



Universidad del Bío-Bío  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería en Maderas  
Escuela Ingeniería Civil Química



**Índice de cristalinidad de la celulosa en madera sometida a tensión:  
Comparación de diferentes métodos de medición usando DRX y  
análisis del comportamiento de los ordenamientos atómicos o fases  
de la celulosa.**

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos para  
obtener el título de Ingeniero Civil Químico

**Camila Andrea Barria Contreras**

Profesor Tutor: Williams Gacitúa Ph D.

Profesor Co-Tutor: Héctor Pesenti Ph D.

Concepción, 28 de septiembre de 2022

## RESUMEN

En la presente investigación se comparó diferentes métodos de determinación de índice de cristalinidad (IC) de la celulosa en madera sometida a tensión paralela a la fibra, con probetas de pino radiata. Esto se logró determinando las propiedades mecánicas de probetas de pino radiata, evaluando los cambios en los parámetros cristalográficos in situ de madera de pino radiata tensionada paralela a la fibra y comparando los métodos de determinación del IC mediante el método de Segal, Método de área bajo la curva sustrayendo celulosa amorfa de acuerdo al método de Ruland y Newman y el método de refinamiento de Rietveld. Además de identificar cambios en las dimensiones de las celdas unitarias de cada celulosa cristalina estudiada, (celulosa alfa y beta)

Se comenzó a realizar la investigación en la Universidad del Bío Bío, específicamente en el Centro Biomateriales y Nanotecnología (CBN), donde se utilizó el dispositivo de microtensión de marca Deben MICROTTEST 200N Tensile Stage, para realizar ensayos de tracción con probetas de 5 mm de ancho, 26 mm de largo y 0.5 mm de espesor, para lograr determinar las propiedades mecánicas de las probetas de pino radiata, donde se encontró que la fuerza máxima del límite proporcional fue de 20N en promedio- Además se definió un diseño experimental basado en un factorial  $2^{2^2}$ , en donde los dos factores y dos niveles fueron humedad (5.75% y 53.80% )y la fuerza con la que se realizó la tracción paralela a la fibra, donde se usó  $\frac{3}{4}$  y  $\frac{1}{2}$  de la fuerza máxima en el límite proporcional, es decir 15N y 5N, respectivamente. Cabe destacar que se realizaron 4 réplicas por cada tratamiento.

En la Universidad Católica de Temuco, específicamente en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos (LECRy), se comenzaron los ensayos simultáneos en un Difractómetro de Rayos X (DRX), multipropósito de marga Rigaku y modelo SmartLab, donde se realizaron in situ los ensayos de tracción y DRX.

Con los patrones de DRX, se obtuvieron los índices de cristalinidad (IC) a través de la estimación físico-mecánica de tres métodos diferentes, el primero es el método de Segal, el cual se basa en la diferencia proporcional entre el pico principal (2 0 0) de la celulosa Monoclínica y Y la cima del pico amorfo, siendo aproximadamente a los  $19^\circ 2\theta$ . En cambio el método con bases en Ruland y Newman el cual se basa en la obtención del área total bajo la curva de los picos cristalinos de la celulosa, restando el halo amorfo modelado en una distribución Gaussiana, ubicado debajo del valle de los picos cristalinos característicos, y esto es dividido por el área total del perfil de difracción. El tercer método, es el refinamiento de los patrones de difracción mediante el método de Rietveld, el cual a través del software TOPAS-Academic V6®, entrega los datos de porcentaje cristalinidad, porcentaje de cada fase presente en la celulosa: alfa, beta y componente amorfa. Además, incluye el volumen y las dimensiones de cada celda unitaria. Este método es el más preciso y con el cual se compararon los otros dos métodos en estudio

Se compararon los IC de cada método y se observó que el método de Segal es el que más se acerca al método de refinamiento de Rietveld, comparado con el método de Ruland y Newman, el cual tuvo valores bajos, además de poco significativos al compararlo con cada tratamiento.

También se encontró que el método de refinamiento de Rietveld tuvo cambios considerables en el porcentaje de índice de cristalinidad en los tratamientos con mayor contenido de humedad (53.8%), y por consecuencia, menor porcentaje de contenido amorfo en estos mismos tratamientos.

Además, en las dimensiones de la celda unitaria de la celulosa Alfa hubo cambios significativos en la dimensión c, en las probetas que fueron sometidas a tracción con 15N de fuerza

Finalmente se encontró que, en el método de obtención de índice de cristalinidad de Segal, los cambios en el IC fueron inversamente proporcionales a la fuerza con la que se realizó tracción en las probetas, es decir, los tratamientos con los que se realizó tracción a 15 N eran similares entre sí, pero bajos en comparación a los que tenían 5N de fuerza. por otro lado, no se detectaron cambios en el IC asociados a los cambios en los niveles de humedad estudiados

## **AGRADECIMIENTOS Y/O DEDICATORIA.**

Finalmente, aquí concluye una etapa larga y maravillosa, que, aunque en momentos fue teñida por mucho estrés, estuvo llena de aprendizaje y crecimiento personal y profesional. Es por esto por lo que principalmente quiero agradecer a la Universidad del Bío Bío, por ser una casa de estudio ejemplar, con tratos excelentes profesor-estudiante.

