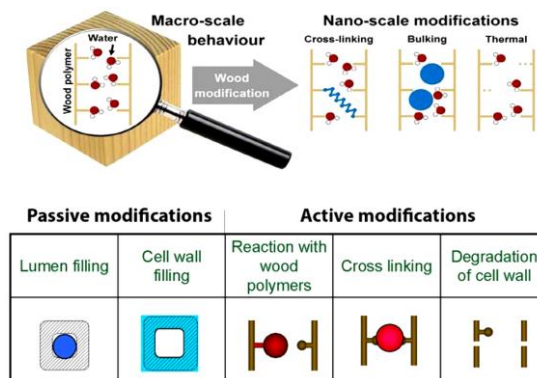


Figura 3. Esquema mostrando el efecto de diferentes modificaciones de la madera.¹⁷

La hidrofobización de la madera puede aumentar la estabilidad y el tiempo de vida de las superficies de madera en exterior, gracias a que el sol-gel hidrofóbico no solamente repele la humedad, si no que puede proteger frente a la radiación UV y evitar que los componentes colorantes de la madera se lixivien, reduciendo de la decoloración de la madera.¹⁸ Por otra parte, podrían conferir propiedades antibacterianas o antifúngicas a la madera ya que, además de disminuir la absorción de agua por la madera, estos aditivos hidrofóbicos pueden dificultar o impedir la adhesión de bacterias y esporas sobre la madera y, consecuentemente, evitar de hongos sobre el sustrato. A esta propiedad se le llama actividad antimicrobiana o antifúngica pasiva y ha sido estudiada sobre tejidos de algodón,¹⁹ pero, hasta donde conocemos, nunca se ha estudiado en madera.

En la literatura se detectaron 2 estrategias de hidrofobización principales: taponado de poros y el uso de aditivos. Una tercera alternativa es la combinación de las dos estrategias mencionadas.

En el caso de las formulaciones sol-gel “puras”, es decir, sin la adición de aditivos, la acción hidrofóbica se produce, principalmente, por bloqueo de los grupos hidroxilo y de los poros de la madera una vez que el sol-gel ha curado, tal y como se muestra en la Figura 4.

¹¹a) C. Wang *et al.* **J. Appl. Polym. Sci.** 119 (2011) 667–1672; b) S. Wang *et al.* **Appl. Surf. Sci.** 257 (2011) 9362–9365.

¹²S. Wang *et al.* **Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.** 403 (2012) 29–34.

¹³a) S. Wang *et al.* **Appl. Surf. Sci.** 258 (2011) 806–810; b) C. Liu *et al.* **Appl. Surf. Sci.** 258 (2011) 761–765.

¹⁴a) M.A. Tshabalala *et al.* **J. Appl. Polym. Sci.** 88 (2003) 2828–2841; b) C. Wang *et al.* **Adv. Powder Technol.** 25 (2014) 530–535; c) C.T. Hsieh *et al.* **Appl. Surf. Sci.** 257 (2011) 7997–8002.

¹⁵C. Wang *et al.* **Adv. Powder Technol.** 25 (2014) 530–535.

¹⁶W. Barthlott *et al.* **Planta.** 202 (1997) 1–8.

¹⁷D. Sandberg *et al.* **iForest** 10 (2017) 895–908.

¹⁸a) A. Temiz *et al.* **J. Appl. Polym. Sci.** 102 (2006) 4506–4513; b) M. A. Tshabalala *et al.* **J. Coat. Technol.** 75 (2003) 37–43.

¹⁹A. Vilčnik *et al.* **Langmuir.** 25 (2009) 5869–5880.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

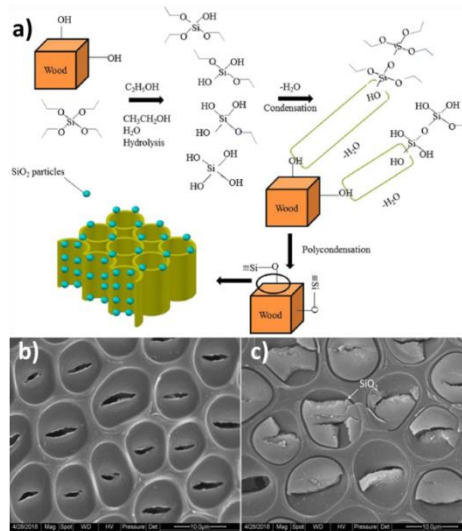


Figura 4. a) Esquema de la preparación de madera modificada con TEOS; b) madera sin tratar con TEOS donde se observan los poros; c) madera tratada con TEOS donde se observan los poros taponados con SiO_2 tras curar el TEOS.²⁰

De todos los procedimientos encontrados en literatura para preparar formulaciones sol-gel, utilizando el mecanismo del taponado de poros, se hizo una selección de varios en los que basar la preparación de las formulaciones durante la ejecución del proyecto. Los criterios de selección fueron el coste de los reactivos, la sencillez de la preparación, las especies de madera en los que se aplicaban y las propiedades que confería la formulación al sustrato. En la Tabla 2 se resume la información más relevante de los trabajos seleccionados:

²⁰N. Zhang *et al.* *Sci. Rep.* 9 (2019) 982.

Tabla 2. Procedimientos en los que se van a basar las formulaciones hidrofóbicas preparadas en el proyecto, en las que se usa el mecanismo del taponado de poros.

| Ref | Sustrato | Reactivos | Métodos de aplicación | Propiedades tras el tratamiento |
|-----|-----------------------------|---|---|--|
| 21 | Pino silvestre, haya | <u>Silanos</u> : Tetraetilortosilicato (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES), propiltrietoxisilano (PTEOS) <u>Disolventes</u> : Etanol (EtOH), agua <u>Catalizador</u> : Ácido clorhídrico (HCl) | Impregnado a vacío y presión | Mejora de la estabilidad dimensional y disminución de la absorción de humedad |
| 22 | Pino silvestre, haya | <u>Silanos</u> : TEOS, MTES, PTEOS <u>Resinas</u> : Dynasylan® HS 2909, Dynasylan® F 8815 <u>Disolventes</u> : EtOH, agua <u>Catalizador</u> : HCl | Impregnado a vacío o por inmersión | Elevada repelencia al agua, mejora de la estabilidad dimensional y gran disminución de absorción de agua |
| 23 | Pino silvestre | <u>Silanos</u> : TEOS, MTES, isobutiltrietoxisilano (IBTEO) <u>Resinas</u> : Dynasylan® HS 2909, Dynasylan® F 8815 <u>Disolventes</u> : EtOH, agua <u>Catalizador</u> : HCl | Impregnado a vacío y presión, impregnado por inmersión o combinaciones de las dos | Elevada repelencia al agua, mejora de la estabilidad dimensional y gran disminución de absorción de agua |
| 24 | Pino silvestre | <u>Silanos</u> : TEOS <u>Disolventes</u> : EtOH, agua <u>Catalizador</u> : HCl | Impregnado a vacío | Mejora de la estabilidad dimensional y gran disminución de absorción de agua |
| 25 | Cedro japonés | <u>Alcóxidos</u> : TEOS, MTES, isopropóxido de titanio (TTIP) <u>Disolventes</u> : Metanol (MeOH) o isopropanol (iProp), agua <u>Catalizador</u> : HAc | Impregnado a vacío | Mejora de la estabilidad dimensional y disminución de absorción de agua y humedad |

²¹S. Donath *et al.* **Wood Sci. Technol.** 38 (2004) 555–566.

²²S. Donath *et al.* **Holzforschung** 60 (2006) 40–46.

²³S. Donath *et al.* **Holz. Roh. Werkst.** 65 (2007) 35–42.

²⁴R. Unger *et al.* **Wood. Sci. Technol.** 47 (2013) 83–104.

²⁵K-C Hung *et al.* **Holzforschung** 72 2018 379–386.

| | | | | |
|----|----------------------------|--|--------------------------|---|
| 26 | Madera de Hevea | <p><u>Silanos</u>: TEOS</p> <p><u>Disolventes</u>: EtOH, agua</p> <p><u>Catalizador</u>: Ácido acético (HAc)</p> | Impregnado a vacío | Mejora de la estabilidad dimensional y disminución de absorción de agua |
| 27 | Álamo y roble arqueológico | <p><u>Silanos</u>: Metiltrimetoxisilano (MTMOS), (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTES)</p> <p><u>Disolventes</u>: EtOH</p> | Impregnado a presión | Mejora de la estabilidad dimensional y disminución de absorción de agua y humedad |
| 28 | Vidrio | <p><u>Silanos</u>: TEOS, MTES</p> <p><u>Disolventes</u>: EtOH, agua</p> <p><u>Catalizador</u>: Amoniaco (NH₄OH)</p> | Impregnado por inmersión | Ángulo de contacto de agua de hasta 149° (superhidrofóbico) |

²⁶²⁶N. Zhang *et al.* **Sci. Rep.** 9 (2019) 982.

²⁷a) M. Broda *et al.* **J. Cult. Herit.** 25 (2017) 149-156; b) M. Broda *et al.* **Int. Biodet. Biodeg.** 133 (2018) 34–41; c) M. Broda *et al.* **J. Cult. Herit.** 35 (2019) 129-139; d) M. Broda *et al.* **Wood Sci. Technol.** 53 (2019) 703–726.

²⁸K. Vidal *et al.* **Coatings** 9 (2019) 627.

Para incrementar significativamente el efecto repelente de agua en madera, es muy recomendable utilizar compuestos hidrofóbicos como aditivos en el proceso de preparación de la formulación sol-gel. Los compuestos hidrofóbicos más ampliamente utilizados en diferentes estudios son los alquiltrialcoxisilanos, polisiloxanos hidrofóbicos y alquilalcoxisilanos fluorados, en particular los polisiloxanos.^{14,21,22,29,31}

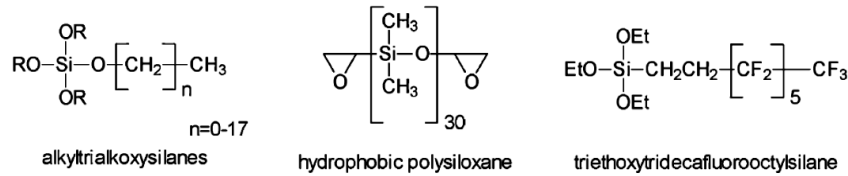


Figura 5. Silanos hidrofóbicos usados frecuentemente para hidrofobizar a la madera.⁸

Estos compuestos se pueden usar como aditivos o como precursores en el sol-gel. Cuando los alquiltrialcoxisilanos se usan como aditivos en el sol de sílica, el efecto hidrofóbico se incrementa con el incremento de la longitud de la cadena alquílica.³⁰ Con aditivos de cadenas largas (16 átomos de carbono) se pueden obtener ángulos de contacto del agua sobre la superficie de la madera cercanos a 140°; valores similares se pueden obtener con los compuestos fluorados.³¹

De todos los procedimientos encontrados en literatura para preparar formulaciones sol-gel, utilizando aditivos hidrofóbicos y, en algunos casos una combinación de taponado y aditivos, se hizo una selección de varios en los que basar la preparación de las formulaciones durante la ejecución del proyecto. Los criterios de selección fueron el coste de los reactivos, la sencillez de la preparación, las especies de madera en los que se aplicaban y las propiedades que confería la formulación al sustrato. En la Tabla 3 se resume la información más relevante de los trabajos seleccionados:

²⁹B. Penth. German Patent, 2001, DE19938551A1.

³⁰B. Mahltig *et al.* *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 27 (2003) 43–52.

Tabla 3. Procedimientos en los que se van a basar las formulaciones hidrofóbicas preparadas en el proyecto, en las que se hace uso de aditivos hidrofóbicos.

| Ref | Sustrato | Reactivos | Métodos de aplicación | Propiedades tras el tratamiento |
|-----|---|---|-----------------------|--|
| 31 | Tsuga del pacífico | <u>Silanos</u> : TEOS o MTMOS <u>Disolventes</u> : MeOH o EtOH, agua <u>Catalizador</u> : HAC <u>Aditivos</u> : 2-heptadecafluorooctiltrimetoxisilano (HFOETMOS) | Presión reducida | Disminución de absorción de agua |
| 32 | Pino amarillo | <u>Silanos</u> : MTMOS <u>Disolventes</u> : MeOH <u>Catalizador</u> : Ácido trifluoroacético (TFA) <u>Aditivos</u> : Hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) | Presión reducida | Disminución de la decoloración y de la absorción de humedad |
| 33 | Pino blanco chino | <u>Disolventes</u> : Acetato de butilo (BuAc) <u>Resinas</u> : PDMS <u>Catalizador</u> : NH ₄ OH <u>Aditivos</u> : Nanopartículas de SiO ₂ (SiO ₂ NPs), perfluorodeciltriethoxisilano (PDTES) | Inmersión | Resistencia a la abrasión y ángulo de contacto de agua > 150° (superhidrofóbico) |
| 34 | Haya y pino silvestre | <u>Silanos</u> : TEOS <u>Disolventes</u> : EtOH, tetrahidrofurano (THF) <u>Resinas</u> : PDMS <u>Catalizador</u> : NH ₄ OH <u>Aditivos</u> : SiO ₂ NPs | Impregnado a vacío | Mejora de la estabilidad dimensional y gran disminución de absorción de agua y humedad |
| 35 | Vidrio, papel, papel aluminio de | <u>Silanos</u> : TEOS <u>Disolventes</u> : EtOH, agua <u>Aditivos</u> : Hexametildisilazano (HMDS) | Inmersión | Ángulo de contacto de agua > 150° (superhidrofóbico) |

³¹H. Miyafuji *et al.* **Mater. Sci. Res. Int.** 5 (1999) 270-275.

³²a) M. A. Tshabalala *et al.* **J. Coat. Technol.** 75 (2003) 37–43; b) M.A. Tshabalala *et al.* **J. Appl. Polym. Sci.** 88 (2003) 2828–2841.

³³K. Tu *et al.* **Holzforschung** 70 (2016) 1039–1045.

³⁴M. Bak *et al.* **Wood Mater. Sci. Eng.** 14 (2019) 48-58.

³⁵F. Wang *et al.* **Appl. Phys. A** 106 (2012) 229–235.

| | | | | |
|----|---|---|-------------|--|
| 36 | Abeto chino | <u>Silanos</u> : TEOS <u>Disolventes</u> : Agua <u>Catalizador</u> : NH ₄ OH <u>Aditivos</u> : HMDS | Inmersión | Gran disminución de absorción de agua y ángulo de contacto de agua > 150° (superhidrofóbico) |
| 37 | Madera, algodón, papel de filtro y de aluminio, tejido, vidrio, piedra, plástico | <u>Resinas</u> : Resina acrílica (metacrilato de metilo, acrilato de butilo, ácido acrílico) <u>Disolventes</u> : Hexano (HEX), agua <u>Aditivos</u> : SiO ₂ NPs, HMDS | Pulverizado | Ángulo de contacto de agua > 150° (superhidrofóbico) |

³⁶D. Yue *et al.* **Coatings** 9 (2019) 556.

