

# Efectos de las Radiaciones Ultravioleta en las Maderas\*

Por esta razón, el efecto Russell pone en evidencia que la luz induce a la formación de productos volátiles, procedentes de la madera, a temperatura ambiente. Russell atribuye el efecto al peróxido de hidrógeno, pero no realizó pruebas que lo confirmaran.

Recientemente, Nambiyar comprobó que en una atmósfera con ausencia de peróxido de hidrógeno, al pasar aire a través de serrín, este aire velaba la película fotográfica. Examinando las materias volátiles condensadas en una cámara de aire frío, observó la presencia de acetona y formaldehído. Experimentos posteriores probaron que el formaldehído producía el velado en la película fotográfica.

Esto le sugirió que el efecto Russell se puede explicar por fotodegradación y posible fotooxidación de la madera.

Un estudio del efecto de la luz ultravioleta en la madera lo ha realizado Forman, con madera de abeto: la redujo a partículas tan finas como la harina y la dispuso en forma de lámina sometiéndola en la cámara de envejecimiento artificial durante 85 horas por cada cara.

Medidas posteriores dieron como resultado que el contenido de lignina decreció de un 27,5 al 21,1 por 100. El metoxilo contenido en la muestra decreció de 4,97 a 3,04 por 100. La irradiación (principalmente de 2537A) a que se sometió dicha muestra de madera, en una lámpara de arco de mercurio de baja presión durante 710 horas, reduce el contenido de lignina de 27,01 a 22,46 por 100 y reduce el metoxilo contenido en la lignina del 16,16 al 14,88 por 100. El metoxilo contenido en una madera destilada, de 5,03 por 100 al 4,52 por 100. La irradiación de la lignina nativa de Bram's, durante 216 horas, reduce el contenido de metoxilo del 14,81 al 14,20 por 100.

Forman sugirió que la irradiación alteraba los grupos metoxilos y descomponía los productos volátiles.

Browne, del Forest Products Laboratory, investigó también los cambios químicos en la madera durante la irradiación, exponiendo muestras de Pino ponderosa en una cámara de envejecimiento de luz de Arco de Carbón. Después de 11 días de exposición, la lignina se redujo a un 77 por 100 de la cantidad

El efecto de la luz por sí misma, en la madera, aún no está bien definido.

Los factores que influyen en la degradación de la madera en su conjunto son:

- a) Radiaciones ultravioleta (su longitud de onda).
- b) Oxígeno.
- c) Humedad.
- d) Temperatura.
- e) Especie de madera.

## Cambios químicos de la madera, durante la irradiación

Indicaciones sobre el efecto de la luz en la madera existen en varias publicaciones que se refieren al «efecto Russell».

El efecto Russell se puede definir como la acción de la madera sobre una película fotográfica en la oscuridad total; de aquí resulta una imagen cuando la película se revela.

Gran número de ensayos realizados por Russell dieron como conclusión que este efecto era causado por el vapor emitido por la madera, observando también que si se exponían las maderas a la luz del sol, crecía la magnitud del efecto en la película fotográfica.

Por Francisco Javier JIMENEZ PERIS

Perito de Montes del Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias

## INTRODUCCION

Ya en diversos países del mundo se ha estudiado la degradación fotoquímica de la madera, o mejor dicho, los efectos producidos en ella por la acción de la luz.

En los estudios realizados en el extranjero se ha determinado la pérdida de productos volátiles y la destrucción visible de las sustancias que había en la superficie de la madera.

Para la determinación cuantitativa de la degradación de los productos se utiliza un método apropiado para el estudio de las variables en los procesos de análisis.

La foto-oxidación es una parte importante en los procesos de degradación en presencia de oxígeno, aunque la disociación de la madera también ocurre en una atmósfera inerte y en vacío.

La degradación durante la exposición al exterior o en cámaras de envejecimiento artificial es el resultado de la acción combinada de varios factores.

(\* El presente artículo es un resumen de la Bibliografía consultada, la cual se detalla al final de él.

original. Un aumento de temperatura hasta 11°C durante 11 días más, sin irradiación no reduce sensiblemente el contenido de lignina.

En la celulosa, sin embargo, un efecto posterior a la irradiación ha sido notado, indicando, por tanto, que su comportamiento es distinto de la madera.