Además, agradecer al profesor William Gacitua, por estar constantemente preocupado y de entregar las herramientas necesarias para lograr concluir esta etapa, junto a todo su equipo de trabajo del Centro Biomateriales y Nanotecnología de la Universidad del Bio-Bio (Judith, Paulina y Oswaldo) que siempre estuvieron presentes y preocupados de resolver cada duda que pudiera tener, con una dedicación y paciencia increíble. Agradecer al Dr. Hector Pesenti, de la Universidad Católica de Temuco, por siempre estar preocupado de entregar un buen aprendizaje, que no quedará con ninguna duda y acompañarme en este largo proceso de habilitación profesional.

Gracias a los profesores de la escuela de Ingeniería civil Química, como la profesora Laura Reyes, el profesor Luis Arteaga, la profesora Paola Bustos y el jefe de carrera Jorge Saavedra, que entendieron mi situación el último año de universidad, gracias a ellos pude estar presente cada vez que mi papá lo necesito.

Dedico este trabajo a mi papá Gerardo Barría que, aunque no está hoy físicamente, siempre estuvo acompañándome en esta etapa universitaria y me hizo saber lo orgulloso que estaba de mí todos los días, a mi mamá, Marlene Contreras, por apoyarme constantemente y brindarme su apoyo incondicional, que junto a mi papá fueron los mejores padres, a mis hermanos que siempre lograban sacarme una sonrisa en semanas largas de estudio, a mi familia por ser una familia tan unida y siempre preocupada por mí y dándome consejos para poder sobrellevar todo, especialmente a mis tíos, Sergio Contreras, que siempre me apoyo, Ester Contreras y Sergio Barría por siempre estar preocupados por mi bienestar.

Quiero agradecer a mis amigos (Jose Miguel, Vaneza, Natalia, Ashley, Paul, Francisco, Marcelo, Bastian), que sin ellos quizás no hubiera logrado estar en este momento, agradecerles por todas las alegrías entregadas, los momentos inolvidables, porque siempre que los necesite estaban presentes y por las largas noches de estudio.

Muchas gracias a todos los que hicieron esto posible.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN .....	i
AGRADECIMIENTOS Y/O DEDICATORIA.....	iii
TABLA DE CONTENIDO .....	iv
NOMENCLATURA.....	vi
Lista de figuras.....	vii
Lista de tablas.....	viii
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>2</b>
<b>3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 El material madera .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.2 Estructura de la madera .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.3 Propiedades mecánicas y elásticas del material madera .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2 Anisotropía .....</b>	<b>6</b>
<b>3.3.1 Higroscopicidad.....</b>	<b>6</b>
<b>3.3.2 Determinación del contenido de Humedad.....</b>	<b>7</b>
<b>3.4 Propiedades mecánicas relacionadas con el contenido de humedad. ....</b>	<b>7</b>
<b>3.4 Deformación por fluencia lenta .....</b>	<b>7</b>
<b>3.5 Química de la madera .....</b>	<b>7</b>
<b>3.5.1 Estructura interna de la celulosa .....</b>	<b>8</b>
<b>3.6 Pino radiata .....</b>	<b>9</b>
<b>3.7.1 Material cristalino .....</b>	<b>9</b>
<b>3.7.2 Estructura cristalina .....</b>	<b>9</b>
<b>3.7.3 Puntos, direcciones y planos en la celda unitaria .....</b>	<b>10</b>
<b>3.7.4 Índice de cristalinidad.....</b>	<b>10</b>
<b>3.8 Espectro electromagnético y rayos x.....</b>	<b>11</b>
<b>3.9 Método de índice de cristalinidad de Segal L.....</b>	<b>11</b>
<b>3.10 Método de índice de cristalinidad de Ruland y Newman .....</b>	<b>12</b>
<b>3.11 Método de refinamiento de Rietveld .....</b>	<b>12</b>
<b>3.12 Propiedades cristalográficas relacionadas con la humedad .....</b>	<b>12</b>
<b>3.13 Propiedades cristalográficas relacionadas con creep.....</b>	<b>13</b>
<b>3.14 Zonas amorfas y cristalinas en la celulosa .....</b>	<b>13</b>
<b>4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</b>	<b>14</b>
<b>4.1 Objetivo(s) general(es): .....</b>	<b>14</b>