³⁷B. Thasma Subramanian *et al.* **J. Clean. Prod.** 256 (2020) 120693.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

• Métodos de aplicación

Existen diferentes métodos para aplicar las formulaciones sol-gel y composites preparados. Cada método para recubrir la madera hará que la penetración de las formulaciones pueden impregne en una extensión determinada a la madera (Figura 6). Las técnicas más comunes para recubrir o impregnar a la madera incluyen el esprayado o pintado (protección superficial), inmersión (protección profunda) o impregnado a vacío y/o presión (protección completa).^{8,22}

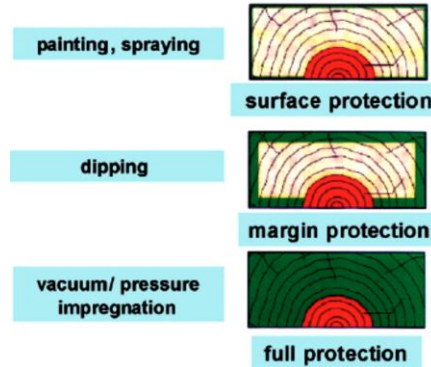



Figura 6. Tipos de aplicación del sol-gel de sílica y el efecto de protección que producen.⁸


• Características de las especies de madera seleccionadas

A continuación se indican las **características** de las **especies de madera seleccionadas**, que se encuentran dentro de las más utilizadas a nivel nacional para elementos de carpintería y construcción en interior:


| PINO SILVESTRE | | | |
|--|-------------------------------|--------|--------|
| Durabilidad natural e impregnabilidad | | | |
| La madera está clasificada como poco durable, con gran diversidad de comportamiento, frente a la acción de los hongos xilófagos, y sensible a los anóbidos, cerambícidos y termitas. | | | |
| La madera de albura es impregnable y la de duramen no es impregnable, en ambos casos presentan una gran diversidad de comportamiento. | | | |
| Coefficiente de contracción: total (unitario) | Volumétrica: | 12,9 % | (0,34) |
| | Tangencial: | 6,8 % | (0,21) |
| | Radial: | 3,8 % | (0,12) |
| Dureza media | (2,0) Semidura | | |
| Densidad | 500-520-540 kg/m ³ | | |




| ABETO ROJO | | | |
|--|-------------------------------|-----------|-------------|
| Durabilidad natural e impregnabilidad | | | |
| La madera está clasificada como poco durable frente a la acción de los hongos, sensible a los cerambícidos, a los anóbidos y a las termitas. La madera de albura es sensible al azulado. | | | |
| La madera de duramen es poco o medianamente impregnable y la de albura es medianamente impregnable, aunque presenta una gran variabilidad de comportamiento. | | | |
| Coefficiente de contracción: total (unitario) | Volumétrica: | 12 – 15 % | (0,35-0,45) |
| | Tangencial: | 8,3 % | (0,22-0,35) |
| | Radial: | 4,1 % | (0,10-0,16) |
| Dureza media | (1,4) Blanda | | |
| Densidad | 440-460-480 kg/m ³ | | |



| ROBLE EUROPEO | | | |
|---|-------------------------------|-------------|-----------|
| Durabilidad natural e impregnabilidad | | | |
| La madera está clasificada como durable frente a la acción de los hongos, sensible a los anóbidos, los líctidos y los cerambícidos, y medianamente durable a las termitas. La madera de duramen no es impregnable y la de albura es impregnable. | | | |
| Coefficiente de contracción: total (unitario) | Volumétrica: | 11,9-14,1 % | 0,40-0,49 |
| | Tangencial: | 6,9-10,5 % | 0,23-0,35 |
| | Radial: | 3,9-4,7 % | 0,11-0,22 |
| Dureza media | (3,5-4,4) Semidura | | |
| Densidad | 670-710-760 kg/m ³ | | |



| IROKO | | | |
|--|-------------------------------|-------------|---------------|
| Durabilidad natural e impregnabilidad | | | |
| La madera está clasificada como muy durable o durable frente a la acción de los hongos, durable a las termitas y sensible a los xilófagos marinos. La madera de albura es sensible a los líctidos. La madera de duramen no es impregnable y la de la albura es impregnable. | | | |
| Coefficiente de contracción: total (unitario) | Volumétrica: | 10 % | (0,33 – 0,44) |
| | Tangencial: | 5,5 – 5,8 % | (0,25 – 0,28) |
| | Radial: | 3,5 – 3,7 % | (0,13 – 0,19) |
| Dureza media | (4) Semidura | | |
| Densidad | 630-650-670 kg/m ³ | | |



- **Técnicas de caracterización**

Una vez sintetizados los diferentes recubrimientos se va a llevar a cabo una caracterización tanto de las propiedades físicas, químicas y morfológicas con diferentes técnicas de caracterización, así como de las propiedades que confieren los recubrimientos a las maderas. Las técnicas más comunes para caracterizar los recubrimientos química y físicamente se enumeran a continuación:

- Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)
- Microscopía electrónica de barrido de efecto campo (FESEM) y energía dispersiva de Rayos-X (EDX)
- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)
- *Dynamic light scattering* (DLS)

Las propiedades físicas, de repelencia al agua y de inhibición del crecimiento de hongos que confieren un tratamiento hidrofóbico a la madera se pueden caracterizar mediante las siguientes técnicas y ensayos:

- Ciclos de choque térmico
- Medidas de rugosidad
- Resistencia a la abrasión por chorro de arena
- Resistencia a la abrasión mediante lijas S-42

- Solidez del color a la luz
- Ensayo de absorción en agua por inmersión
- Medidas de ángulo de contacto
- Resistencia frente a hongos basidiomicetos según adaptación de la norma UNE EN 113

Sin embargo, dependiendo de las propiedades que se observen en la madera tras recubrirla, se seleccionarán las técnicas de caracterización que más información nos puedan aportar.

3.2. Preparación de formulaciones hidrofóbicas

Todas las formulaciones resumidas en la Tabla 2 y en la Tabla 3 tienen en común la utilización de los mismos precursores sol-gel. Estos precursores generan una red polimérica de silanos que pueden actuar como agente adherente en la superficie de la madera y, además, pueden taponar poros de la madera.

En cuanto a los métodos de impregnación, en la mayoría de los trabajos resumidos en las tablas se utiliza impregnado a vacío, es decir, se sumergen las probetas y se aplican ciclos de presión y vacío para que la formulación se interne en la madera.

La estrategia que se va a seguir para preparar las diferentes formulaciones durante el proyecto se muestra en la Figura 7:

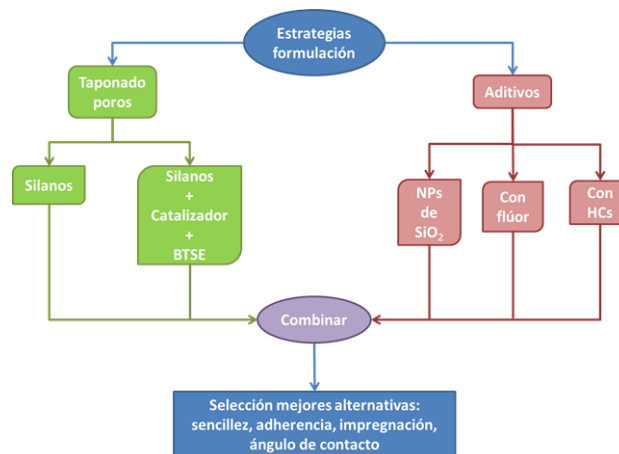


Figura 7. Diagrama de la estrategia a seguir para preparar las diferentes formulaciones.

La estrategia general seguida va a consistir en preparar diferentes formulaciones base y sobre éstas hacer modificaciones en cuanto a la adición de agentes generadores de red, catalizador y/o aditivos. En el caso de las formulaciones que contengan SiO_2 NPs, se van a utilizar aditivos que puedan producir efecto hidrofóbico y resinas para mejorar la adherencia de los nanomateriales al sustrato. También se variará el porcentaje a añadir de estos nanomateriales, y se utilizarán agentes generadores de red o para anclar los nanomateriales a la superficie de la madera.

Los diferentes tipos de formulaciones preparadas fueron:

- 1) Formulaciones que generaran el taponado de poros
- 2) Formulaciones con aditivos solamente. En este caso solo se prepararon formulaciones con nanomateriales de sílica. Los otros aditivos eran líquidos y, debido a la porosidad de la madera, era necesario utilizar mucha cantidad de aditivos. Estos aditivos suelen ser el componente más caro de la formulación, por lo que se utilizan en menor proporción
- 3) Combinación de ambos

Se han preparado formulaciones diferentes, algunas son variaciones de otras, y en total han ascendido a 40. A continuación, se va a describir las diferentes formulaciones preparadas durante esta tarea y la caracterización de las diferentes formulaciones con DLS.

- **Formulaciones sol-gel que taponan poros de la madera sin nanomateriales de SiO₂**

Se preparó una formulación con dos componentes, como son el etanol y el **MTMOS**. La formulación se preparó mezclando los componentes y agitando un tiempo determinado. El tamaño de partícula que mostraba la formulación estaba entre los 10 y 30 nm (Figura 8). La estabilidad de la formulación era buena, ya que no se observaba turbidez ni precipitado durante más de 3 meses tras su preparación.

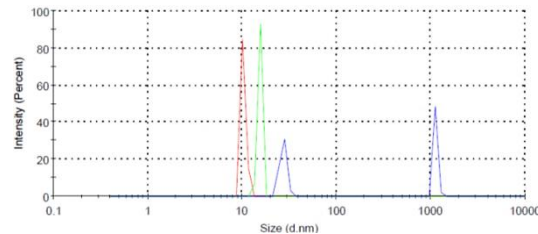


Figura 8. Tamaño de partícula de la formulación MTMOS_1 obtenido con DLS.

Esta formulación mostraba buena impregnación en la madera y al secar no se observaban defectos. Sin embargo, no se observaba la formación de una capa protectora de la superficie, ya que el reactivo sol-gel solo impregnaba la madera.

La formulación anterior se modificó, añadiendo diferentes cantidades de un agente entrecruzante de la red de silanos. Además se añadió catalizador, para acelerar la formación de la red sol-gel. Con esto se pretende crear una red más compacta de silanos que ofrezca mayor protección a la madera frente a la humedad. La formulación se preparó a temperatura ambiente y no se observó un aumento de temperatura. El tamaño de partícula que mostraban las diferentes formulaciones estaba entre los 100 y 500 nm (Figura 9). La estabilidad de las formulaciones **MTMOS-BTSE_1** y **MTMOS-BTSE_2** era buena, ya que no se observaba turbidez ni precipitado durante más de 3 meses tras su preparación. Sin embargo la que contenía mayor cantidad de agente entrecruzante (**MTMOS-BTSE_3**). Esta formulación mostraba buena impregnación en la madera y, al secar, no se observaban grandes defectos, pero sí una capa más compacta, parecida a un barniz. Con el agente entrecruzante se consiguió un entrecruzamiento superior de los silanos. La formulación que mejor aspecto mostraba sobre madera era la formulación **MTMOS-BTSE_1**.

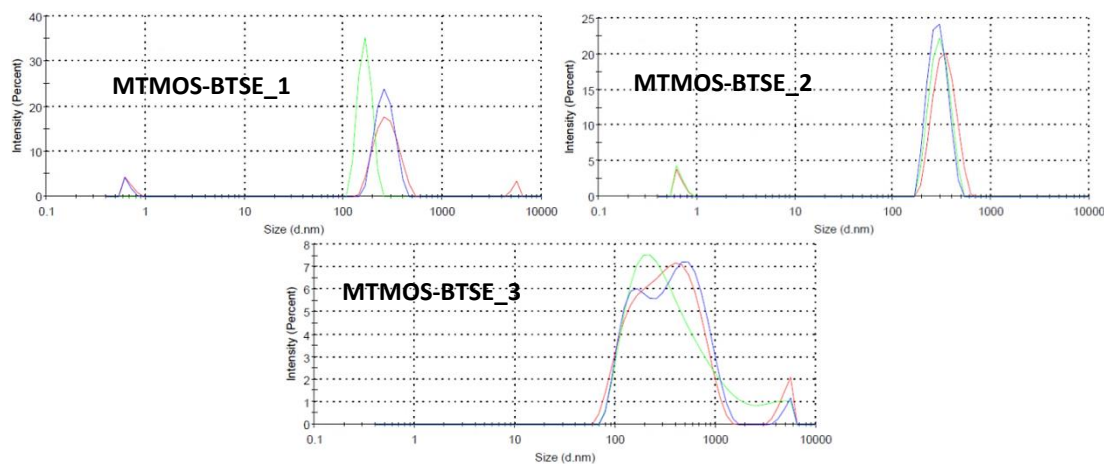


Figura 9. Tamaño de partícula de las diferentes formulaciones de MTMOS-BTSE obtenidos con DLS.

También se prepararon formulaciones con resinas para taponar los poros. En este caso, se preparó una formulación con resina epoxi, que se entrecruza con los reactivos sol-gel. Generará un efecto de taponado de poros y una película compacta en la superficie. Además, se van a utilizar dos aminas primarias diferentes como agentes curantes, o una combinación de ambos (Figura 10). Las aminas abren los grupos epoxi de la resina y del **GPTMS**; ³⁸ además, genera entrecruzamiento entre los grupos silano, ya que contiene también estos grupos. Por otra parte, la **OAM** es una amina que no contiene silanos, por lo que produciría la apertura de los grupos epoxi de la resina, que contiene silanos, y del GPTMS, pero no se entrecruzaría con los grupos silano de la resina y de los precursores sol-gel. Además, la OAM tiene un grupo de 8 carbonos que es hidrofóbico, lo que podría mejorar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento.

³⁸ M. R. Acocella *et al.* *RSC Advances* 6 (2016) 23858-23865.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Estas formulaciones eran transparentes durante su preparación. Al añadir el agente curante y enfriarse comenzaron a gelificar. Además, la única que se mantuvo transparente fue la que contenía únicamente **APDMES**. El resto de formulaciones se volvieron turbias. Todas las formulaciones se endurecieron en pocas horas, lo que puede ser un problema a la hora de aplicar por inmersión en las diferentes especies de madera.

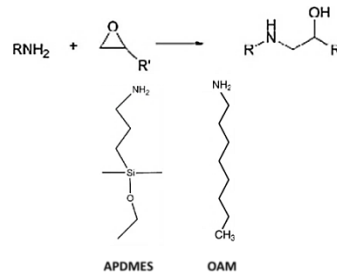


Figura 10. Reacción de las aminas primarias con los grupos epoxi y estructura química de las aminas utilizadas para el curado de la formulación.

El tamaño de partícula que mostraba cada formulación era diferente. La formulación **APDMES** mostraba el tamaño de partícula más pequeño (Figura 11). La estabilidad de la formulación **APDMES** era buena, presentando un aspecto transparente; sin embargo, las dos que contenían **OAM** sí presentaban turbidez. Esto es lógico, ya que el tamaño de partícula que presentan las formulaciones que contienen **OAM** es mayor a las que contienen **APDMES**.

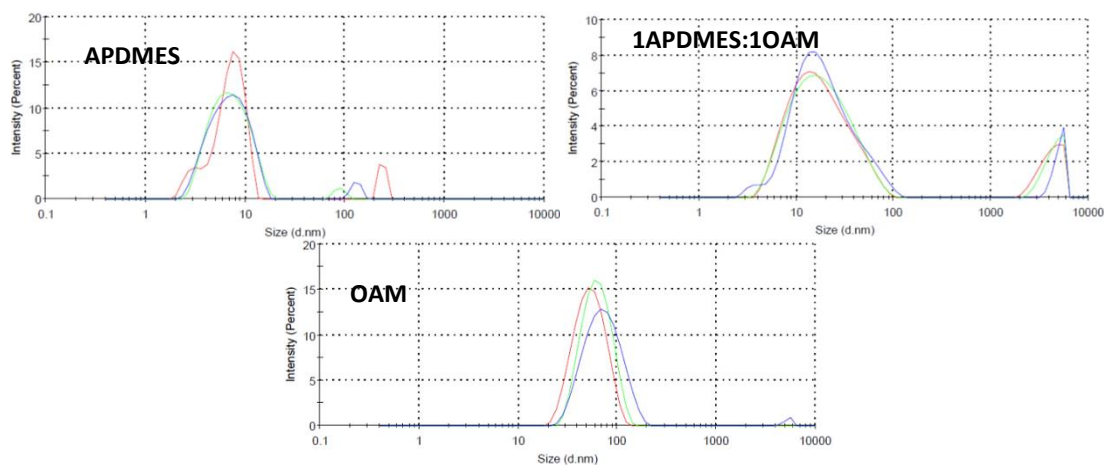


Figura 11. Tamaños de partícula de las diferentes formulaciones obtenidos con DLS.