Debido a problemas de electricidad estática, Browne ha empleado partículas de madera de mayor tamaño, pero no se observaron cambios significativos en el contenido de lignina.

Sandunan y Schlambon sometieron a irradiación madera con luz de una lámpara de mercurio de alta presión y observaron como la lignina sufría una degradación.

En extracto de alcohol el papel cromatográfico indicaba la presencia de syringaldehído y vainillina en 10 especies de madera. El amarillamiento observado es máximo entre 305 y 335 milimicras de longitud de onda. No se detectó azúcar monómero.

## Cambios químicos de la madera durante el envejecimiento

Wiesner examinó madera envejecida y halló que las sustancias intercelulares habían desaparecido de una forma mecánica, debido a los repetidos cambios de húmedo a seco y viceversa y que la composición química había sido alterada.

Obtuvo como consecuencia que la parte agrisada era celulosa pura o casi pura. Después examinó al microscopio la madera envejecida, descubriendo que la materia intercelular se había perdido en las células y vasos.

También observó cambios estructurales en el sentido de rajaduras orientadas en espiral en las paredes de las células y en el cambio de forma o volumen de los huecos intercelulares, y la madera envejecida aumentaba su higroscopicidad en la misma medida que el contenido en cenizas mientras que la densidad decrecía.

En la tabla núm. 1 se observan los datos de análisis de madera de Pino blanco después de 20 días de exposición (pág. 4).

Similares resultados fueron obtenidos

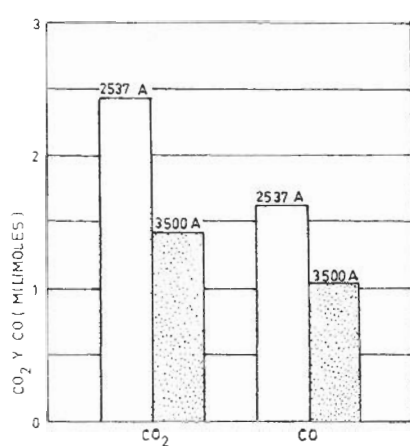


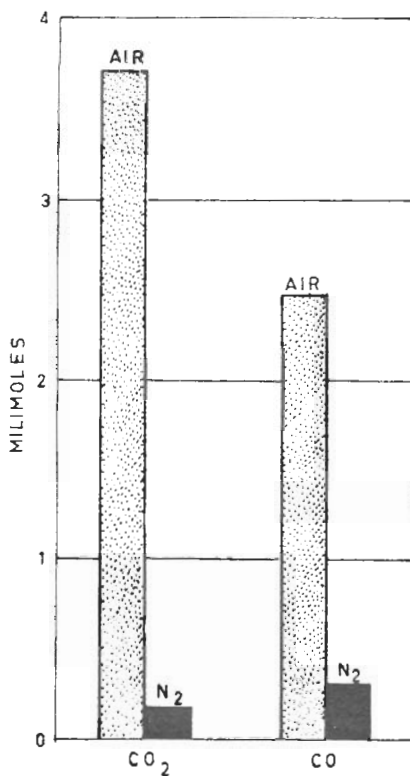
FIG. 1

con varias especies de maderas sometidas a una prueba de envejecimiento de 30 días (tabla núm. 2, en la pág. 4).

Los datos de esa tabla están expresados en tantos por ciento.

Exposiciones a las radiaciones ultravioletas de chapa de 0,25 mm. de espesor, durante 250 horas, en la cámara climática, producen cambios químicos apreciables en la madera. Así, aunque sólo fue expuesta por un solo lado,

FIG. 2



la solubilidad en agua aumentó en un 1,46 por 100 y el contenido de lignina decreció en un 0,72 por 100.

La penetración de la luz dentro de la madera fue estudiada por Browne y Simonson.

La luz infrarroja penetra más que la luz visible (380-760 mμ), mientras que la luz ultravioleta apenas es apreciable su penetración.

## Cambio de color en la madera

Es un proceso fotoquímico debido fundamentalmente a la presencia de oxígeno. Schramm estudió la exposición a la intemperie de maderas y atribuyó el color gris a la presencia de sales de hierro. Análisis mostraron estas sales en la capa gris, pero no en las restantes. Estas sales son sulfatos que producen color artificial.