<b>4.2</b>	<b>Objetivos específicos:</b> .....	14
<b>5</b>	<b>METODOLOGÍA.</b> .....	15
5.1	Recursos materiales y equipamiento .....	15
5.2	Procedimiento .....	16
<b>6</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	20
6.1	Resultados .....	20
6.2	Discusión .....	20
<b>6.2.1</b>	<b>Análisis de los diferentes métodos para obtener índice de cristalinidad:</b> .....	21
<b>6.2.2</b>	<b>Método para obtener índice de cristalinidad por Segal</b> .....	24
<b>6.2.3</b>	<b>Porcentajes de celulosa alfa, beta y amorfa, para los diferentes tratamientos, según método de refinamiento de Rietveld</b> .....	25
<b>6.2.4</b>	<b>Análisis de los parámetros de Red cristalina de la celulosa alfa y beta</b> .....	27
<b>7</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b> .....	34
7.1	Conclusiones .....	34
7.2	Recomendaciones .....	34
<b>8</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	35
<b>9</b>	<b>ANEXOS.</b> .....	38
9.1	Sistemas cristalinos .....	38
9.2	Catorce redes de bravais en tres dimensiones .....	38
9.3	Contenido de humedad probetas .....	39

## NOMENCLATURA

IC<sub>x</sub>: índice de cristalinidad, Segal (1959)

IRd: Área de picos de las fases presentes, método estadístico Origin©, Ruland (1961)

diff: Diferencia significativos entre las medias de los dos grupos.

Lwr: Punto final inferior del intervalo de confianza al 95%

upr: Punto final superior del intervalo de confianza al 95%

DRX: Difracción de rayos X

OLA: Orden de largo alcance

SC: Cubico simple

BCC: Cubico Centrado en el cuerpo

FCC: Centrado en las caras

R-X: Rayos X

Å: Angstrom = 10<sup>-10</sup> metros.

λ: Longitud de onda (medido en Å)

Fwhm o pwhm: Full Width at Half Maximum, ancho integral pico cristalina a la mitad de la altura máxima

CBN: Centro de Biomateriales y Nanotecnologías

LECRy: Laboratorio de Estudios cristalográficos, UC Temuco

## Lista de figuras

Figura 1 Celulosa Alfa Triclínica, TOPAS-Academic V6 ®.....	2
Figura 2 Figura 2 Celulosa Beta Monoclínica, TOPAS-Academic V6 ®.....	2
Figura 3 estructura de la madera, imagen por Ortega M. et al 2016 .....	5
Figura 4 Resistencia a la compresión, Mata J. 2011 .....	5
Figura 5 resistencia a la tracción, Mata J. 2011 .....	5
Figura 6 Estructura de la madera mostrando sus tres planos: transversal (Tr), tangencial (Ta) y radial así como anillos de crecimiento y el eje longitudinal. Modificado de Franke et al (2011) .....	6
Figura 7 Representación de la pared celular, Siqueira G. 2010 .....	9
Figura 8 Coordenadas de puntos en la celda unitaria, autor ASKELAND .....	10
Figura 9 Perfil de difracción de Celulosa, Veleva L.....	12
Figura 10 Probetas luego de ser sometidas a tensión.....	15
Figura 11 Experimento de microtensión dentro de DRX .....	16
Figura 13 DRX Rigaku SmartLab .....	16
Figura 12 Deben MICROTTEST 200N Tensile Stage,.....	16
Figura 14 Perfil de difracción probeta 4B H 57.58%, 5N.....	18
Figura 15 Diagrama de caja y bigotes, de diferentes métodos para obtener IC, autor .....	21
Figura 16 Grafico Test de Tukey, Método Segal.....	23
Figura 17: Grafico Test de Tukey, método Rietveld .....	23
Figura 18 Perfil de difracción Celulosa en diferentes niveles de fuerza .....	25
Figura 19: Diagrama de caja y bigotes, porcentaje celulosa Alfa, Beta y amorfa .....	26
Figura 20 Figura 19: Diagrama de caja y bigotes, dimensiones celda unitaria celulosa Alfa, medido en Å .....	27
Figura 21 ángulos de ceda unitaria de celulosa alfa .....	28
Figura 22 Correlación lineal de dimensiones de la celda unitaria de celulosa alfa b y c, medido en Å .....	29
Figura 23: Diagrama de caja y bigotes, dimensiones celda unitaria celulosa Beta, medida en Å .....	30
Figura 24: Diagrama de caja y bigotes, volumen celulosa Alfa y Beta, medido en Å <sup>3</sup> .....	31
Figura 25 Representación de los 7 sistemas cristalinos, Llopis 2018 .....	38
Figura 26 catorce redes de Bravais en tres dimensiones, Anghel D. 2003.....	38