También se van a preparar formulaciones que taponan poros y, además, van a contener aditivos hidrofóbicos que puedan impedir la penetración de la humedad en la madera.

- Formulaciones que taponan poros y utilizan aditivos, sin nanomateriales de SiO₂

Las formulaciones anteriormente descritas se aditaron con diferentes compuestos orgánicos que, por su naturaleza química, podrían conferir hidrofobicidad a las formulaciones. Así, se podría conseguir un doble efecto de repulsión a la humedad: efecto barrera por el taponado de poros y efecto hidrofóbico que conferirían los aditivos.

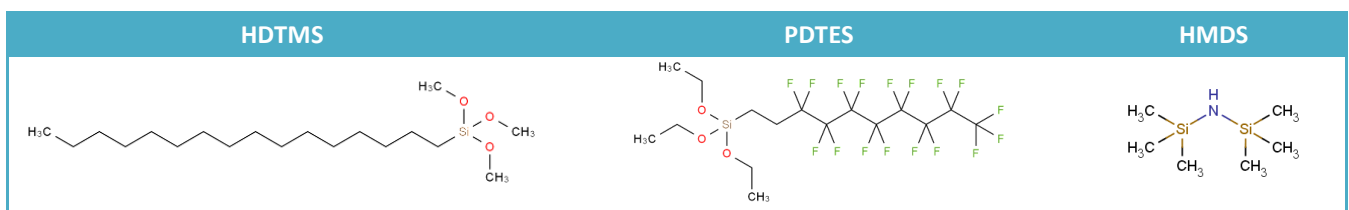


Figura 12. Nombre y estructura molecular de los 3 aditivos utilizados.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

En un primer caso, de las diferentes formulaciones **MTMOS-BTSE**, se eligió la formulación **MTMOS-BTSE_1** para aditivarla. Se seleccionó esta porque fue la que mejor aspecto mostró sobre la madera, comparando las tres formulaciones de este tipo. La formulación se preparó de la misma forma que en el caso anterior y, tras añadir todos los componentes, se aditivó con diferentes porcentajes de **HDTMS**.

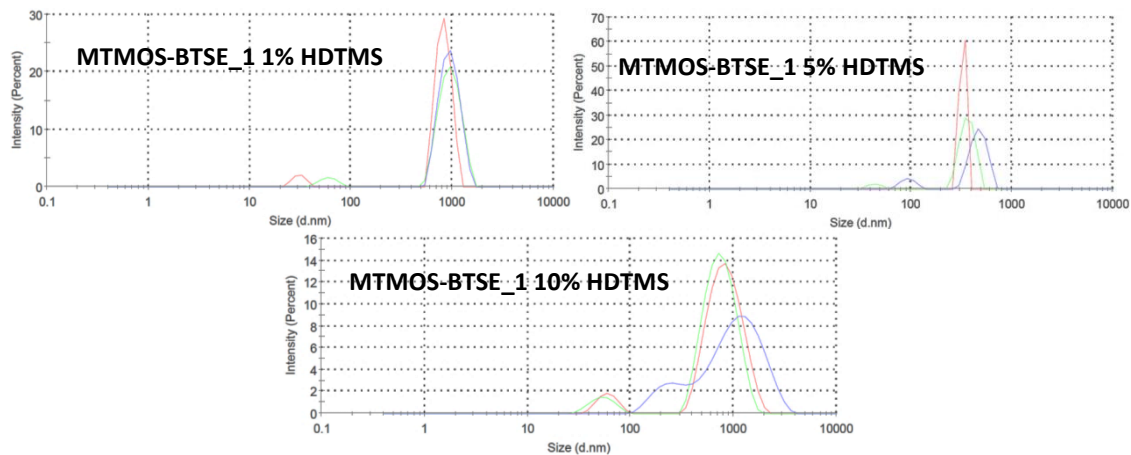


Figura 13. Tamaño de partícula de las formulaciones, aditivadas con HDTMS, obtenido con DLS.

El tamaño de partícula que mostraba cada formulación era diferente. La formulación **MTMOS-BTSE_1 1% HDTMS** mostraba dos distribuciones, una pequeña y otra de casi 1 micra (Figura 13). La formulación **MTMOS-BTSE_1 5% HDTMS** también presentaba 2 distribuciones de tamaño bien definidas. Por último, la formulación **MTMOS-BTSE_1 10% HDTMS** presentaba una muestra más polidispersa y con partículas de mayor tamaño.

A continuación, se muestra la preparación de la formulación **APDMES** aditivada utilizando los 3 aditivos (Figura 12) en diferentes proporciones, calculados a partir de los moles de **MTES** utilizados en la formulación. Estas formulaciones eran transparentes durante su preparación. Al añadir el agente curante y enfriarse comenzaron a gelificar. Todas las formulaciones se mantuvieron transparentes, pero las formulaciones se endurecieron en pocas horas, lo que puede ser un problema a la hora de aplicar por inmersión en las diferentes especies de madera. Las formulaciones eran transparentes e incoloras, pero al curar se endurecieron y agrietaron. Tras el curado eran transparentes también. El color de la formulación curada (Figura 14) se debe a que se recubrieron probetas de madera antes de que curase la formulación, por lo que quedaron restos de diferentes sustancias de la madera (taninos, lignina, etc), sobre todo de las especies más oscuras (roble e iroko).

| Aditivo | Aspecto durante la preparación | | Aspecto después del curado | |
|--------------|--------------------------------|-----|----------------------------|-----|
| | 0.5 % | 1 % | 0.5 % | 1 % |
| HDTMS | | | | |
| PDTEs | | | | |
| HMDS | | | | |

Figura 14. Aspecto de las formulaciones con APDMES y cada uno de los aditivos en diferentes porcentajes durante su preparación y después del curado.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Al comparar los tamaños de partícula con la formulación sin aditivos se puede observar que todas las formulaciones aditivadas presentan un mayor tamaño de partícula, aunque muy similar en el caso de la aditivada con HMDS, pero muestra picos con tamaños de partícula muy grandes. La formulación más polidispersa es la aditivada con PDTES; además, muestra tamaños de partícula muy grandes. Por último, la formulación aditivada con HDTMS muestra tamaños de partícula inferiores a 100 nm, pero también es una muestra polidispersa.

A continuación, se muestra la preparación de las formulaciones **1APDMES:1OAM** y **OAM** aditivadas con cada uno de los 3 aditivos (Figura 12) en diferentes porcentajes, calculados a partir de los moles de MTES utilizados en la formulación. Estas formulaciones, como en el caso anterior, eran transparentes durante su preparación. Sin embargo, al añadir el agente curante y enfriarse comenzaron a gelificar y se volvieron opacas (Figura 15). Las formulaciones se endurecieron en pocas horas, lo que puede ser un problema a la hora de aplicar por inmersión en las diferentes especies de madera.







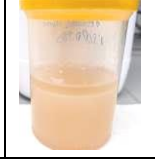





| Aditivo | 1APDMES:1OAM | | OAM | |
|---------|---|---|--|---|
| | Aspecto después del curado | | Aspecto después del curado | |
| | 0.5 % | 1 % | 0.5 % | 1 % |
| HDTMS |  |  |  |  |
| PDTES |  |  |  |  |
| HMDS |  |  |  |  |

Figura 15. Aspecto de las formulaciones con 1APDMES:1OAM y OAM y cada uno de los aditivos en diferentes porcentajes después del curado.

Las formulaciones eran transparentes e incoloras, pero al curar se endurecieron. Tras el curado se volvieron opacas. El color de la formulación curada se debe a que se recubrieron probetas de madera antes de que curase la formulación, por lo que quedaron restos de diferentes sustancias de la madera (taninos, lignina, etc), sobre todo de las especies más oscuras (roble e iroko). Al comparar los tamaños de partícula de la formulación **1APDMES:1OAM** con la formulación sin aditivos, se puede observar que todas las formulaciones aditivadas presentan un mayor tamaño de partícula y son muestras más polidispersas. Las formulaciones con los diferentes aditivos muestran tamaños de partícula muy similares y distribuciones también similares. La formulación más polidispersa es la aditivada con PDTES; además, muestra tamaños de partícula muy grandes. Por otro lado, al comparar los tamaños de partícula de la formulación **OAM** con la formulación sin aditivos, se puede observar que todas las formulaciones aditivadas presentan un tamaño de partícula similar y son monodispersas. La formulación **OAM_0.5%HDTMS** presenta tamaños de partícula similares a la formulación **OAM** sin aditivos. En este caso, las formulaciones con los diferentes aditivos muestran tamaños de partícula muy similares y distribuciones también similares.

Además de la aditivación de las formulaciones previamente descritas, se preparó una formulación que contenía **TEOS**, para generar la red de silanos y producir el taponado de poros, y **HMDS**. En la preparación de esta formulación hay que tener en cuenta que el **HMDS** libera amoniaco cuando sus silanos se hidrolizan. Es por esto que se añade agua muy ácida y, además, se tiene que añadir en alícuotas muy pequeñas y durante un tiempo muy prolongado de reacción.

El tamaño de partícula de la formulación (Figura 16) muestra dos distribuciones de tamaño, uno muy pequeño (1 nm) y uno muy grande (600 nm). Se puede observar que esta formulación presenta una distribución de tamaños bimodal, es decir, contiene partículas de un tamaño muy pequeño (1-2 nm) y partículas de tamaño grande (500-700 nm).

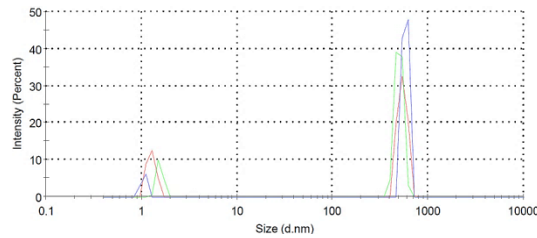


Figura 16. Tamaño de partícula de la formulación TEOS-HMDS obtenido con DLS.

- **Formulaciones que taponan poros de la madera con nanomateriales de SiO₂ preparados usando tecnología sol-gel**

Primero se prepararon **nanomateriales de sílica (SiO₂NPs)** que se funcionalizaron con **MTES**, un silano orgánico que puede conferir propiedades hidrofóbicas. Se utilizó una base como catalizador, ya que favorece la formación de nanopartículas en las reacciones sol-gel. Tras mezclar los precursores, ésta se dejó en agitación a reflujo durante un tiempo determinado. Finalmente, una vez que se formaron los nanomateriales (Figura 17), se añadió el **MTES** y se dejó reaccionar a reflujo durante toda la noche. Tras esto, los nanomateriales se dejaron envejecer por un tiempo prolongado.

Tras el envejecimiento de los nanomateriales, se analizó el tamaño de partícula de los mismos (Figura 18). Los datos obtenidos evidenciaban que las nanopartículas obtenidas eran polidispersas en tamaño, seguramente las nanopartículas estaban aglomeradas.



Figura 17. Montaje para la preparación de los nanomateriales de sílica.

Las nanopartículas se mantenían dispersas en la mezcla de etanol y agua por tiempo limitado, pero suficiente para poder aplicarla formulación. Tras preparar esta formulación se decidió añadir un agente que pudiera aumentar la adherencia de los nanomateriales a la madera.

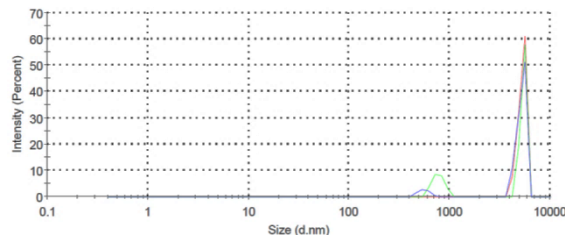


Figura 18. Tamaño de partícula de la sílica con MTES, obtenido con DLS.

Otra alternativa fue añadir, a estos nanomateriales, diferentes cantidades de **GPTMS** a la formulación. Con esto se pretendía que el **GPTMS** reaccionara con los grupos silano de la superficie de las nanopartículas. Además, el amoníaco presente en la mezcla abrirá los grupos epoxi del **GPTMS** y los grupos OH podrán formar enlaces de hidrógeno con los hidroxilos presentes en la madera. Una vez envejecidas las nanopartículas, se añade el **GPTMS**. En la Figura 19 se puede ver el tamaño de las nanopartículas de sílica preparadas con diferentes cantidades de **GPTMS**. Como en el caso anterior, presentan una distribución de tamaños grande (500 nm - 6 µm) y polidispersa, lo que indica que la presencia de **GPTMS** no ayuda a dispersar las nanopartículas.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

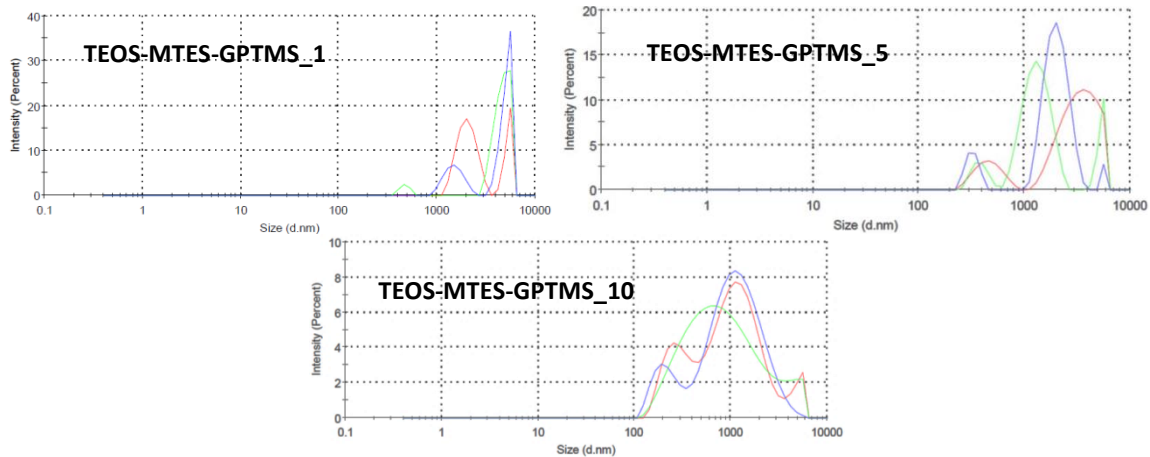


Figura 19. Tamaño de partícula de la sílica con MTES y diferentes proporciones de GPTMS, obtenido con DLS.

- **Formulaciones con nanomateriales de SiO₂ aditivados con PDTES**

Por último, se prepararon formulaciones con **PDMS** que contenían **SiO₂NPs** funcionalizadas con **PDTES**. Se utilizaron 2 resinas diferentes: terminada en grupos hidroxilo o terminada en grupos vinilo. En estas resinas de siloxanos se pueden integrar perfectamente los nanomateriales de sílica. Se utilizaron 2 tipos de resina porque, en el caso de la vinílica, se podría aumentar el efecto hidrofóbico y, en el caso de la terminada en hidroxilo, se podría aumentar la interacción con la madera.

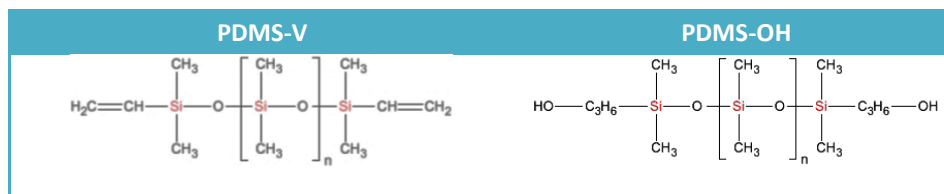


Figura 20. Estructura molecular de las 2 resinas de siloxanos utilizadas.