Respecto a la acción de la luz, se nota el máximo efecto en los 330 mμ de longitud de onda, mientras que el mínimo es a las 310 mμ de l.

## Degradación de la madera, según la fuente de luz

En el cuadro núm. 3 (pág. 5) se observan resultados obtenidos del efecto de la exposición durante 10 horas en una cámara de envejecimiento artificial cuya fuente de luz es un Arco de carbón, y en el cuadro número 4 se observan resultados obtenidos de la exposición a la luz del sol, durante 72 horas, con efectos parecidos.

## Factores que influyen en la degradación de la madera

### 1.º Longitud de onda de la fuente de luz.

Los efectos de la luz en los materiales orgánicos son distintos según sea la longitud de onda y la característica de absorción del material sometido a irradiación.

Se necesita que la luz absorbida y que la energía sea suficientemente alta como para que ocurran cambios químicos en el material.

Si observamos el cuadro núm. 5 veremos la diferencia de efectos producidos

# RADIACIONES

TABLA NUM. 1

Material	Extraído por:		Lignina %	Holocelulosa %	Celulosa Cross y Bevan %	Cenizas %
	Alcohol benceno %	Agua caliente %				
Raspaduras superficie gris ...	3,6	15,9	14,6	58,4	55,5	6,1
Raspaduras de la superficie gris y marrón ...	5,9	6,2	18,9	62,2	59,5	—
Capa inferior a la marrón ...	5,1	—	24,7	63,0	58,5	0,2
Porcion central no alterada ...	5,4	4,9	27,8	62,7	55,0	0,2

TABLA NUM. 2

ANALISIS DE NUEVE MADERAS ENVEJECIDAS

Tipo de madera y componente		Muestras extraídas			Muestras no extraídas los productos volátiles		
Especie	Componente	Capa interior	Capa marrón	Capa gris	Capa interior	Capa marrón	Capa gris
Cedro rojo .	Celulosa	48,0	47,6	44,0	54,4	47,3	43,8
	Lignina	41,9	28,0	7,0	33,0	26,8	9,5
Sabina . . . .	Celulosa	48,4	42,5	30,6	45,3	36,6	28,3
	Lignina	53,2	35,4	10,9	41,0	32,6	16,4
Ciprés . . . .	Celulosa	50,5	53,8	53,4	51,8	50,0	50,5
	Lignina	41,8	31,1	2,9	35,1	26,1	4,6
Pino Douglas	Celulosa	50,1	45,6	47,1	49,3	49,8	52,7
	Lignina	36,1	30,4	6,9	33,7	28,7	5,6
Pino ponderosa . .	Celulosa	50,7	51,6	48,7	53,8	58,4	44,2
	Lignina	50,0	21,1	3,7	27,7	21,4	6,0
Pino del Sur	Celulosa	50,5	52,2	51,0	52,2	51,1	49,1
	Lignina	50,0	21,1	3,7	30,5	20,0	7,4
Pino blanco .	Celulosa	57,6	57,0	44,4	40,4	58,1	43,6
	Lignina	33,3	24,7	12,9	29,1	24,0	10,9
Chopo amarillo . . .	Celulosa	50,6	59,0	61,7	49,5	63,7	64,2
	Lignina	27,4	14,6	1,5	22,3	16,2	1,5
Abedul . . . .	Celulosa	54,5	57,2	60,0	46,9	56,4	70,3
	Lignina	27,8	21,0	6,4	20,5	16,8	3,7

CUADRO NUM. 5

Atmósfera y fuente de luz		Total de milimoles, después de 168 horas					pH (1)	
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH		H <sub>2</sub> O
Aire	2.537 A	3,69	2,46	0,53	0,08	6,88	6,88	3,47
	3.500 A	1,41	1,03	Nada	0,05	4,22	4,22	3,17
Nitrógeno	2.537 A	0,18	0,31	0,01	Indicios	Nada	Indicios	4,22
	3.500 A	Nada	Nada	Nada	Indicios	Nada	Indicios	4,19

(1) El pH de la madera no irradiada es de 3,78.