## Lista de tablas

<b>Tabla 1: Diseño experimental.....</b>	<b>17</b>
<b>Tabla 2: Medias de tendencia central y de dispersión, de cada método para obtener IC.....</b>	<b>21</b>
<b>Tabla 3: ANOVA de métodos para obtener IC.....</b>	<b>22</b>
<b>Tabla 4: Test de Tukey, método Segal.....</b>	<b>22</b>
<b>Tabla 5: Test de Tukey, método Rietveld.....</b>	<b>22</b>
<b>Tabla 6: Medias de tendencia central y de dispersión, porcentaje de cada celulosa.....</b>	<b>25</b>
<b>Tabla 7: ANOVA porcentaje de celulosas.....</b>	<b>26</b>
<b>Tabla 8 Medias de tendencia central y de dispersión, dimensiones de celda unitaria celulosa Alfa..</b>	<b>27</b>
<b>Tabla 9: ANOVA, dimensiones celda unitaria celulosa Alfa.....</b>	<b>28</b>
<b>Tabla 10: Medias de tendencia central y de dispersión, dimensiones de celda unitaria celulosa Beta.....</b>	<b>29</b>
<b>Tabla 11: ANOVA, dimensiones celda unitaria celulosa Beta.....</b>	<b>30</b>
<b>Tabla 12:Medias de tendencia central y de dispersión, volumen celda unitaria celulosa Alfa y beta.....</b>	<b>31</b>
<b>Tabla 13: ANOVA volumen celda unitaria celulosa Alfa y Beta.....</b>	<b>32</b>
<b>Tabla 14 Contenido de Humedad de cada probeta.....</b>	<b>39</b>

## 1. INTRODUCCIÓN

Existen diferentes técnicas para obtener el índice de cristalinidad, como lo son la resonancia magnética nuclear (RMN) y la difracción de rayos X, siendo esta última siendo la más conocida. Fuera de esto existen diferentes métodos para obtener el IC, como por ejemplo Segal (1959), o el método de área bajo la curva de los picos cristalinos, siendo el más exacto el método de refinamiento de Rietveld. Existen autores como Agarwal et al., 2017 que indica que al agregarle agua a las probetas de madera hay ordenamiento significativo de las cadenas de celulosa, o como Lofty M et al 1972, realizar una carga constante por un corto periodo de tiempo es inversamente proporcional al índice de cristalinidad.

El objetivo principal del presente informe es comparar diferentes métodos de determinación de índice de cristalinidad de la celulosa en madera sometida a tensión paralela a la fibra, con probetas de pino radiata, esto se logró determinando las propiedades mecánicas de probetas de pino radiata, evaluando los cambios cristalográficos in situ de madera de pino radiata tensionada paralela a la fibra y comparando los métodos de determinación del IC mediante el método de Segal, Método de área bajo la curva sustrayendo celulosa amorfa y método de refinamiento de rietveld, además de identificar cambios en las dimensiones de las celdas unitarias de cada celulosa cristalina.

Para realizar este estudio se trabajó simultáneamente con mediciones de DRX en probetas sometidas al mismo tiempo a ensayos de tracción, esto a través de 4 diferentes tratamientos diferentes, el primero a 15N de fuerza al realizar creep y contenido de humedad de 53.80%, en promedio, el segundo con 15N de fuerza en creep y humedad ambiente de 5.85% en promedio, el tercero con 5N en el ensayo de creep y contenido de humedad de 53.8% y finalmente.

Se concluyo que el método de Segal fue el método que más se asemejo al método de refinamiento de Rietveld, pero se diferencias en el aumento de IC de cada tratamiento, esto, porque el método de Rietveld aumento en los tratamientos con mayor humedad y Segal no, pero se ve una diferencia en los tratamientos con mayor o menor fuerza al realizar creep, además que los tratamientos con alta humedad fueron los que tenían mayor IC según el método de Rietveld. Finalmente se verificó que hubo un cambio en las dimensiones de las celdas unitarias de la celulosa Alfa y Beta en las probetas sometidas a creep, esto gracias al uso del método de refinamiento de Rietveld.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La cristalografía de difracción cuenta con una gran historia de 110 años y ha sido tema de 29 premios Nobel, en esta línea, el estudio de la estructura cristalina de la celulosa fue estudiada tempranamente por diferentes autores, el primero Carl Von Nageli en 1858 y luego le siguieron autores como Langan et al (2001) o Nishiyama et al (2002). En cuanto a la cristalinidad de la celulosa, esta tiene un gran campo de investigación, ya que, se sabe que la celulosa tiene regiones cristalinas y regiones amorfas, además que existe una mezcla de dos formas cristalinas distintas como la alfa celulosa, la cual tiene un sistema cristalino triclinico (figura 2) y la beta celulosa que tiene un sistema cristalino monoclinico (Figura 1)