Un primer paso para preparar estas formulaciones fue hidrofobizar los nanomateriales de sílica comerciales con **PDTES**. En este procedimiento se utilizó una base como catalizador para que los silanos del **PDTES** reaccionaran con los grupos hidroxilo de la superficie de **SiO₂NPs**. La temperatura de reacción ayuda a que el proceso se produzca más rápidamente. El montaje de reacción fue similar al de la Figura 17. Una vez precipitadas varias veces en centrifuga y lavadas con disolvente, se midió el tamaño de las partículas (Figura 21):

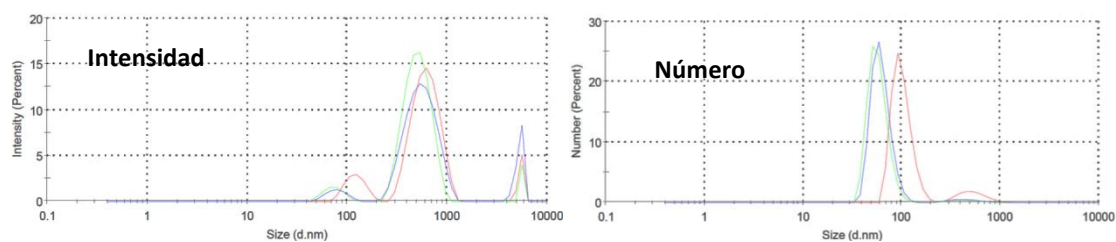


Figura 21. Tamaño de las partículas de SiO₂ hidrofobizadas con PDTES, obtenido con DLS, mostrando las diferencias cuando se representa la intensidad o el tamaño de las partículas.

Se observa que el tamaño de partícula es mayor del tamaño de las partículas comerciales. Seguramente estos nanomateriales se han aglomerado debido a su alta hidrofobicidad. Como se ha comentado anteriormente, cuando el espectro se representa por intensidad se observan los tamaños más grandes, ya que los nanomateriales más grandes son los que más volumen tienen y, en consecuencia, más luz (intensidad) reflejan. Sin embargo, al representarlo por cantidad de nanomateriales de cada tamaño se observa que hay mayor población de nanomateriales pequeños, siendo la cantidad de aglomerados residual.

Las nanopartículas hidrofóbicas (**SiO₂_PDTES**) se utilizaron para la preparación de las formulaciones de las resinas de **PDMS**. El protocolo de preparación constaba de 2 pasos: por un lado, se preparaba la mezcla precursora que contenía la resina y los nanomateriales; por otra parte, se preparaba una disolución catalizadora para curar el **PDMS**, la cuál se añade en el momento

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

en el que se van a recubrir las piezas.³⁹ El tamaño de partícula de las formulaciones con diferentes porcentajes de SiO_2 -PDTES se muestra a continuación (Figura 22):

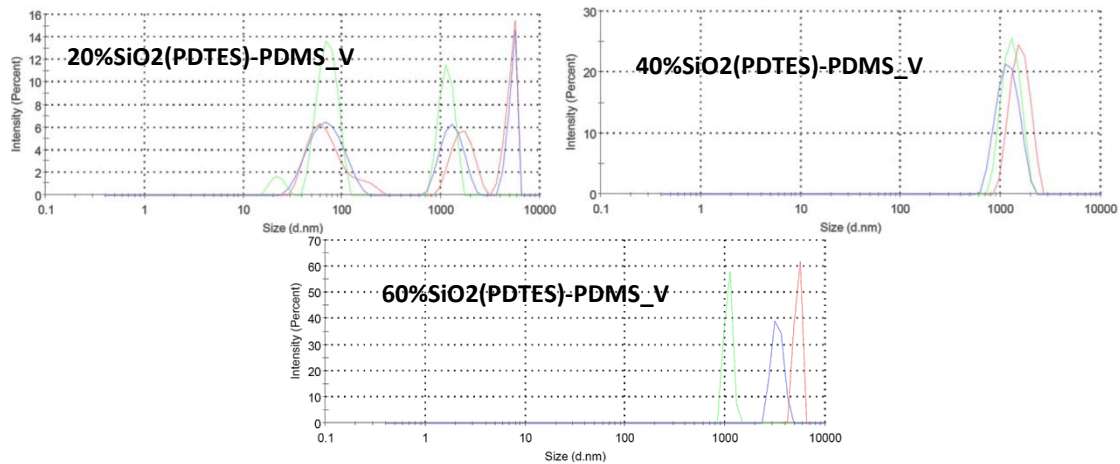


Figura 22. Tamaño de partícula de las formulaciones con PDMS_V y diferentes proporciones de SiO_2 (PDTES), obtenido con DLS.

Al obtener el tamaño de partícula de las diferentes formulaciones, se observa que están menos aglomeradas (menor tamaño de partícula) la formulación 20% SiO_2 (PDTES)-PDMS_V, mostrando poblaciones de nanomateriales poco aglomerados (80-90 nm) y muy aglomerados (> 1 μm). En las otras 2 el tamaño de partícula es > 1 μm , lo que indica que están aglomerados en una proporción mayor que la formulación con el 20 % de nanomateriales de SiO_2 .

Por otra parte, las nanopartículas hidrofóbicas (SiO_2 -PDTES) también se utilizaron para la preparación de las formulaciones con la resina de PDMS-OH. El protocolo de preparación, como en el caso anterior, constaba de 2 pasos. El tamaño de partícula de las formulaciones con diferentes porcentajes de SiO_2 -PDTES se muestra a continuación:

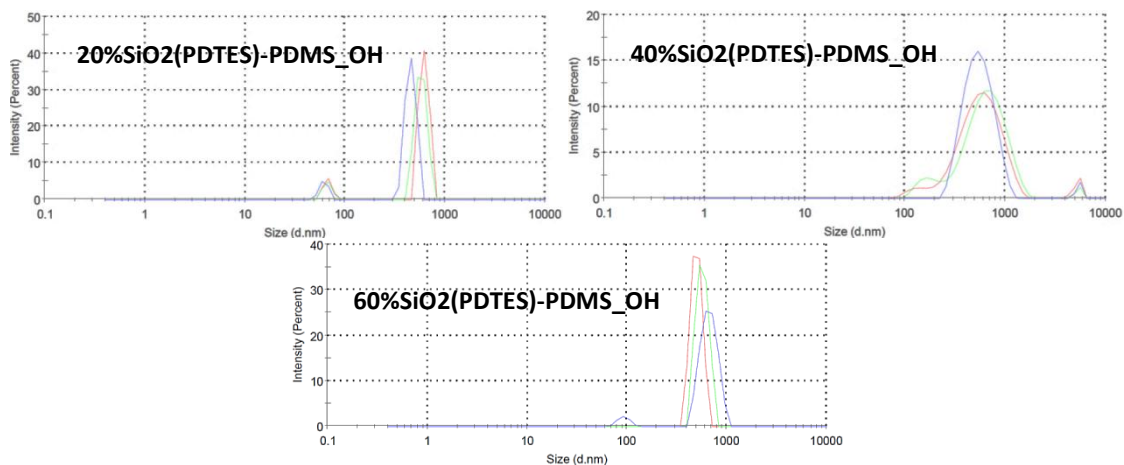


Figura 23. Tamaño de partícula de las formulaciones con PDMS_OH y diferentes proporciones de SiO_2 (PDTES), obtenido con DLS.

Al obtener el tamaño de partícula de las diferentes formulaciones (Figura 23), se observa que, en todos los casos, existen 2 tamaños. Se observa que hay nanomateriales de alrededor de 100 nm y de entre 500-600 nm que, seguramente, serán nanomateriales aglomerados.

Tras la aplicación de estas formulaciones se observó que se desprendían menos nanomateriales de las formulaciones preparadas con PDMS-OH, además de que se observó utilizando FTIR que la interacción entre dichos tratamientos y la madera era mayor, gracias a los grupos -OH que contienen la madera y la resina. Se preparó una formulación más utilizando PDMS-OH, 40% de SiO_2 -PDTES y se añadieron TEOS y un agente entrecruzante para generar una red de silanos más compacta, además de mejorar la interacción entre la formulación y el sustrato. El protocolo de preparación, como en los casos anteriores, constaba de 2 pasos. El tamaño de partícula de la formulación se muestra a continuación:

³⁹a)K. Li *et al.* *App. Surf. Sci.* 279 (2013) 458– 463; b) C. Salazar Hernández *et al.* *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81 (2017) 405–412.

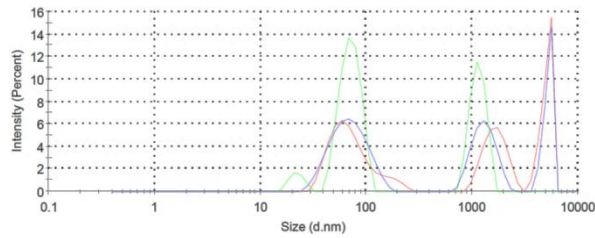


Figura 24. Tamaño de partícula de la formulación SiO₂(PDTES)-PDMS (OH_TEOS_BTSE), obtenido con DLS.

Al obtener el tamaño de partícula se observa que existen 3 tamaños (Figura 24). Se observa que hay nanomateriales de alrededor de 80 nm, de 1.5 μm y de entre 5 μm. Seguramente, las de 1.5 μm sean aglomerados pequeños y las de 5 μm sean aglomerados de partículas que han empezado a organizarse en la red de silanos con el TEOS y el agente entrecruzante, generando una estructura polimérica más efectiva.

3.3. Selección del método de aplicación de las formulaciones hidrofóbicas

Para decidir cuál era el método de aplicación más recomendable, se aplicaron 3 formulaciones utilizando pincel, rodillo y por inmersión. Se calculó la masa de recubrimiento que impregnaba la madera tras cada tratamiento. Para ello, las formulaciones se curaron de la misma forma, independientemente del método de aplicación utilizado. Las formulaciones seleccionadas para realizar estos ensayos fueron SiO₂(PDTES)-PDMS (OH_TEOS_BTSE) (Ref. 1), MTMOS-BTSE_1 1% HDTMS (Ref. 2) y TEOS-HMDS (Ref. 3).

Se seleccionaron estas 3 formulaciones ya que utilizaban los distintos mecanismos empleados para hidrofobizar la madera (taponado de poros, uso de aditivos o combinación) y, además, de las formulaciones diseñadas, eran de las que mayor porcentaje en sólidos contenían. En el caso de la aplicación con pincel o rodillo, se emplearon probetas de 100x100x10 mm³ y se aplicó cada formulación en un total de ≈ 100 g/m² en húmedo. En el caso de la aplicación por inmersión, se utilizaron probetas más pequeñas (30x30x5 mm³).



Figura 25. Aplicación de la formulación MTMOS-BTSE_1-1%HDTMS con pincel (izquierda) en una probeta de pino amarillo, y de la formulación TEOS-HMDS por inmersión (derecha).

Tras la aplicación de los distintos tratamientos y su correspondiente curado, el aspecto de las probetas no cambió mucho, en el caso de la aplicación con pincel o rodillo. Sin embargo, el aspecto de las probetas tratadas por inmersión sí que variaron su aspecto, lo que se puede observar en la Figura 26. Además, los resultados obtenidos de aumento de peso de las probetas para cada formulación y método de tratamiento se pueden ver en la Tabla 4.

| Pincel | Rodillo | Inmersión |
|--------|---------|-----------|
|--------|---------|-----------|



Figura 26. Aspecto de las probetas de diferentes especies de madera tratadas con las diferentes formulaciones, utilizando pincel, rodillo o por inmersión.

En la Tabla 4 se puede observar que, tras la aplicación y posterior curado de la **Ref. 1**, se producía una disminución de masa en los tres métodos de aplicación. Sin embargo, la disminución de masa era menor en el caso de la aplicación por inmersión. Esto se debe a la pérdida de humedad que experimenta el sustrato tras cada ciclo de curado.

Por otro lado, tras la aplicación, con pincel o rodillo, y posterior curado de la formulación **Ref. 2**, se producía un aumento de masa en todos los casos, menos en iroko aplicado con pincel. Esto puede deberse a un error experimental, o a la pérdida de humedad y, también, a la pérdida de taninos, lignina y otros aceites que contienen esas dos especies de madera, y que experimenta el sustrato tras la aplicación de la formulación. En el caso de aplicar la formulación por inmersión, se produce un incremento muy llamativo en todas las especies de madera, mucho mayor en los casos de abeto y el roble.

Tabla 4. Aumento de masa en porcentaje tras la aplicación, con pincel, con rodillo o por inmersión, de las diferentes formulaciones en las distintas especies de madera.

| Aplicación | Sustrato | Ref. 1 | Ref. 2 | Ref. 3 |
|------------|----------|--------|--------|--------|
| Pincel | Abeto | -8,19 | 1,04 | 1,03 |
| | Pino | -7,59 | 0,78 | 0,94 |
| | Iroko | -7,43 | 0,63 | -0,49 |
| | Roble | -8,22 | -0,14 | -0,64 |
| Rodillo | Abeto | -8,01 | 0,94 | 0,68 |
| | Pino | -7,88 | 0,85 | 0,67 |
| | Iroko | -7,22 | 0,53 | -1,10 |
| | Roble | -8,45 | 0,54 | -0,58 |
| Inmersión | Abeto | -4,79 | 14,15 | 3,11 |
| | Pino | -7,28 | 7,29 | 1,72 |
| | Iroko | -6,39 | 4,49 | 1,47 |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

| | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|-------------|
| | Roble | -7,71 | 15,26 | 2,44 |
|--|--------------|--------------|--------------|-------------|

Finalmente, tras la aplicación, con pincel o rodillo, y posterior curado de la formulación **Ref. 3**, se producía un aumento de masa, para las maderas de abeto y pino, y una disminución de masa, para roble e iroko. Esto se debe, en parte, a la pérdida de humedad que contiene el sustrato y, también, a la pérdida de taninos, lignina y otros aceites que contienen esas dos especies de madera, y que experimenta el sustrato tras la aplicación de la formulación. Estas especies de madera con tienen más compuestos de los mencionados anteriormente que el abeto y el pino. Sin embargo, al aplicar esta formulación por inmersión, se producía un mayor incremento en todos los tipos de madera, en comparación con los otros métodos de aplicación.

Debido a lo descrito anteriormente, todas las formulaciones se aplicaron por inmersión. A continuación, se va a mostrar el aspecto de las especies de madera tras la aplicación, por inmersión, de las diferentes formulaciones diseñadas. Se van a ordenar por el mecanismo de hidrofobización de las diferentes formulaciones.