CUADRO NUM. 7

Temperatura °C	Atmósfera	Total de milimoles después de 168 horas					pH	Concentración relativa de carbonilo
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH		
55	Aire	3,69	2,46	0,53	0,08	0,13	3,47	1,15
90	Aire	2,77	1,91	0,32	0,32	Trazas	3,28	1,12
55	Nitrógeno	0,18	0,31	0,01	Trazas	Nada	4,22	0,79
90	Nitrógeno	0,13	0,32	0,93	Trazas	Nada	3,78	0,67
Madera no expuesta	—	—	—	—	—	—	4,34	0,79

por dos fuentes de luz ultravioleta de distinta longitud de onda y en dos atmósferas diferentes.

En la figura núm. 1 se observa la diferente cantidad de CO<sub>2</sub> y CO formado, según que la longitud de onda de la irradiación de igual intensidad haya sido de 2.537 A o 3.500 A.

## 2.º Tipo de Atmósfera.

Del cuadro núm. 5, así como del número 6 y de las figuras núms. 2 y 3, se desprende la influencia tan enorme en la fotodegradación de la madera, del contenido en gases de la atmósfera que le rodea y, sobre todo, de la presencia de oxígeno o no.

En este cuadro núm. 6 se recogen los resultados de los productos de degradación de chapa de pino sometida a una irradiación de luz ultravioleta de 2.537 A de longitud de onda.

## 3.º Efecto de la temperatura.

La temperatura representa un papel aún no muy bien estudiado, pero de ensayos realizados con madera de chopo sometida a una irradiación de 2.537 A de longitud de onda y a dos temperaturas distintas se ha observado los resultados del cuadro núm. 7 y figura número 4.

El ligero efecto térmico negativo que se ha observado puede sólo indicar la existencia de secciones químicas competitivas, una de las cuales no da como resultado la formación de productos volátiles.

Puede ser que la alta temperatura favorezca la reacción que no produce productos volátiles y, por tanto, decrece la formación de dichos productos.

## 4.º Efecto de la humedad.

Un alto contenido de humedad puede facilitar las reacciones de hidrólisis o favorecer las reacciones procedentes de mecanismos iónicos. Aún en la actualidad el efecto de la humedad en la fotodegradación de la madera está siendo investigado.

En el cuadro núm. 8 se comparan los resultados obtenidos de someter una madera de Pino, bajo una radiación de 3.650 A de  $\lambda$ , durante 168 horas, a dos humedades ambientes distintas.

Gran número de productos volátiles son obtenidos con humedades altas.

Esto sugirió que las reacciones favorecidas por la presencia de humedad

CUADRO NUM. 3

Concepto	No expuesta %	Expuesta %	Diferencia %
Celulosa Cross y Bevam ... ..	59,70	52,70	— 7,00
Pentosanas ... ..	12,40	10,70	— 1,70
Lignina ... ..	27,30	23,80	— 3,50
Metoxilo en la lignina ... ..	15,67	13,10	— 2,57
Solubilidad en Alcohol-benceno ...	0,60	4,10	+ 3,50
Solubilidad en solución al 1 % de NaOH ... ..	12,40	38,40	+ 26,00
Solubilidad en éter de petróleo ...	0,32	0,12	— 0,20

CUADRO NUM. 4

Concepto	No expuesta %	Expuesta %	Diferencia %
Celulosa Cross y Bevam ... ..	80,9	81,7	+ 0,8
Pentosanas ... ..	0,5	1,0	+ 0,5
Lignina ... ..	9,9	5,6	— 4,3
Metoxilo en la lignina ... ..	14,1	8,6	— 4,5
Solubilidad en estanos-benceno ...	1,9	4,7	+ 2,8
Solubilidad en solución al 1 % de NaOH ... ..	19,5	39,3	+ 19,8
Acido urónico ... ..	0,5	1,0	+ 0,5

Se observan efectos parecidos.

CUADRO NUM. 6

Atmósfera	Total de milimoles desprendidos después de 168 horas		
	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub> /CO
100 % oxígeno ... ..	8,76	4,90	1,8
Aire (con 20 % de O <sub>2</sub> ) ... ..	6,12	3,41	1,8
Nitrógeno (0 % de O <sub>2</sub> ) ... ..	1,07	1,04	1,03

CUADRO NUM. 8

Humedad	Total de milimoles después de 168 horas			
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Humedad relativa 90 % ... ..	1,64	0,7	0,2	0,30
Aire seco ... ..	1,15	0,87	0,05	0,18

CUADRO NUM. 9

Madera de	Total de milimoles				pH antes	pH después
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH		
Ramas ... ..	5,9	1,9	0,85	0,24	4,17	1,40
Albura ... ..	3,9	1,6	0,60	0,30	4,23	3,48

implicaban principalmente reacciones de degradación por descomposición de los productos volátiles.