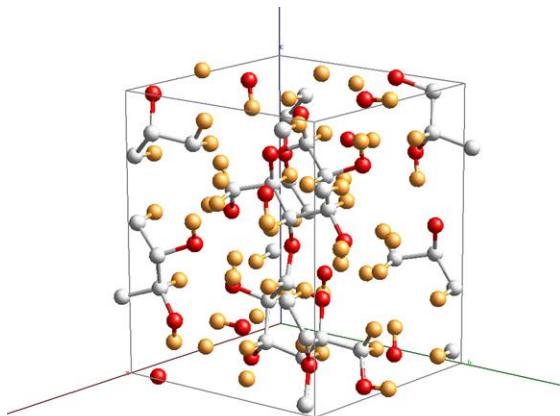


Figura 2 Celulosa Beta Monoclinica, TOPAS-Academic V6 ®

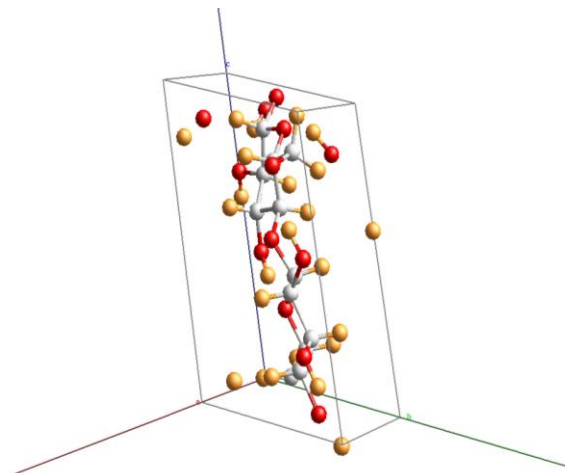


Figura 1 Celulosa Alfa Triclinica, TOPAS-Academic V6 ®

Es por esto por lo que existen varios métodos para calcular el índice de cristalinidad, el cual describe la cantidad relativa de material cristalino en la celulosa (Park et al 2010) siendo el más conocido el de Segal del año 1959, el cual sigue la formula, de la ecuación (1).

$$IC(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \quad (1)$$

Donde  $I_{002}$  es la intensidad del pico de difracción de la red e  $I_{am}$  es el pico de intensidad de la fracción amorfa. (Segal et al 1959)

Se ha descubierto que el IC varia significativamente dependiendo del método de medición que se utilice, por lo que, se postula que, dentro de los métodos, algunos no consideran las zonas amorfas que se presentan en los índices de difracción de celulosa, otros no consideran la diferencia entre los anchos de los picos de entrada a la mitad de la intensidad máxima de pico (fwhm) y solo consideran la intensidad, como el método de Segal et al (1959)

La consecuencia que esto conlleva es principalmente que, al utilizar métodos tan variados, los resultados entre ellos son muy diferentes, por lo que, no se podría realizar conclusiones precisas e investigar un más sobre los porcentajes de celulosa alfa, beta y amorfa, además de las redes cristalinas.

Existe otro método para obtener el índice de cristalinidad, el cual tiene la base esbozada por Ruland y Newman, este método consta de obtener el área bajo la curva los picos cristalinos de la celulosa Alfa y beta, pero, restándole el área de la celulosa amorfa, la cual se obtiene a través de la deconvolución de un pico Gaussiano ubicado justo debajo del valle del pico  $l_{002}$ , aproximadamente en el grado  $19^\circ$ , en el eje  $y$ , a esto se le resta el área total del perfil de difracción de la celulosa.

Fuera de esto se creó el método de refinamiento de Rietveld el cual permite realizar un refinamiento de la estructura cristalina, utilizando la información contenida en todo el índice de difracción y asumiendo una estructura conocida, utilizando el programa TOPAS-Academic V6 ®

En el ámbito de la problemática asociada, se desconoce los cambios cristalográficos que puedan ocurrir en la estructura cristalina de la celulosa en madera de pino radiata, especialmente cuando esta es sometida a esfuerzos mecánicos. Es por ello que el presente estudio viene a llenar ese vacío en el conocimiento gracias a la implementación de un nuevo método se espera comparar el índice de cristalinidad de Ruland y Newman con el IC de Segal y con el método de refinamiento de Rietveld. Gracias a este enfoque se espera poder especificar el método que se adecue más al método de refinamiento de Rietveld y además obtener más información del IC Segal, ya que, al estar las probetas sometidas a diferentes esfuerzos, se espera que esto se vea reflejado en el IC de Segal, entregando información específica respecto de los cambios en las celdas cristalográficas de la celulosa bajo una condición particular de estrés.

### **3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 El material madera**

La madera es un material celular de origen biológico, además de ser un material muy complejo con muchas propiedades, lo que lo hace ser una materia prima deseada, por ser versátil, resistente y ecológica (Morris 2008)

Existe una gran cantidad de tipos de madera, las cuales cuentan con diferentes propiedades y características dependiendo del tipo de esta, las dos grandes clases en las que se clasifica son, maderas coníferas, las cuales son las de los árboles de crecimiento rápido y se caracterizan por sus hojas en forma de aguja y por la falta de vasos en la madera, por otro lado, el segundo tipo lo forman las latifoliadas que son plantas de hoja ancha que pueden ser perennes o caedizas y con presencia de vasos en su madera. (Cruz 2009)