Tabla 5. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros sin utilizar aditivos ni nanomateriales de SiO₂.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|---------------|---|---|--|---|
| MTMOS-1 |  |  |  |  |
| MTMOS-BTSE_1 |  |  |  |  |
| MTMOS-BTSE_2 |  |  |  |  |
| MTMOS-BTSE_3 |  |  |  |  |
| APDMES |  |  |  |  |
| 1APDMES: 1OAM |  |  |  |  |
| OAM |  |  |  |  |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Tabla 6. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros utilizando el aditivo HDTMS en diferentes proporciones, sin utilizar nanomateriales de SiO₂.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|--------------------------------|-------|---------------|-------|-------|
| MTMOS- BTSE 1 1% HDTMS | | | | |
| MTMOS- BTSE 1 5% HDTMS | | | | |
| MTMOS- BTSE 1 10% HDTMS | | | | |
| APDMES 0.5% HDTMS | | | | |
| APDMES 1% HDTMS | | | | |
| 1APDMES:1 OAM 0.5% HDTMS | | | | |
| 1APDMES:1 OAM 1% HDTMS | | | | |
| OAM 0.5% HDTMS | | | | |
| OAM 1% HDTMS | | | | |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Tabla 7. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros utilizando el aditivo PDTES en diferentes proporciones, sin utilizar nanomateriales de SiO₂.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|--------------------------------|-------|---------------|-------|-------|
| APDMES 0.5% PDTES | | | | |
| APDMES 1% PDTES | | | | |
| 1APDMES:1 OAM 0.5% PDTES | | | | |
| 1APDMES:1 OAM 1% PDTES | | | | |
| OAM 0.5% PDTES | | | | |
| OAM 1% PDTES | | | | |

Tabla 8. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros utilizando el aditivo HMDS en diferentes proporciones, sin utilizar nanomateriales de SiO₂.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|-------------------------------|-------|---------------|-------|-------|
| APDMES 0.5% HMDS | | | | |
| APDMES 1% HMDS | | | | |
| 1APDMES:1 OAM 0.5% HMDS | | | | |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

| | | | | |
|-----------------------------|--|--|--|--|
| 1APDMES:1 OAM 1% HMDS | | | | |
| OAM 0.5% HMDS | | | | |
| OAM 1% HMDS | | | | |
| TEOS- HMDS | | | | |

Tabla 9. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros utilizan nanomateriales de SiO₂ aditivadas con PDTES en diferentes proporciones, además de las resinas PDMS_V o PDMS_OH.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|---|-------|---------------|-------|-------|
| 20%SiO ₂ (PD TES)- PDMS_V | | | | |
| 40%SiO ₂ (PD TES)- PDMS_V | | | | |
| 60%SiO ₂ (P DTES)- PDMS_V | | | | |
| 20%SiO ₂ (PD TES)- PDMS_OH | | | | |
| 40%SiO ₂ (P DTES)- PDMS_OH | | | | |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| 60%SiO ₂ (PDT ES)- PDMS_OH | | | | |
| 40%SiO ₂ (PD TES)- PDMS(OH)_ TEOS_BTSE | | | | |

Tabla 10. Aspecto de las diferentes especies de madera tratadas, por inmersión, con las formulaciones que taponan poros utilizando nanomateriales de SiO₂ preparados mediante tecnología sol-gel.

| Form. | Abeto | Pino amarillo | Roble | Iroko |
|---------------------|-------|---------------|-------|-------|
| TEOS-MTES 1 | | | | |
| TEOS-MTES 1% GPTMS | | | | |
| TEOS-MTES 5% GPTMS | | | | |
| TEOS-MTES 10% GPTMS | | | | |

Las formulaciones que contenían nanomateriales de SiO₂ mostraron un aspecto blanquecino (Tabla 9 y Tabla 10) y, en los casos que no contenían resina o GPTMS, los nanomateriales superficiales se desprendían con facilidad. En el caso de las formulaciones que taponaban poros y no contenían nanomateriales de SiO₂, ya fuera con o sin aditivos (Tabla 5-8), el aspecto mostrado era una especie de barniz. Estos tratamientos estaban bien adheridos y no se desprendían con facilidad.

3.4. Caracterización físico-química de los recubrimientos sobre madera

Las formulaciones aplicadas en madera, se analizaron con FTIR para detectar posibles interacciones entre el sustrato y la madera. Con esto se pudo determinar el grado de interacción entre la formulación y el sustrato, y se observó que las formulaciones Ref. 1, 2 y 3, mencionadas anteriormente, eran las que mayores interacciones mostraban con el sustrato. Es por ello que se analizó con más detalle su espectro FTIR sobre el sustrato. En la Tabla 11 se detallan las señales que se han obtenido para cada especie de madera y su asignación. Cada especie de madera muestra un espectro diferente. Las señales corresponden a los diferentes compuestos que componen la madera: celulosa, lignina y hemicelulosa (xilano y o manosano).⁴⁰

⁴⁰ E. Vartanian *et al.* Spectr. Acta A Molec. Biomolec. Spectr. 136 (2015) 1255-1259.

Tabla 11. Señales obtenidas (en cm^{-1}) en el análisis FT-IR de las 4 especies de madera sin tratar y su asignación. En naranja se señalan las vibraciones que pueden verse más afectadas por los diferentes tratamientos.

| Asignación | Madera sin tratar | | | |
|--|-------------------|------|-------|-------|
| | Abeto | Pino | Roble | Iroko |
| Vibración simétrica enlaces O-H | 3342 | 3351 | 3315 | 3350 |
| Vibración asimétrica grupos CH_2 | — | 2923 | — | — |
| Vibración simétrica enlace C-H | 2892 | — | 2900 | 2904 |
| Vibración simétrica grupos C=O | 1750 | 1727 | 1730 | 1730 |
| Torsión del enlace H-O-H (agua) | 1635 | 1640 | — | — |
| Torsión del enlace C=C aromático | — | — | 1600 | 1594 |
| | — | — | — | 1506 |
| Torsión de los grupos CH_2 y CH_3 | 1460 | — | — | 1450 |
| Torsión en cizalla de los grupos CH_2 y CH_3 | 1410 | — | — | 1422 |
| Torsión de los grupos CH_2 y O-H | 1360 | — | — | 1350 |
| | 1300 | 1318 | 1318 | 1317 |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O | 1263 | — | — | 1240 |
| | 1220 | — | 1232 | 1232 |
| Vibración asimétrica de los enlaces C-O-C | 1150 | 1150 | 1150 | 1150 |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O y O-H | 1110 | 1110 | 1110 | 1110 |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O-C | 1030 | 1031 | 1031 | 1035 |
| | 1027 | — | — | 1029 |
| Vibración simétrica de los enlaces C-C | 880 | 880 | 880 | 880 |
| Torsión de los enlaces C-C | 795 | — | — | — |

En naranja se han marcado las señales que, a priori, más variaciones pueden sufrir al aplicar cada tipo de tratamiento. El entorno de las moléculas puede afectar a la intensidad o número de onda de las diferentes vibraciones.⁴¹ Estas señales son, básicamente, las de los diferentes enlaces O-H y C-O que hay en la madera, ya que los silanos interaccionarán preferentemente con estos enlaces una vez se incorporen a la madera.

Tabla 12. Señales obtenidas (en cm^{-1}) en el análisis FT-IR de las 4 especies de madera tratadas con la ref. 1, su asignación y la variación con respecto a los espectros FT-IR de la Tabla 11.

| Asignación | Ref. 1 | | | | Variación |
|--|--------|------|-------|-------|---|
| | Abeto | Pino | Roble | Iroko | |
| Vibración simétrica enlaces O-H | 3349 | 3356 | 3354 | 3306 | Menor intensidad |
| Vibración simétrica en enlaces C-H de madera y silanos | 2963 | 2962 | 2963 | 2963 | Nueva |
| Vibración simétrica enlace C-H | — | 2928 | — | — | Mayor cm^{-1} |
| Vibración asimétrica en enlaces C-H de madera y silanos | — | 2857 | — | — | Nueva |
| Vibración simétrica grupos C=O | — | 1733 | — | — | Mayor cm^{-1} |
| Torsión del enlace H-O-H (agua) | 1628 | 1615 | 1626 | 1619 | Menor cm^{-1} |
| Torsión del enlace C=C aromático | 1509 | — | — | — | Se observa en abeto, no se observa en iroko |
| Torsión de los grupos CH_2 y CH_3 | — | 1440 | — | — | Menor cm^{-1} |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O; vibración de enlaces Si-C en Si- CH_3 | 1260 | 1259 | 1260 | 1260 | Se aprecia en todas las especies |
| Torsión de los grupos CH_2 y O-H | 1200 | — | — | — | Nueva |
| Vibración asimétrica de los enlaces Si-O-Si | 1050 | 1050 | 1055 | 1063 | Nueva |
| Vibración asimétrica de los enlaces Si-O-C | 1016 | 1015 | — | — | Nueva |
| Vibración simétrica de los enlaces Si-C y Si-O-C | 840 | — | — | — | Nueva |
| Torsión de enlaces C-C | 796 | 793 | 795 | 798 | Aparece en todas las especies |
| Vibración simétrica de los enlaces Si-O-Si | — | 704 | — | — | Nueva |
| No asignada | 660 | 660 | 660 | 660 | Nueva |

⁴¹C.-M. Popescu *et al.* *Forests* 12 (2021) 268.

Tabla 13. Señales obtenidas (en cm⁻¹) en el análisis FT-IR de las 4 especies de madera tratadas con la ref. 2, su asignación y la variación con respecto a los espectros FT-IR de la Tabla 11.

| Asignación | Ref. 2 | | | | Variación |
|---|--------|------|-------|-------|--|
| | Abeto | Pino | Roble | Iroko | |
| Vibración simétrica enlaces O-H | 3345 | 3350 | 3344 | 3335 | Menor intensidad |
| Vibración simétrica en enlaces C-H de madera Si-CH | 2970 | 2970 | 2970 | 2970 | Nueva |
| Vibración asimétrica en enlaces C-H de madera Si-CH | 2940 | 2940 | 2940 | 2940 | Nueva |
| Torsión en cizalla de los grupos CH ₂ y CH ₃ | 1410 | 1390 | 1409 | 1400 | Menor cm ⁻¹ en algunas especies |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O; vibración de enlaces Si-C en grupos SiCH ₃ | 1269 | 1269 | 1269 | 1270 | Se aprecia en todas las especies |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O-C | 1008 | 1002 | 1003 | 1004 | Mayor cm ⁻¹ |
| Vibración simétrica de los enlaces C-C | 891 | 897 | 889 | 892 | Mayor cm ⁻¹ |
| Vibración simétrica de los enlaces Si-C y Si-O-C | — | 850 | — | — | Nueva |
| Oscilación de enlaces Si-C en grupos SiCH ₃ | 774 | 762 | 764 | 764 | Nueva |

Tabla 14. Señales obtenidas (en cm⁻¹) en el análisis FT-IR de las 4 especies de madera tratadas con la ref. 3, su asignación y la variación con respecto a los espectros FT-IR de la Tabla 11.

| Asignación | Ref. 3 | | | | Variación |
|---|--------|------|-------|-------|----------------------------------|
| | Abeto | Pino | Roble | Iroko | |
| Vibración simétrica enlaces O-H | 3331 | 3335 | 3351 | 3344 | Menor intensidad |
| Vibración simétrica en enlaces C-H de madera y silanos | 2962 | 2961 | 2963 | 2961 | Nueva |
| Torsión del enlace C=C aromático | — | 1607 | 1608 | 1605 | Mayor cm ⁻¹ |
| Vibración simétrica de los enlaces C-O; vibración de enlaces Si-C en Si-CH ₃ | 1255 | 1255 | 1255 | 1254 | Se aprecia en todas las especies |
| Vibración asimétrica de los enlaces Si-O-C | 1180 | 1180 | 1180 | 1180 | Nueva |
| Vibración asimétrica de los enlaces Si-O-Si | 1063 | 1056 | 1059 | 1056 | Nueva |
| Vibración simétrica de los enlaces Si-C y Si-O-C | 844 | 844 | 844 | 843 | Nueva |
| Oscilación de enlaces Si-C en grupos SiCH ₃ | 775 | 756 | 756 | 756 | Nueva |

En las Tabla 12-14, se recogen nuevas señales que se atribuyen a las formulaciones; éstas corresponden, principalmente, con diferentes vibraciones de enlaces relacionados con Si. Por otra parte, la señal alrededor de 3350 cm⁻¹ también sufre una disminución en intensidad en todas las especies y para las 3 formulaciones, ya que los grupos –OH están menos disponibles, debido a su reacción con los grupos provenientes de los silanos. Por último, se han observado desplazamiento de señales (color verde), ya sea a mayores o menores cm⁻¹, con respecto a la madera sin tratar, como consecuencia de la interacción de la madera con cada una de las formulaciones. Además, en todos los casos, aparecen señales sin variación, con respecto a la madera sin tratar; sin embargo, la Ref. 3 es la que muestra mayor cantidad de señales con variación, por lo que esto puede indicar que esta formulación es la que menor interacción experimenta con las moléculas de la madera.⁴¹ Esto es lógico, ya que, de los tres seleccionados, es el tratamiento que muestra una menor adherencia a la madera.

Aunque los tratamientos no son barnices, se evaluó la adherencia de los 3 tratamientos mediante la norma UNE-EN ISO 2409:2013. Los resultados de adherencia para los tratamientos utilizados fueron los siguientes:

| Ref. 1 | Ref. 2 | Ref. 3 |
|--------|--------|--------|
|--------|--------|--------|

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos



Figura 27. Aspecto de las probetas tratadas tras el ensayo de adherencia.

| Categoría | Descripción | Aspecto de la superficie de la zona cuadrículada con presencia de descamación ^a (Ejemplo para seis incisiones paralelas) |
|-----------|---|--|
| 0 | Los bordes de las incisiones son perfectamente lisos: ningún cuadrado del enrejado se ha desprendido | |
| 1 | Se observan ligeros desprendimientos del recubrimiento en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada no es superior al 5% | |
| 2 | Se observan desprendimientos del recubrimiento en los bordes y/o en las intersecciones de las incisiones. El área de enrejado afectada es mayor del 5% pero no mayor del 15% | |
| 3 | El recubrimiento se ha desprendido parcial o totalmente en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o se ha desprendido parcial o totalmente en distintas partes de los cuadrados. El área de enrejado afectada es mayor del 15% pero no mayor del 35% | |
| 4 | El recubrimiento se ha desprendido en grandes bandas a lo largo de los bordes de las incisiones y/o algunos cuadrados se han desprendido parcial o totalmente. El área de enrejado afectada es mayor del 35% pero no mayor del 65% | |
| 5 | Se observa un grado de desprendimiento superior al de la categoría 4 | - |

^a Las figuras son ejemplos para un enrejado dentro de cada categoría. Los porcentajes reflejados se basan en la impresión visual que muestran las imágenes y los mismos porcentajes no serán reproducibles necesariamente mediante imágenes digitales.

Figura 28. Clasificación de resultados del ensayo de rallado según la norma UNE-EN ISO 2409:2013.

Como se puede observar en la Tabla 15, la ref. 2 es la que mejor se adhiere a la madera, dando unos resultados muy buenos. Las otras referencias están menos adheridas, algo que se observaba a simple vista. Sin embargo, al ser tratamiento con propiedades hidrofóbicas y antifúngicas, los resultados de los ensayos de estabilidad dimensional y de carácter antifúngico nos darán una idea más detallada de la efectividad de cada tratamiento.