## 5.º La madera (especie).

La madera es una variable importan-

te, pues es uno de los materiales más inestables, heterogéneos y anisótropos.

Cada especie es diferente en composición a otras, y la relación entre sus componentes también es muy distinta (celulosa, lignina, extractivos).

La madera de las ramas, dentro de un mismo árbol, es distinta de la del tronco, así como la madera de verano de la de invierno, el duramen de la albura, etc., y por consiguiente todas las características fisicomecánicas (comprensión, flexión estática y dinámica, elasticidad, etc.).

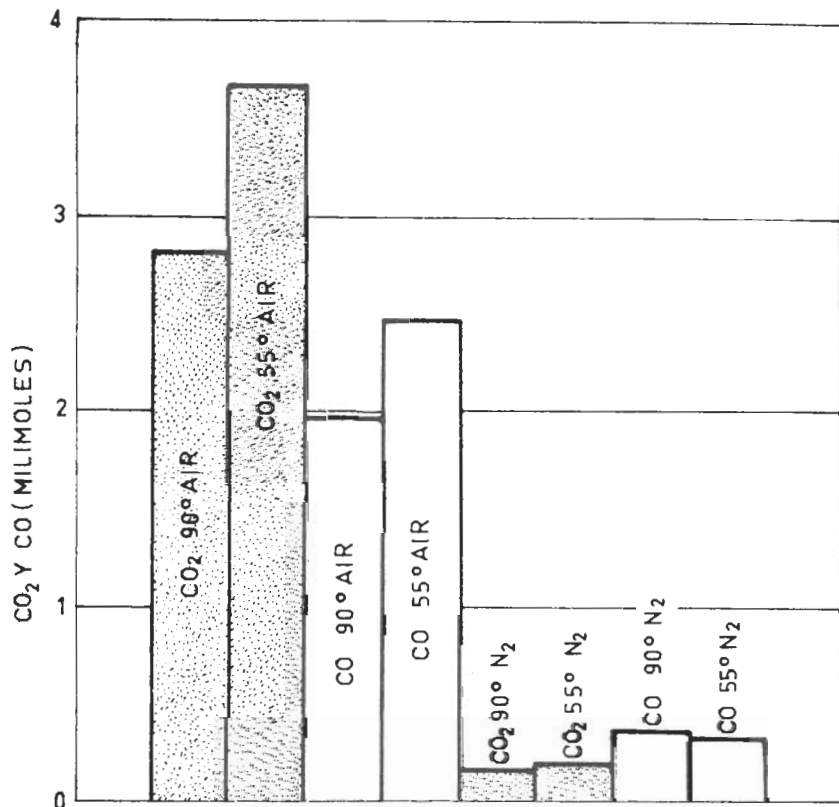
Observemos en los cuadros núms. 9 y 10 algunas de las diferencias apuntadas más arriba.

El cuadro núm. 9 expresa los resultados de la degradación de productos volátiles de la madera de las zonas del árbol de un Pino sometido a radiación de 2.537 Å de longitud de onda en atmósfera de aire durante 168 horas.

En el cuadro núm. 10, las variables son las especies de madera:

Especie	Total milimoles		
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Pino . . . . .	6,72	3,41	1,68
Chopo . . . . .	9,46	5,72	1,00

FIG. 4



Sometidas las mismas especies a una radiación de otra longitud de onda (3.650 Å), se obtienen resultados diferentes. Véase el cuadro núm. 11.

Especie	Total milimoles		
	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Pino . . . . .	1,15	0,87	0,05
Chopo . . . . .	1,41	1,03	—

Lo que demuestra la infinidad de variables que influyen en la fotodegradación de la madera.

## CONCLUSIONES

Todo lo explicado anteriormente podemos resumirlo en los siguientes puntos:

1.º La madera se degrada por la luz ultravioleta. Un simple examen de los productos que han sufrido degradación nos muestra que son los siguientes:

- Monóxido de carbono.
- Dióxido de carbono.