#### **3.1.2 Estructura de la madera**

En cuanto a la estructura de la madera, como se puede ver (figura 3) existe la corteza que es la parte exterior del tronco y está constituida por células muertas y, el cambium, que se encuentra entre la corteza y la albura, que es la responsable del crecimiento del árbol, ya que, origina los anillos de crecimiento hacia el centro del árbol y otro hacia el exterior de este. Los anillos de crecimiento se pueden clasificar como anuales o estacionales, los primeros son característicos de arboles que crecen en la zona boreal y los estacionales son aquellos característicos de plantas que crecen en la zona tropical, dentro de estos anillos de crecimiento se pueden identificar de forma fácil la madera temprana (madera de primavera) y tardía (madera de verano), que se diferencian fácilmente por el color de la madera, como se puede identificar en la imagen (figura 3) la primera es de color claro y la segunda es de color más oscuro, en cuanto propiedades internas la diferencia va netamente en el grosor de la pared celular, la madera tardía tiene una pared más gruesa que la temprana. (Stulz et al 1993)

Siguiendo con la estructura del tronco, la albura es la parte del árbol que conduce la savia, la madera es generalmente más porosa, blanda y de color más claro y en cuanto al duramen son los anillos más internos, que van perdiendo vitalidad, se impregnan con resinas, aceites, colorantes, resinas, etc., por lo que cambia su coloración a un poco más oscura que la de la albura, estas diversas sustancias hacen que la madera sea más resistente, lo que le confiere mejores propiedades mecánicas. (Ortega M. 2016)

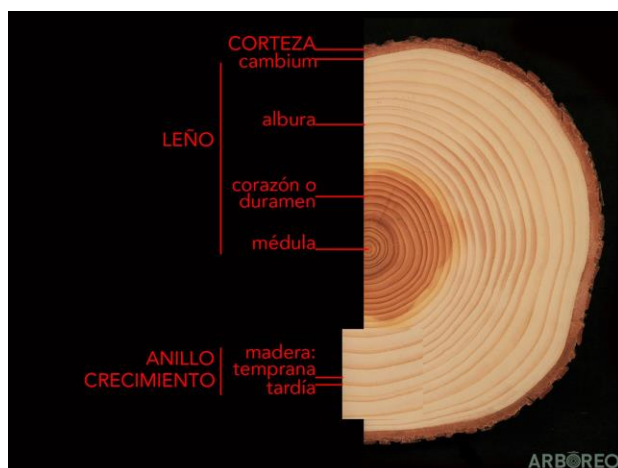


Figura 3 estructura de la madera, imagen por Ortega M. et al 2016

### 3.1.3 Propiedades mecánicas y elásticas del material madera

La orientación de las fibras que componen la madera son importantes a la hora de definir las propiedades mecánicas de la madera, ya que, son muy diferentes en la dirección perpendicular o paralela a la fibra de la madera

Algunas de las propiedades de la madera son la resistencia, la cual determina la capacidad de una madera para ser usada cuando sea necesario absorber y disipar la energía al impacto, en cuanto más pesada sea, más resistencia tendrá; Compresión (figura5), se refiere a la capacidad de ser comprimida al aplicarle un esfuerzo, la densidad de la madera es directamente proporcional a la resistencia a la compresión ;tracción (figura4) se trata de medir la resistencia de la madera, al aplicar dos esfuerzos en la misma dirección pero sentido opuesto, la resistencia a tracción paralela a la fibra es elevada. En la madera clasificada, los valores característicos oscilan entre 8 y 18 N/mm<sup>2</sup>; Flexión, es la fuerza que hace la madera contra las tensiones de las fibras en paralelo; elasticidad, es la propiedad de la madera para curvarse sin romperse las resistencias y módulos de elasticidad en la dirección paralela a la fibra son mucho más elevados que en la dirección perpendicular (Suirezs T. et al 2009)

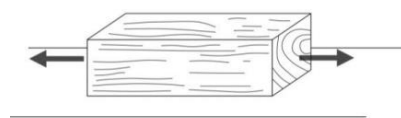


Figura 5 resistencia a la tracción, Mata J.

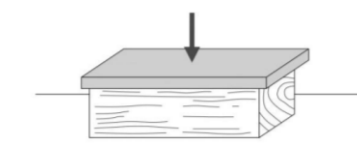


Figura 4 Resistencia a la compresión, Mata J. 2011

En cuanto a las propiedades elásticas, la elasticidad es la propiedad que hace que los materiales sufran deformaciones reversibles por acción de fuerzas exteriores, la madera se considera un material elástico

Los materiales pueden llegar a tener una deformación máxima, antes de comenzar con la deformación permanente, a esto, se le llama limite elástico, luego de esto las propiedades cambian, si el material sigue teniendo tensión y supera las fuerzas de cohesión del material, este puede llegar a ruptura. El módulo de elasticidad es la relación entre el esfuerzo que está sometido el material y su deformación unitaria, este representa la rigidez del material. (Coronel E. 1994)