Tabla 15. Resultados de adherencia obtenidos para los tratamientos utilizados en cada tipo de madera.

| Referencia | Valoración | | | |
|------------|------------|------|-------|-------|
| | Abeto | Pino | Roble | Iroko |
| Ref. 1 | 5 | 3 | 5 | 5 |
| Ref. 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Ref. 3 | 5 | 3 | 5 | 5 |

3.5. Caracterización de las propiedades hidrofóbicas y estabilidad dimensional

También se analizó el ángulo de contacto del agua sobre la superficie de las diferentes especies de madera, tratadas por inmersión con las 40 formulaciones diferentes diseñadas. En la Figura 29, se puede ver una representación de los ángulos de contacto obtenidos con cada formulación, aplicada a las diferentes especies de madera:

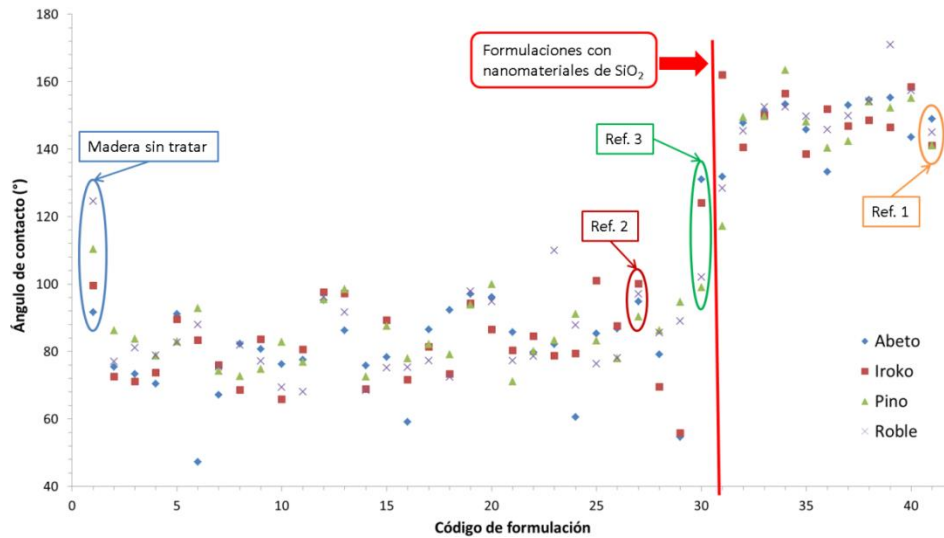


Figura 29. Ángulo de contacto de agua en la superficie de cada especie de madera, en función del tratamiento que se le ha aplicado. Se destacan los datos obtenidos de la madera sin tratar y de la madera tratada con las referencias 1, 2 y 3.

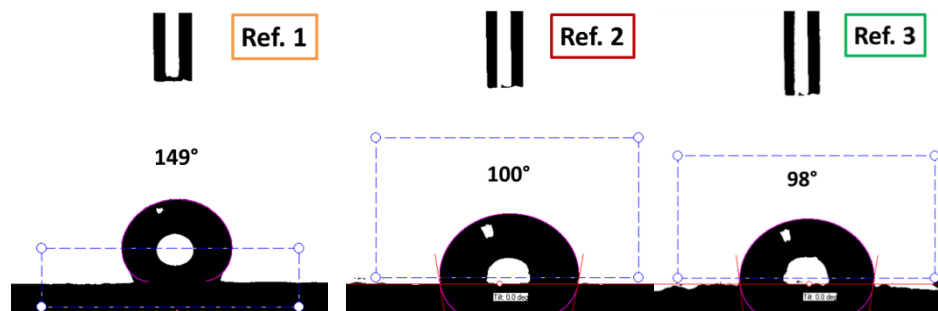


Figura 30. Imágenes del ángulo de contacto de agua sobre madera de roble (Ref. 1) e iroko (Ref. 2 y Ref. 3).

De la gráfica representada en la Figura 29 se pueden extraer varias conclusiones:

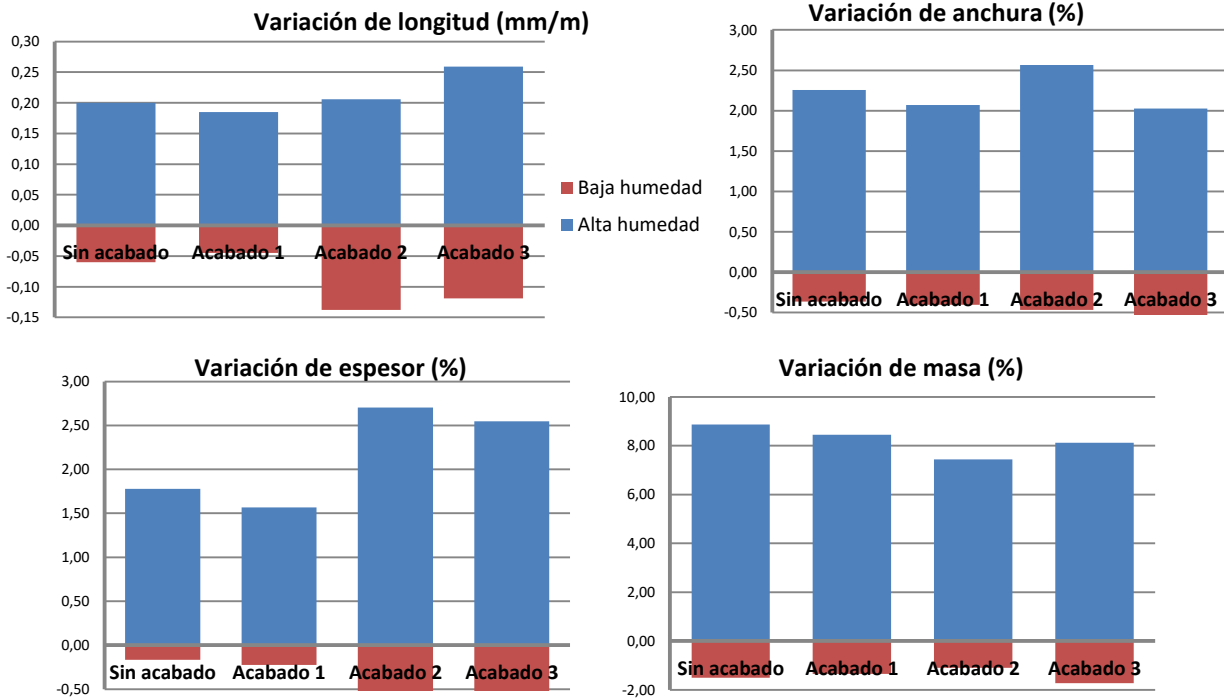
- Cada especie de madera, sin tratar, interacciona de forma diferente con el agua. La madera que presenta más afinidad por el agua es el abeto, mientras que el roble es la que presenta un comportamiento más hidrofóbico.
- Los tratamientos aplicados producen diferentes efectos dependiendo el tipo de madera.
- Las formulaciones que no contienen nanomateriales de SiO₂ hacen que, en general, disminuya el ángulo de contacto con la superficie de la madera.
- Las formulaciones que contienen nanomateriales de SiO₂ hacen que la superficie de la madera presente, en general, un comportamiento muy hidrofóbico, en algunos casos superhidrofóbico.
- De las formulaciones sin nanomateriales de SiO₂, se ha seleccionado la que menos variación presentaban en el ángulo de contacto con la superficie con mayor grado de impregnación o carga (**Ref. 2**), la que mayor ángulo de contacto presentaba frente al agua sin contener nanomateriales de SiO₂ (**Ref. 3**).
- De las formulaciones con nanomateriales de SiO₂, se ha seleccionado la que menor desprendimiento de nanomateriales presentaba y, además, presentaba un ángulo de contacto similar en todos los tipos de madera (**Ref. 1**).

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

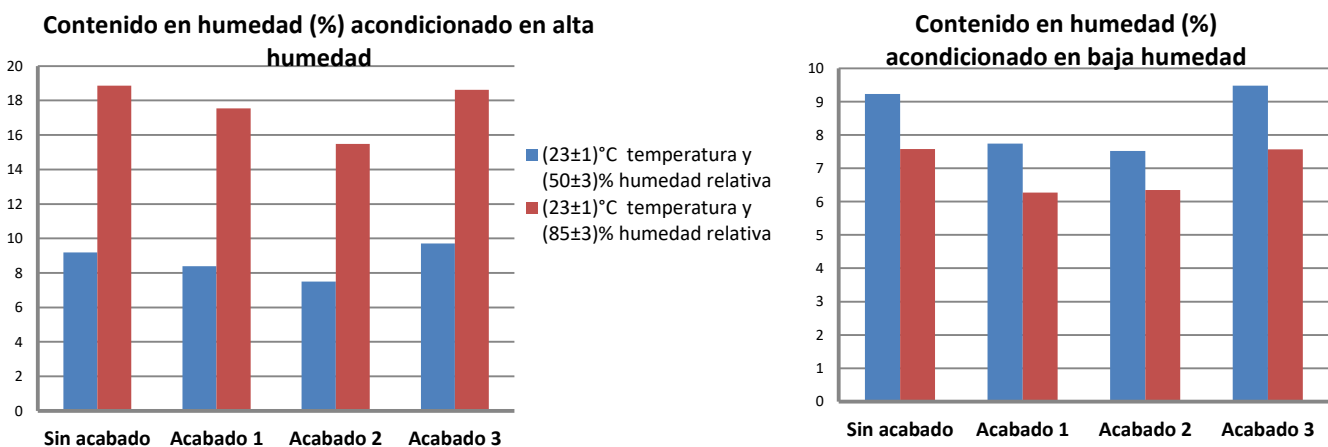
Los ensayos de estabilidad dimensional que se realizaron son los que se mencionan a continuación. En este caso Acabado 1, 2 y 3 corresponden con Ref. 1, 2 y 3, respectivamente:

o **Ensayo en cámara (UNE EN 1910):** Esta norma se suele aplicar a madera maciza que se va a utilizar como parqué, revestimiento interior o exterior. Las probetas que vamos a preparar son 8 (50x50x10 mm) de cada tipo de madera con cada recubrimiento. Se analizan cambios de longitud, anchura, espesor, masa, combado, torcido, etc.

- PINO

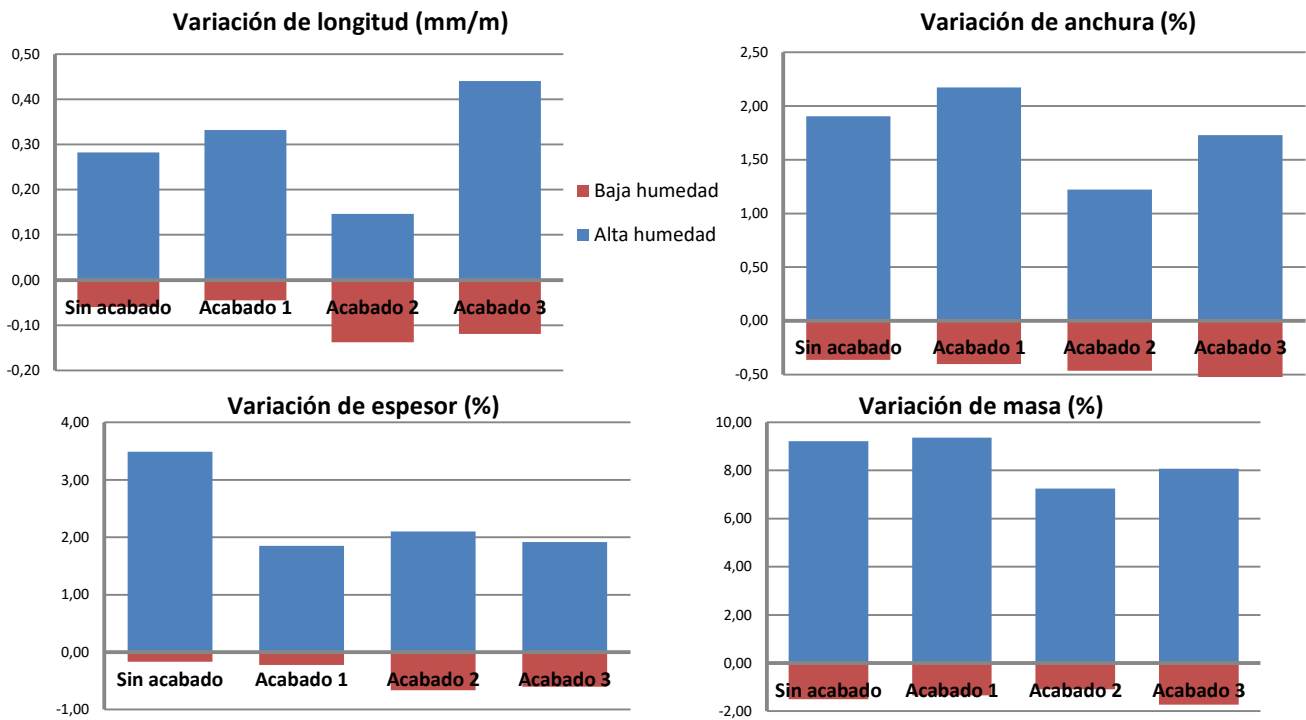


Comparando con el pino sin acabado, en las **variaciones de anchura** en alta humedad, se observa que los acabados 1 y 3 disminuyen la hinchazón muy ligeramente, y que el acabado 3 la aumenta ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero muy ligeramente. Comparando con el pino sin acabado, en las **variaciones de espesor** en alta humedad, se observa que los acabados 2 y 3 aumentan la hinchazón de forma relevante, y que el acabado 1 la disminuye ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero el 1 muy ligeramente. Comparando con el pino sin acabado, en las **variaciones de masa** en alta humedad, se observa que los tres acabados disminuyen ligeramente el aumento de masa. Para baja humedad, los acabados 1 y 2 disminuyen el aumento de masa muy ligeramente, sobre todo el acabado 2; el acabado 3 la aumenta, pero muy ligeramente.



En el acondicionamiento en alta humedad, el **contenido en humedad** del pino disminuye significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para el acabado 2. En el acondicionamiento en baja humedad, el **contenido en humedad** del pino disminuye significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para los acabados 1 y 2.

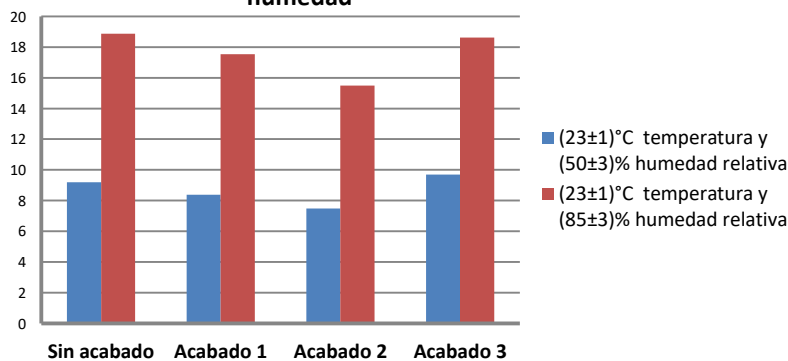
- **ABETO**



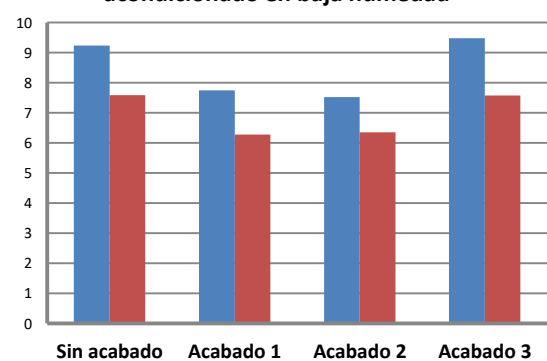
En comparación con el abeto sin acabado, las **variaciones de longitud** son relevantes en alta humedad para los acabados 2 y 3. El acabado 2 disminuye significativamente la hinchazón de la madera, mientras que el 3 la aumenta. La variación de longitud en baja humedad para los acabados 2 y 3 es relevante, lo que indica que no disminuyen la contracción de la madera, sino que la aumentan. Sin embargo, el acabado 1 sí disminuye la contracción, pero de manera casi inapreciable. Comparando con el abeto sin acabado, en las **variaciones de anchura** en alta humedad, se observa que el acabado 2 disminuye de forma relevante la hinchazón y que el acabado 1 la aumenta ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero muy ligeramente. Si se compara con el abeto sin acabado, en las **variaciones de espesor** en alta humedad, se observa que los tres acabados disminuyen la hinchazón de forma relevante. Para baja humedad, los tres acabados aumentan muy ligeramente la contracción de la madera, pero el 1 de forma despreciable.

Comparando con el abeto sin acabado, en las **variaciones de masa** en alta humedad, se observa que los acabados 2 y 3 disminuyen significativamente el aumento de masa. Para baja humedad, los acabados 1 y 2 reducen ligeramente la disminución de masa, sobre todo el acabado 2; el acabado 3 la aumenta, pero de forma casi inapreciable. En el acondicionamiento en alta humedad, el contenido en humedad del abeto disminuye significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para el acabado 2. En el acondicionamiento en baja humedad, el contenido en humedad del abeto disminuye significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para los acabados 1 y 2. Sin embargo, aumenta muy ligeramente para el acabado 3.