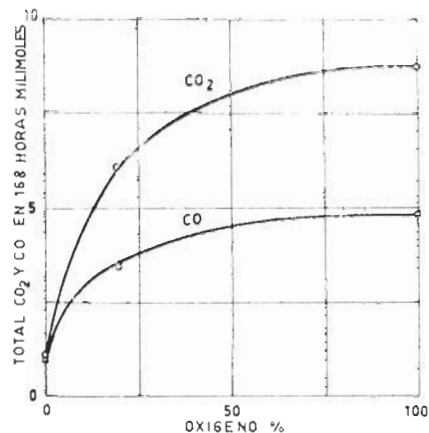


FIG. 3

- Hidrógeno.
- Agua.
- Metanol.
- Formaldehído.
- Ácidos orgánicos.
- Vainillina.
- Syringaldehído.

2.º De resultados de la irradiación, la madera residual está químicamente alterada. El contenido en metoxilo y lignina se reduce, la concentración de carbonilo y la acidez aumentan, aumentando igualmente los solubles en etanol y, sobre todo, en bases diluidas.

Se aprecia una destrucción sustancial de la madera en la superficie que se hace visible al microscopio (Figura número 5).

3.º La irradiación de la madera produce radicales libres, causados por la porción de luz comprendida en el espectro visible.

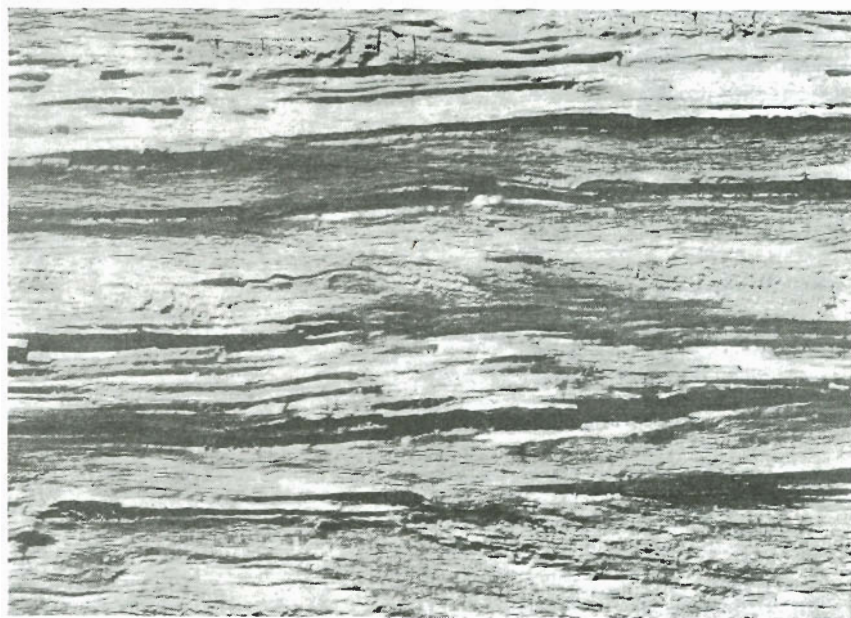
4.º En presencia de oxígeno, la fotooxidación de la madera es el proceso dominante en el medio ambiente, así como en la proximidad de la región ultravioleta.

5.º En una atmósfera inerte o en vacío, los productos volátiles también son producidos por medio de luz ultravioleta, pero en un grado menor. En las proximidades de la región ultravioleta no hay degradación de productos volátiles.

6.º Un efecto de pos-irradiación existe en la madera, mostrado por un decrecimiento en la concentración de radicales libres en presencia de oxígeno y por la formación de degradación de productos volátiles durante el almacenamiento, en presencia de oxígeno y

en atmósfera inerte, después de la irradiación.

7.º Temperaturas elevadas no alteran el grado del proceso de degradación. Alta humedad parece que acelera la degradación ligeramente. Con el aumento del tiempo de irradiación se observa el aumento en la formación de productos volátiles por degradación de la madera. Véanse cuadro núm. 12 y figura núm. 6.



CUADRO NUM. 12

Productos volátiles de una madera de Pino tratada con urea y sometida a una irradiación de 2.537 A.