### 3.2 Anisotropía

El leño, también conocido como xilema está compuesto por la albura, duramen y medula, además, se caracteriza por ser un material heterogéneo y anisotrópico, este último significa, que sus propiedades físicas y mecánicas varían según el plano en el que sea observado, estos planos de corte analizados en anatomía de la madera son tres, un transversal y dos longitudinales (tangencial y radial, ver Figura 6). Puertas et al. (2013) los describe de la siguiente manera:

- Transversal: Es la sección que resulta al cortar una pieza de madera en dirección perpendicular al eje longitudinal del tronco.
- Longitudinal Tangencial: Es el corte longitudinal a los anillos de crecimiento y perpendicular a los radios
- Longitudinal Radial: Es el corte longitudinal paralelo a los radios y perpendicular a los anillos de crecimiento

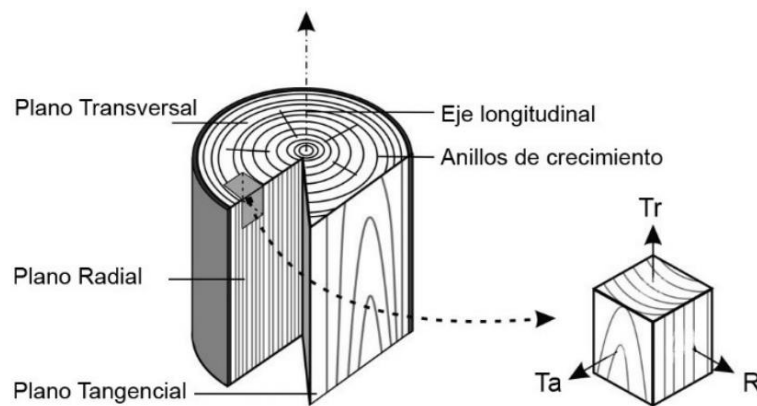


Figura 6 Estructura de la madera mostrando sus tres planos: transversal (Tr), tangencial (Ta) y radial así como anillos de crecimiento y el eje longitudinal. Modificado de Franke et al (2011)

#### 3.3.1 Higroscopicidad

La madera es un material higroscópico por lo que tiende a absorber o perder agua según las condiciones del ambiente.

En base a esto y en cuanto a la estructura interna de la madera, esta tiene una estructura porosa, ya que, las células de la madera son tubulares, estas están compuestas por el lumen y la pared celular, el primero es la parte hueca de la célula, los que están llenos de agua y nutrientes cuando el árbol está vivo, en cambio cuando el árbol está cortado, el agua que contiene la madera es el agua que hay en las paredes celulares, ya que, lo primero que se vacía son las partes huecas de los lúmenes es por esto que dependiendo de la cantidad y porcentaje de espacios y del espesor de la pared celular, será la cantidad de agua presente en la madera. A mayor cantidad de espacios y mayor porcentaje de estos, mayor cantidad de agua podrá contener una madera. Por ejemplo, la madera balsa (*Ochroma pyramidale*) puede contener más de 600% de humedad referido a su peso seco; y la madera de pino (*Pinus spp.*) puede contener alrededor de 150%.

### 3.3.2 Determinación del contenido de Humedad

El agua que se encuentra dentro de la madera, se denomina contenido de humedad, existen diferentes métodos para calcularlo como lo es el método gravimétrico o por diferencia de peso o métodos eléctricos

El método gravimétrico es aquel que, al tener una probeta, ya sea humectada o a temperatura ambiente, se pesa, obteniendo la masa de agua contenida ( $P_h$ ), luego esta probeta se ingresa a un horno a  $120^{\circ}\text{C}$ , en donde, se deja secar hasta que su peso sea constate, este proceso se denomina desecación y se obtiene el peso anhidro de la probeta (peso seco), la formula (Besnier, 1989) para obtener el contenido de humedad

$$h = \frac{P_h - P_o}{P_o} * 100 \quad (2)$$

Otro método es el eléctrico, que se basa en la propiedad de la madera a resistirse al paso de corriente eléctrica, junto con las características que tiene al ser un material dieléctrico. Esto se utiliza para lograr fabricar equipos que midan la cantidad de humedad contenida en la madera, siendo equipos eléctricos de lectura inmediata, pero presentan imitaciones como el rango de confiabilidad, ya que, se debería corregir la lectura dependiendo, la especie del árbol, temperatura o dirección del grano de la madera (Cordova R. 2005)

### 3.4 Propiedades mecánicas relacionadas con el contenido de humedad.

El contenido de humedad está directamente relacionado con la resistencia mecánica de la madera frente a diferentes esfuerzos, independiente de la dirección de la fibra

La resistencia a la compresión (figura 5), es la dificultad de la madera al ser comprimida al ejercer fuerza, normalmente está es inversamente proporcional al contenido de humedad; resistencia a la tracción (figura 6) es cuando la madera se opone a ser deformada al ser estirada por dos fuerzas paralelas en sentido contrario, está es directamente proporcional al contenido de humedad (Mata J., 2011)