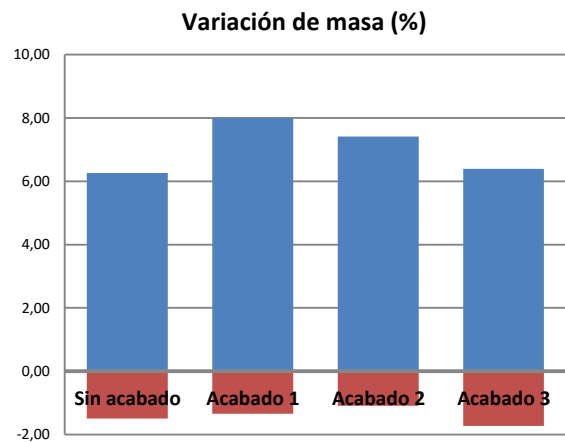
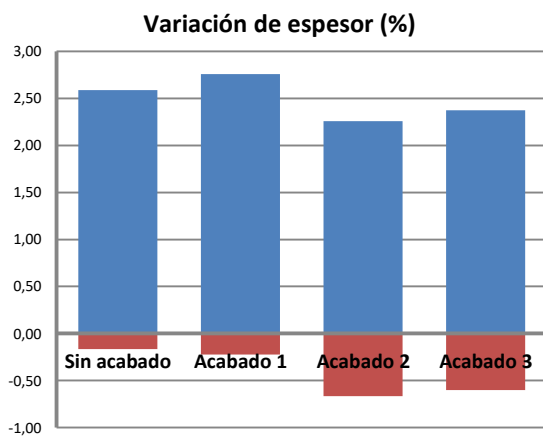
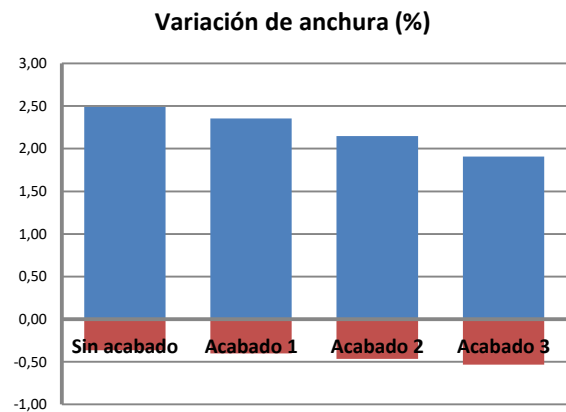
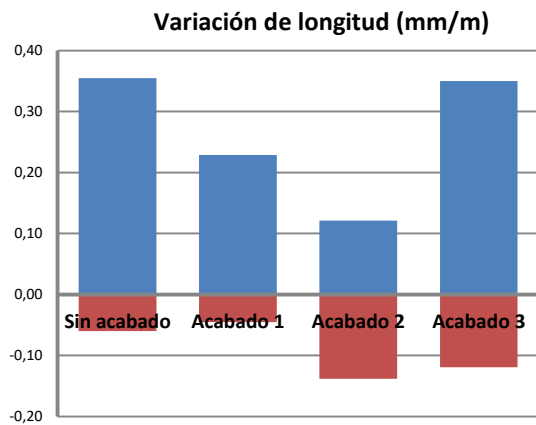
Contenido en humedad (%) acondicionado en alta humedad



Contenido en humedad (%) acondicionado en baja humedad

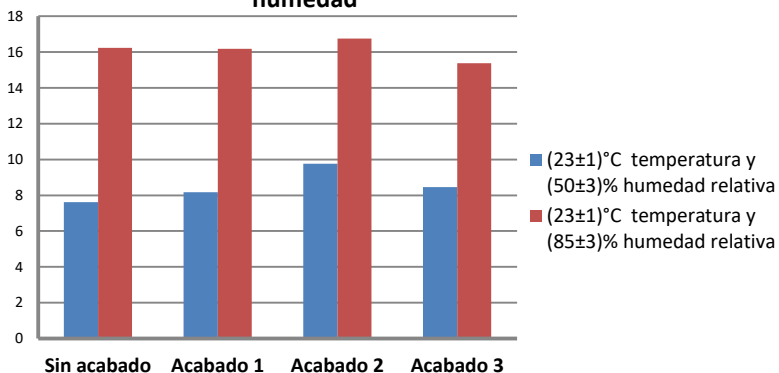


- ROBLE

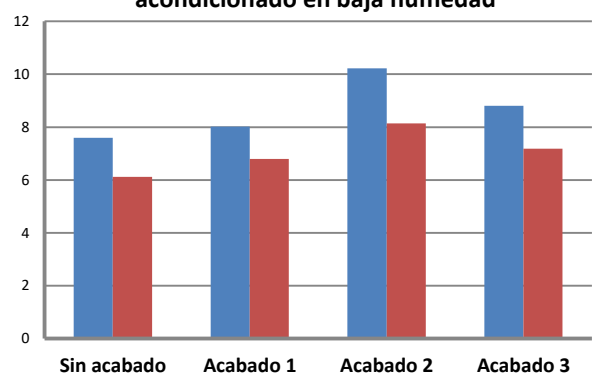


En comparación con el roble sin acabado, los acabados 1 y 2 disminuyen relevantemente la **hinchazón** de la madera. Sin embargo, la **variación de longitud** en baja humedad para los acabados 2 y 3 resulta también relevante, lo que indica que no disminuyen la contracción de la madera para baja humedad, sino que la aumentan. En cambio, el acabado 1 sí lo hace, pero de forma casi inapreciable. Comparando con el roble sin acabado, en las **variaciones de anchura** en alta humedad, se observa que los tres acabados disminuyen la hinchazón muy ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero de forma casi despreciable. Comparando con el roble sin acabado, en las **variaciones de espesor** en alta humedad, se observa que los acabados 2 y 3 disminuyen ligeramente la hinchazón, y que el acabado 1 la disminuye ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero el 1 de forma despreciable. Comparando con el roble sin acabado, en las **variaciones de masa** en alta humedad, se observa que los tres acabados aumentan ligeramente el incremento de masa. Para baja humedad, los acabados 1 y 2 reducen muy ligeramente la disminución de masa, sobre todo el acabado 2; el acabado 3 la aumenta, pero muy ligeramente.

Contenido en humedad (%) acondicionado en alta humedad



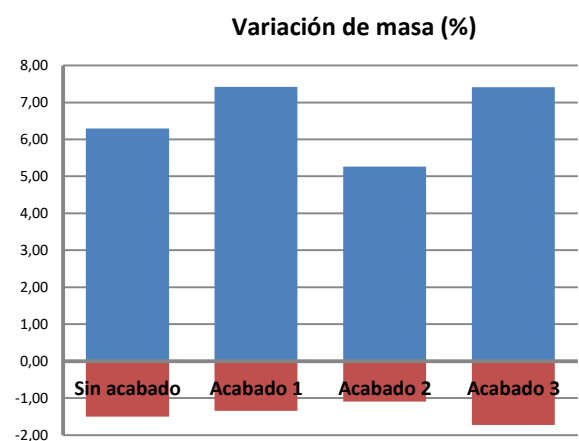
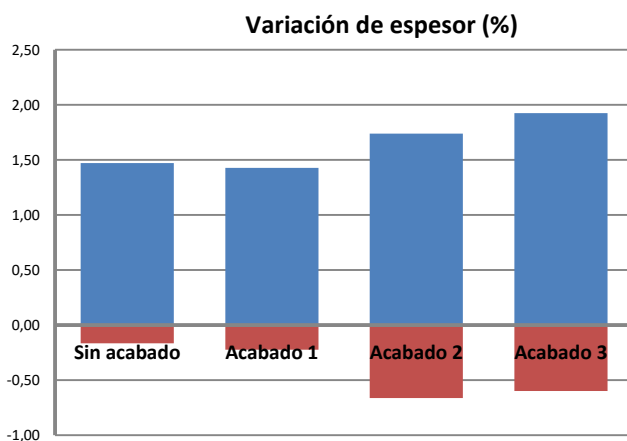
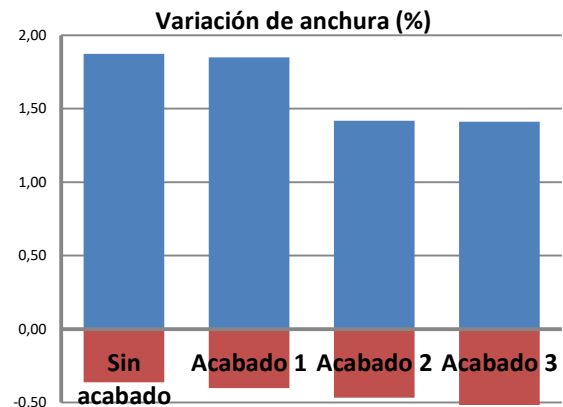
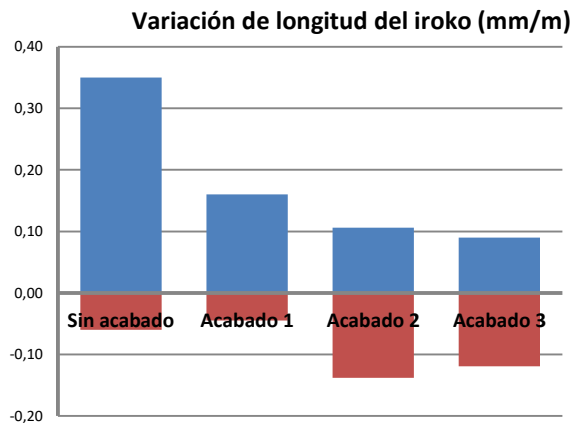
Contenido en humedad (%) acondicionado en baja humedad



“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

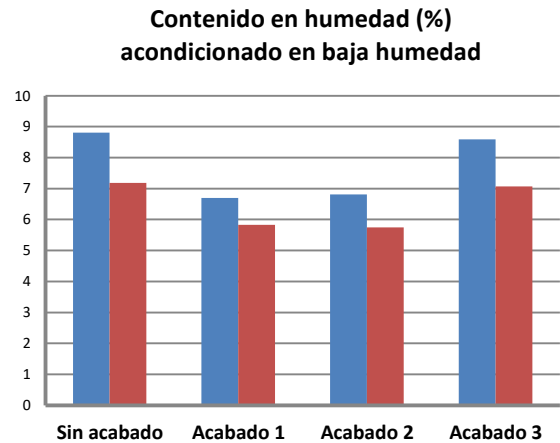
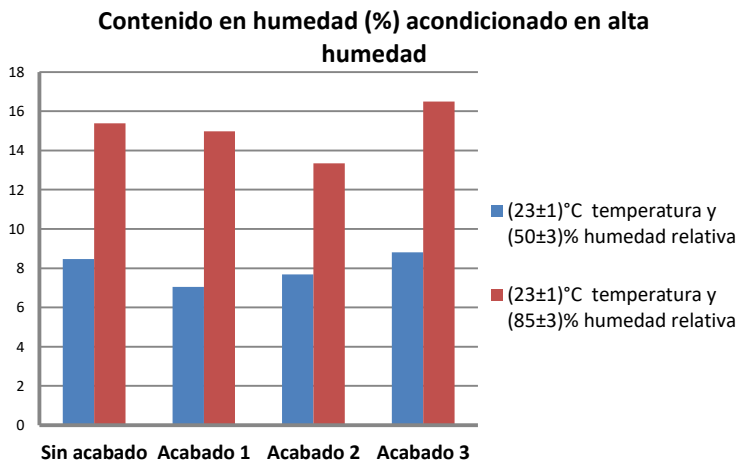
En el acondicionamiento en alta humedad, el contenido en humedad del roble disminuye ligeramente, en las segundas condiciones de acondicionamiento (rojo), para los acabados 1 y 3. Para los tres acabados, en las primeras condiciones de acondicionamiento (azul), aumenta el contenido en humedad del roble, si bien muy ligeramente en los acabados 1 y 2. En el acondicionamiento en baja humedad, el contenido en humedad del roble aumenta significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para los acabados 2 y 3.

- IROKO



En comparación con el iroko sin acabado, los tres acabados disminuyen la hinchazón de la madera, sobre todo el 2 y el 3. Sin embargo, para baja humedad, los acabados 2 y 3 aumentan la contracción de la madera de manera relevante. En cambio, el acabado 1 reduce la contracción, pero de manera casi despreciable. Comparando con el iroko sin acabado, en las **variaciones de anchura** en alta humedad, se observa que los tres acabados disminuyen la hinchazón, sobre todo el 2 y el 3. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero de forma casi despreciable. Comparando con el iroko sin acabado, en las **variaciones de espesor** en alta humedad, se observa que los acabados 2 y 3 aumentan ligeramente la hinchazón, y que el acabado 1 la disminuye muy ligeramente. Para baja humedad, los tres acabados aumentan la contracción de la madera, pero el 1 de forma casi despreciable. Comparando con el iroko sin acabado, en las **variaciones de masa** en alta humedad, se observa que los acabados 1 y 3 aumentan ligeramente el aumento de masa, mientras que el acabado 2 la reduce. Para baja humedad, los acabados 1 y 2 reducen ligeramente la disminución de masa, sobre todo el acabado 2; el acabado 3 la aumenta, pero muy ligeramente.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

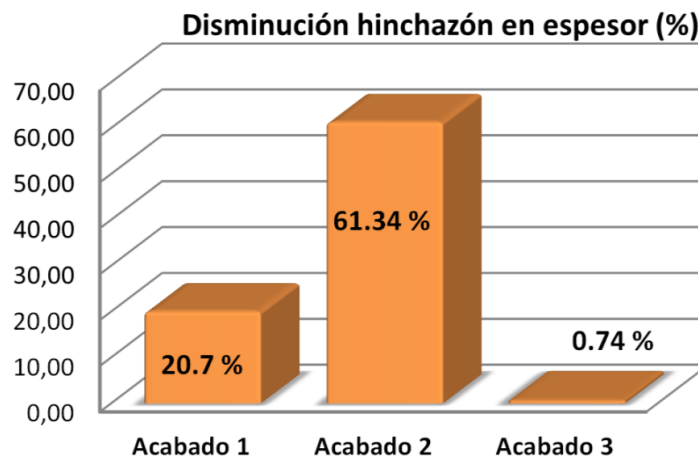


En el acondicionamiento en alta humedad, el contenido en humedad del iroko disminuye ligeramente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para los acabados 1 y 2. En ambas condiciones, aumenta el contenido en humedad para el acabado 3, pero muy ligeramente. En el acondicionamiento en baja humedad, el contenido en humedad del iroko disminuye significativamente, en las dos condiciones de acondicionamiento, para los acabados 1 y 2. Por el contrario, aumenta para el acabado 3, pero de forma casi despreciable.

Conclusiones para todas las especies: Teniendo en cuenta las condiciones mediterráneas (humedades media-altas), el acabado 2 resulta el más adecuado en cuanto a estabilidad dimensional.

- **Ensayo por inmersión (EN 13329):** Para analizar madera que se va a usar en suelo (revestimientos laminados). Vamos a preparar 2 probetas (150x50x10 mm) de cada tipo de madera con cada recubrimiento. Se sumergen parcialmente y se analizan cambios en las aristas.