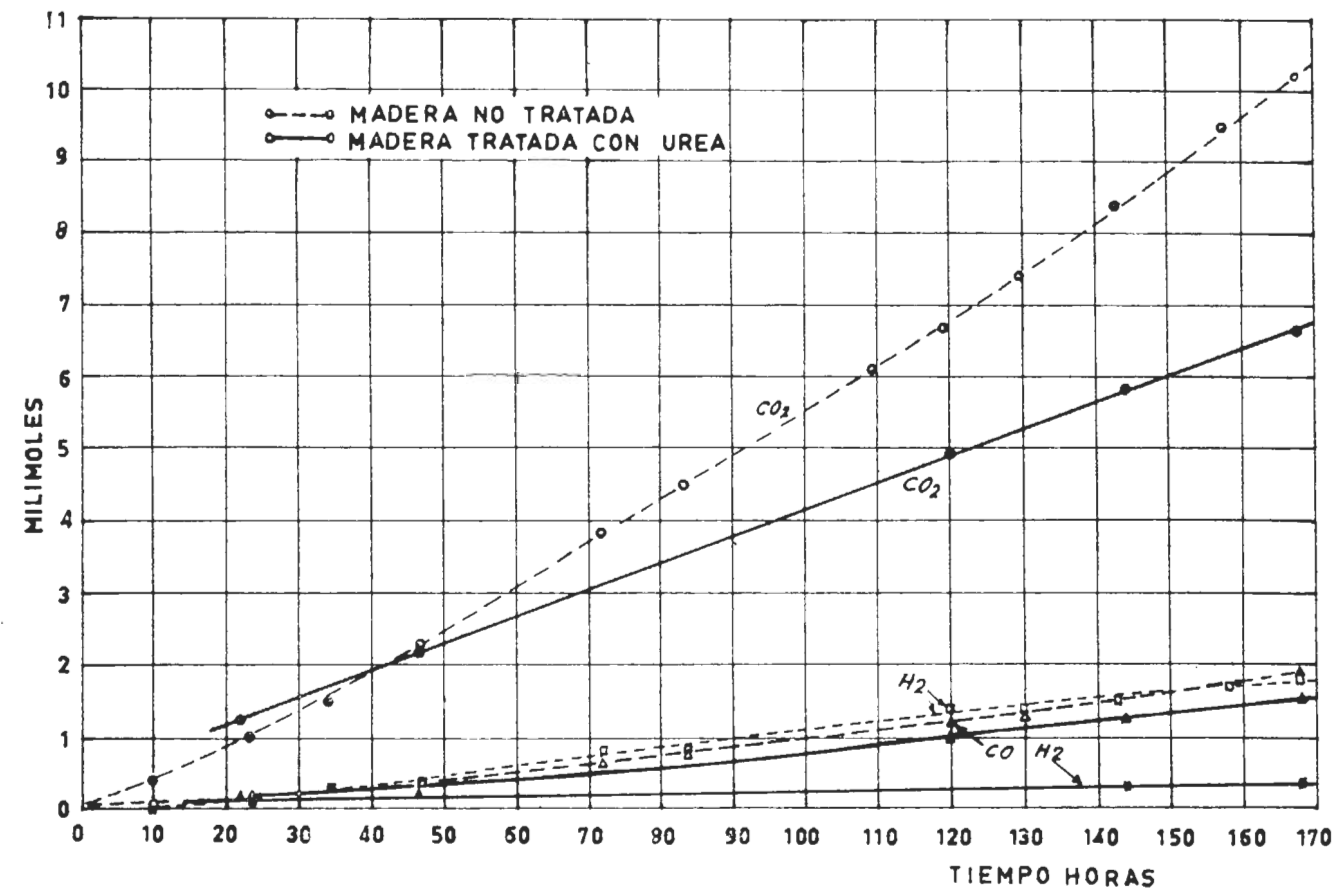
Tiempo en horas	Milimoles		
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO
0	—	—	—
22	1,24	0,15	0,19
46,5	2,16	0,18	0,27
120	4,91	0,28	0,96
144	5,82	0,31	1,25
168	6,69	0,34	1,52

8.º Con la especie varía el grado de degradación. Los extractivos (alcohol-benceno, agua caliente, etc.) de la madera también influyen en el proceso.