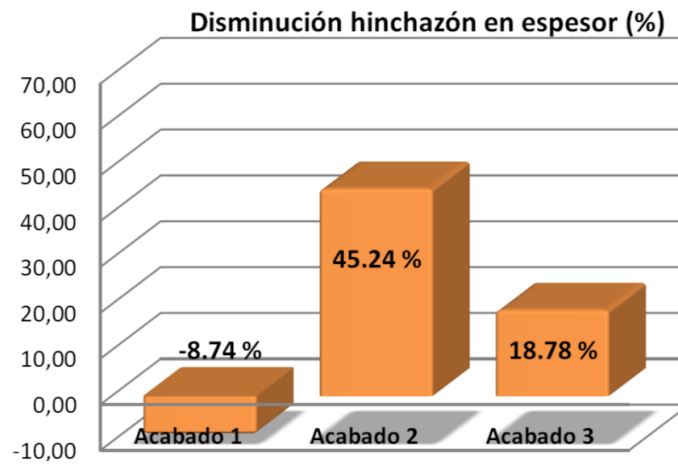
- **PINO**



Tanto el acabado 1 como el 2 suponen mejoras significativas en la reducción de la hinchazón en espesor del pino silvestre, sobre todo el acabado 2. El acabado 3 no da lugar a ninguna mejora significativa.

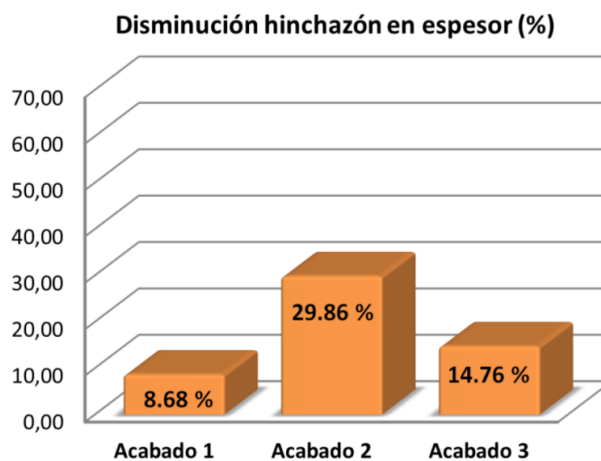
- **ABETO**

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos



Tanto el acabado 2 como el 3 suponen mejoras significativas en la reducción de la hinchazón en espesor del abeto rojo, sobre todo el acabado 2. El acabado 1 empeora la hinchazón; es decir, ésta aumenta con respecto al abeto sin acabado, en lugar de reducirla.

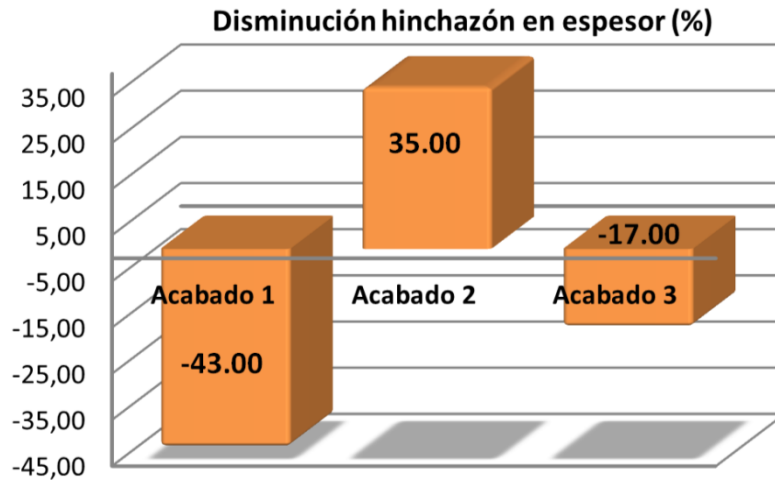
- **ROBLE**



Los tres acabados suponen mejoras significativas en la reducción de la hinchazón en espesor del roble, sobre todo el acabado 2.

- **IROKO**

Solamente el acabado 2 tiene una mejora significativa en la reducción de la hinchazón en espesor del iroko. De hecho, los acabados 1 y 3 empeoran la hinchazón: es decir, causan que aumente con respecto al iroko sin acabado, en lugar de disminuir.



Conclusiones para todas las muestras: Solo el acabado 2 produce una mejora significativa y consistente en la reducción de la hinchazón para todas las especies analizadas, con valor máximo en el caso del pino silvestre (61,34%) y mínimo en el caso del roble (29,86%). Es resaltable esta conclusión, pues afecta a especies que sin acabado (es decir, de forma natural) presentan hinchazones muy distintas, por su diversidad en cuanto a densidad y propiedades físico-mecánicas.

3.6. Determinación de la actividad antifúngica de las diferentes formulaciones

Por último, se analizó la resistencia frente a hongos basidiomicetos (*Coniophora puteana* y *Coriolus versicolor*) de todas las probetas tratadas se realiza mediante una adaptación de la norma UNE EN 113. Los criterios de adaptación de esta norma se basan en la disminución del período de incubación de las probetas de estudio, pasando de 16 semanas que especifica la norma a 8 semanas. Para ello, el estudio se realiza con probetas de menor tamaño acorde con el nuevo período de incubación. Además, los recipientes de cultivo pasan de ser de un volumen de unos 600 ml a placas Petri.



Figura 31. Probetas de las cuatro especies de madera tratadas con las referencias 1 y 2 tras el ensayo de resistencia frente a hongos.

En las siguientes tablas se indica el significado de las distintas abreviaciones empleadas en el estudio:

| MADERA | ABREVIATURA |
|---------------|-------------|
| Pino amarillo | a |
| Iroko | b |
| Abeto | c |
| Roble | d |

| TRATAMIENTO | ABREVIATURA |
|--------------|-------------|
| Referencia 1 | I |
| Referencia 2 | II |
| Referencia 3 | III |

| MUESTRAS | | |
|----------|-------|-------|
| a-I | b-I | c-I |
| a-II | b-II | c-II |
| a-III | b-III | c-III |

| HONGOS: | ABREVIATURA |
|----------------------------|-------------|
| <i>Coniophora puteana</i> | Cp |
| <i>Coriolus versicolor</i> | Cv |

En general, la pérdida de masa de las probetas ha mejorado con los tres tipos de tratamientos aplicados (la pérdida de masa es menor del 3% (m/m) de su masa seca inicial) aunque cabe añadir los siguientes puntos:

- En el caso del hongo *Coniophora puteana*, se observa como parece que los tratamientos II y III limitan su crecimiento y de este modo su ataque, ya que el porcentaje de pérdida de masa es menor para todas las especies de madera.
- El tratamiento I no parece mejorar tanto la durabilidad de la madera frente a este hongo, ya que las diferencias entre el comportamiento de las frondosas roble e iroko, frente a las coníferas, pino y abeto, parece deberse a la durabilidad natural que presentan.

Tabla 16. Pérdida media de masa (%) de las diferentes especies de madera, tratadas por inmersión con las diferentes referencias, frente al hongo *Coniophora puteana*.

| MEDIA % Pérdida masa | | | | | |
|----------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
| HONGO | TRATAMIENTO | PINO | ABETO | ROBLE | IROKO |
| CP | I | 3,4 | 3,6 | 0,8 | 0,7 |
| | II | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,4 |
| | III | 1,2 | 0 | 1,2 | 0,3 |

En el caso del hongo *Coriolus versicolor* los tratamientos II y III parecen mejorar la resistencia frente a este hongo, aunque se ve una tendencia a que la mejoría que se observa en la madera de iroko se debe a que se trata de una madera más durable.

Tabla 17. Pérdida media de masa (%) de las diferentes especies de madera, tratadas por inmersión con las diferentes referencias, frente al hongo *Coriolus versicolor*.

| MEDIA % Pérdida masa | | | | | |
|----------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
| HONGO | TRATAMIENTO | PINO | ABETO | ROBLE | IROKO |
| CV | I | - | - | 3,5 | 1,9 |
| | II | - | - | 2,2 | 1,6 |
| | III | - | - | 2,4 | 1,5 |

(-) Especies no estudiadas frente al hongo *Coriolus versicolor*

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

Tabla 18. Aspecto de las diferentes especies de madera, tratadas con cada referencia, durante el ensayo de resistencia frente a los hongos xilófagos *Coniophora puteana* y *Coriolus versicolor*.

| MADERA | | I | II | III |
|--------|---|---|----|-----|
| Cp | a | | | |
| | b | | | |
| | c | | | |
| | d | | | |
| Cv | b | | | |
| | d | | | |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

En cuanto al porcentaje de humedad de las probetas no se observa relación entre el tipo de tratamiento y especie de madera con el contenido en humedad. Podría ser debido a que el tratamiento no queda homogéneamente aplicado sobre las probetas.

Tabla 19. Contenido medio de humedad (%) de las diferentes especies de madera, tratadas por inmersión con las diferentes referencias, tras el ensayo con el hongo *Coniophora puteana*.

| MEDIA % Humedad probeta | | | | | |
|-------------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
| HONGO | TRATAMIENTO | PINO | ABETO | ROBLE | IROKO |
| CP | I | 97 | 32 | 56 | 64 |
| | II | 73 | 42 | 51 | 48 |
| | III | 74 | 51 | 78 | 77 |

Tabla 20. Contenido medio de humedad (%) de las diferentes especies de madera, tratadas por inmersión con las diferentes referencias, tras el ensayo con el hongo *Coriolus versicolor*.

| MEDIA % Humedad probeta | | | | | |
|-------------------------|-------------|------|-------|-------|-------|
| HONGO | TRATAMIENTO | PINO | ABETO | ROBLE | IROKO |
| CV | I | - | - | 85 | 97 |
| | II | - | - | 68 | 81 |
| | III | - | - | 84 | 83 |

(-) Especies no estudiadas frente al hongo *Coriolus versicolor*

A continuación, se muestra el control de virulencia de los hongos empleados en el estudio. El porcentaje de pérdida de masa del hongo *Coniophora puteana* sobre las probetas de pino silvestre no llegan al mínimo exigido por la norma UNE EN 113, que es de un 20%, aunque se aproxima. De esta forma, los resultados obtenidos en el presente estudio para este hongo no serían definitivos, los consideraríamos pues como estudios preliminares con valores aproximados.

Respecto a los valores obtenidos con el hongo *Coriolus versicolor*, sí se consideran definitivos dado que los valores de virulencia obtenidos sí cumplen con los requisitos exigidos por la norma, superando pues el valor del 20% de pérdida de masa.

Tabla 21. Valores de pérdida de masa medios, que muestran la virulencia de los hongos utilizados en los ensayos.

| Hongo | % Pérdida de masa |
|---------------------|-------------------|
| Cp (pino silvestre) | 16,03 |
| Cv (haya) | 34,41 |

CONCLUSIONES

- En general, la pérdida de masa de las probetas ha mejorado con los tres tipos de tratamientos aplicados, ya que la pérdida de masa es menor del 3% (m/m) de su masa seca inicial en todos los casos.
- De hecho en el caso del hongo *Coniophora puteana*, se observa como parece que los tratamientos II y III limitan su crecimiento.
- Sin embargo, el tratamiento I no parece mejorar tanto la durabilidad de la madera frente a *Coniophora puteana*, ya que las diferencias entre el comportamiento de las frondosas roble e iroko, frente a las coníferas, pino y abeto, parece deberse a la durabilidad natural que presentan.

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

- En el caso del hongo *Coriolus versicolor* los tratamientos II y III parecen mejorar la resistencia frente a este hongo, aunque la tendencia de mejora que se observa en la madera de iroko puede deberse a que se trata de una madera más durable.

Por último, se realizó una validación externa del comportamiento antifúngico de las diferentes formulaciones (Refs. 1, 2 y 3) sobre los diferentes sustratos en Tecnalia. El hongo xilófago seleccionado fue *Coniophora puteana*. De los resultados obtenidos en la validación externa se desprendieron las siguientes conclusiones:

- Roble e Iroko tienen una durabilidad natural superior a las probetas de Pino y Abeto, de ahí que los resultados de los testigos de roble e Iroko tengan menor pérdida de masa que las dos coníferas
- Todas las referencias han presentado, en general, valores buenos
- Aunque con poca diferencia, a priori se podría tomar el producto Ref.1 como el que mejores valores ha obtenido para todas las especies de madera ensayadas

3. Difusión (PT2)

Según lo establecido en el PT2, se han llevado a cabo diversas acciones en el proyecto **WALL4WOOD** para la difusión de los objetivos y resultados obtenidos, siempre incluyendo una referencia a los fondos que lo subvencionan.

Las acciones realizadas y las correspondientes evidencias se encuentran a continuación:

| Medio | Canal | Enlace – justificación gráfica |
|----------------|---------------------------|---|
| Boletines | BOLETIN 103 de 29/06/2020 | https://actualidad.aidimme.es/2020/06/29/estabilidad-dimensional-durabilidad-madera-prevencion-crecimiento-hongos-recubrimientos-hidrofobicos/ |
| | BOLETIN 104 de 16/07/2020 | https://actualidad.aidimme.es/2020/07/16/aidimme-nuevos-proyectos-lineas-id-actividad-no-economica-ivace/ |
| | BOLETIN 113 de 30/12/2020 | https://actualidad.aidimme.es/2020/12/30/especial-difusion-proyectos-2020/ |
| | BOLETIN 115 de 19/01/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/01/19/incofusta-valor-diferencial-soluciones-medida-creaciones-proyecto-excepcional-singularidad-madera/ |
| | BOLETIN 118 de 03/03/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/03/03/aidimme-participa-en-el-congreso-expocida-madera-2021/ |
| | BOLETIN 120 de 06/04/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/04/06/mejora-de-la-estabilidad-dimensional-la-durabilidad-de-la-madera-y-prevencion-del-crecimiento-de-hongos-mediante-recubrimientos-hidrofobicos/ |
| | BOLETIN 124 de 31/05/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/05/31/wall4wood-mejora-la-durabilidad-y-la-estabilidad-dimensional-de-la-madera-ademas-de-prevenir-la-aparicion-de-hongos/ |
| | BOLETIN 124 de 02/06/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/06/02/reuniones-para-la-presentacion-de-resultados-obtenidos-en-los-proyectos-desarrollados-por-aidimme-durante-2020-2021/ |
| | BOLETIN 130 de 08/09/2021 | https://actualidad.aidimme.es/2021/09/08/difusion-y-transferencia-resultados-proyectos-2021/ |
| Redes sociales | Facebook | http://www.facebook.com/611045612382583/posts/1714608152026318 |
| | Facebook | https://www.facebook.com/permalink.php?id=165204426849656&story_fbid=2982470778456326 |
| | Twitter | https://twitter.com/AIDIMME/status/1280460432705232897 |

“WALL4WOOD” – Mejora de la estabilidad dimensional, la durabilidad de la madera y prevención del crecimiento de hongos mediante recubrimientos hidrofóbicos

| | | |
|--------------------|-------------------------------|---|
| | Twitter | https://twitter.com/AIDIMME/status/1395368517655056389 |
| | LinkedIn | https://www.linkedin.com/feed/update/urn:li:activity:6686226685534236672 |
| AIDIMME | Web ficha proyecto WALL4WOOD: | https://www.aidimme.es/serviciosOnline/difusion_proyectos/de_talles.asp?id=28814 |
| | Fichas de evaluación | https://www.aidimme.es/pre-acta-proyectos-aidimme.asp?proyecto=22000060 |
| Ferias y Congresos | Congreso EXPOCIDA MADERA 2021 | https://expocidamadera.com/es/ponentes |
| Boletines externos | Construible | https://www.construible.es/2020/06/04/proyecto-wall4wood-mejorara-la-proteccion-estabilidad-madera |

INSTALACIONES DE AIDIMME

En el hall principal de las instalaciones de AIDIMME de Benjamín Franklin, están expuestos los paneles de difusión de todos los proyectos en los que estamos trabajando en este momento. De esta forma, no solo el personal de AIDIMME sino todas las visitas que acceden a nuestras instalaciones tienen acceso a la información completa de los proyectos.