FIG. 5

9.º La cantidad de productos volátiles desprendidos de la madera durante

FIG. 6



la irradiación es ligeramente inferior en atmósfera inerte y ligeramente superior en atmósferas de aire que la cantidad de productos volátiles desprendidos de la celulosa.

10.º La fotodegradación puede esquematizarse como expresa el cuadro incluido al pie de esta página.

### BIBLIOGRAFIA

(2) **Bhattacharjee, H.; Dutt, A., and Macmillan, W.**  
1963. *Effect of reaction of urea with jute on the photochemical degradation of the fibre.* *Nature* 200: 882-883.

(3) **Browne, F. L., and Simonson, H. C.**  
1957. *The penetration of light into wood.* *Forest Prod. J.* 7: 308-314.

(4) **Browning, B. L.**  
1963. *The chemistry of wood.* *Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, 689 páginas, illus.*

(6) **Egerton, G. S.; Attle, E., and Rathor, M. A.**  
1962. *Photochemistry of cellulose in the far ultraviolet.* *Nature* 194: 968-969.

(11) **Flynn, J. H.; Wilson, W. K., and Morrow, W. L.**  
1958. *Degradation of cellulose in a vacuum with ultraviolet light.* *J. Nat. Bur. Stand.* 60 (3): 229-233.

(12) **Forman, L. V.**  
1940. *Action of ultraviolet light on lignin.* *Pap. Trade J.* 111 (21): 34-40.

# Industrial de la Madera y Corcho:



trabaja para usted poniendo la investigación técnica al servicio de su industria

(17) **Kleinert, T. N.**  
1964. *Free radical reactions in UV irradiation of cellulose.* *Holz-forschung* 18: 24-28.

(18) **Launer, H. F., and Wilson, W. K.**  
1949. *The photochemistry of cellulose. Effects of water vapor and oxygen in the far and near ultraviolet regions.* *J. Amer. Chem. Soc.* 71: 958-962.

(19) **Lewis, H. F.; Reineck, E. A., and Fronmuller, D.**  
1945. *The «fading» of ground-wood by light.* *Pap. Trade J.* 121 (8): 44-48.

(20) ———, and Fronmuller, D.  
1945. *The «fading» of ground-wood by light, III. The changes taking place in the nature of the compounds present in ground-wood as the result of fading.* *Pap. Trade J.* 121 (14): 25-28.

(21) **Miniutti, V. P.**  
1965. *Microscale changes in cell structure of softwood surfaces du-*

ring weathering. *Offic. Dig., J. Paint Technol. Eng.* 37: 692-697.

(22) **Nambiyar, V. P. N.**  
1960. *Investigations on the Russell effect in woods.* *Forest Prod. J.* 10: 48-50.

(23) **Nolam, P.; Van den Akker, J. A., and Wink, W. A.**  
1945. *The «fading» of ground-wood by light: II. The physical mechanism of fading.* *Pap. Trade J.* 121 (11): 33-37.

(30) ———, and Schlumbom, F.  
1962. *On the effect of filtered ultraviolet light on wood. Part II: Kind and magnitude of color difference on wood surfaces.* *Holz als Roh- und Werkstoff* 20: 285-291.

(31) **Schlumbom, F.**  
1963. *Light damage to wood surfaces and protection from it.* *Holz Zentralbl.* 89, No. 110. *Mod. Holzverarbeitung* No. 25: 153-156.

(32) **Schramm, W. H.**  
1906. *The graying of woods.* *Jahresber. Ver. Angew. Bot.* 1906: 140-153.

(33) **Schramm, W. H.**  
1906. *The yellowing of woods.* *Jahresber. Ver. Angew. Bot.* 1905: 116-139.

(34) **Stillings, R., and Van Nostrand, R.**  
1944. *The action of ultraviolet light upon cellulose, I. Irradiation effects, II. Post-irradiation effects.* *J. Amer. Chem. Soc.* 66: 753-760.

(38) **Zapolskii, O. B.**  
1964. *Effect of ultraviolet radiation on cellulose.* *Dokl. Akad. Nauk. Belorussk. SSR* 8 (4): 234-236.

### ESQUEMA DE LA FOTODEGRADACION