### 3.4 Deformación por fluencia lenta

La deformación por fluencia lenta o creep es la tendencia de un material sólido a deformarse de forma permanente bajo la influencia de la presión. Suele ser el resultado de exposición prolongada a altos niveles de fuerza que se encuentran por debajo de la fuerza límite del material, sucede en materiales viscoelásticos. (Carranza M. et al 2010)

### 3.5 Química de la madera

En cuanto a la composición química de la madera según Moran et al (2008), los compuestos principales son la holocelulosa, que es la que está en mayor porcentaje (60 a 80%), esta se divide en celulosa y hemicelulosa, la cual, está subdividida en hexosanos y pentosas, la que sigue en porcentaje de compuesto es la lignina que se encuentra en un rango de entre 5 a 20% y por último, según Siqueira et al (2010) se pueden encontrar en menores porcentajes de pectina, pigmentos y otros extractos, esto debido al gran porcentaje de celulosa y hemicelulosa que generan residuos los cuales se denominan residuos lignocelulósicos



La celulosa que es denominada sustancia estructural, rígida e insoluble en agua, es un polisacárido homopolisacárido, ósea, que este compuesto por solo un tipo de monosacárido, que es la  $\beta$ -glucosa, unida mediante enlaces  $\beta$ -1,4-O-glucosídico, por hidrólisis de glucosa. La celulosa es una cadena larga polimérica, con peso molecular variable, tiene una estructura lineal o fibrosa, unida por puentes de hidrogeno. Está también llamada celulosa nativa debido a que es la forma encontrada en la naturaleza, es una mezcla de fases de celulosa alfa y celulosa beta, estas dependen de su origen, la celulosa alfa se produce en algas y bacterias y la celulosa beta es el componente principal de plantas superiores y tunicados (Atalla Rh. 1984)

La hemicelulosa, tiene componentes similares a la celulosa, pero tiene un menor peso molecular, es un heteropolisacárido, ósea está compuesto por más de un monómero, los cuales son una mezcla de varias moléculas de azúcar polimerizada.

La lignina es la responsable de la rigidez de la pared celular, la molécula de lignina presenta un elevado peso molecular que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característica de la lignina.

En cuanto a las sustancias extraíbles de la madera que es solo un pequeño porcentaje, pueden tener una gran importancia en las propiedades de esta, en cuanto a los componentes químicos, estos pueden ser orgánicos e inorgánicos, en estos últimos se pueden encontrar componentes inorgánicos, siendo estos últimos en los que se pueden encontrar ciertos iones metálicos que son esenciales para el desarrollo normal del árbol. Entre los compuestos orgánicos se pueden encontrar hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, glicéridos y compuestos nitrogenados (Fengel, D. et al 1984)

### 3.5.1 Estructura interna de la celulosa

En cuanto a la estructura interna de la celulosa existen unas fibras llamadas nanofibrillas, que son aproximadamente 36 moléculas de celulosa ensamblada, estas también son ensambladas y crea las microfibrillas con diámetro de 20 a 50 nm, que se encuentran ordenadas de forma helicoidal (Revol J. et al 1992), las microfibrillas tienen varios micrómetros de longitud (Lavoine N. et al 2012), estas se empaquetan de forma unidireccional para lograr crear fibras de celulosa en la pared celular (Siqueira et al 2010) esto se puede evidenciar en la figura 7.

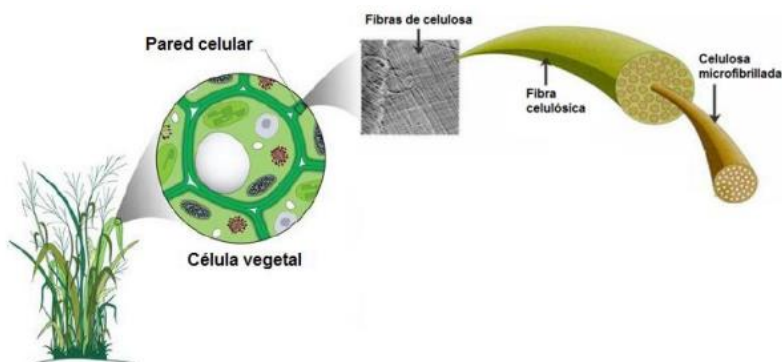


Figura 7 Representación de la pared celular, Siqueira G. 2010

### 3.6 Pino

### radiata

El pino radiata es un árbol de madera blanda, abundante en Chile, según el anuario forestal 2021 del Instituto Forestal, del total de plantaciones en Chile el año 2020 el pino radiata tuvo un 56% de participación (Soto D. et al., 2021)

Su principal componente es la pared celular, según Cristoffanini et al 1992, la composición química del pino radiata en Chile es un 53.7% de celulosa; 27.1% lignina; 16.4% Hemicelulosa y 1.3% extraíbles

En cuanto a las propiedades físico-mecánicas del pino radiata su densidad es de 450 kg/m<sup>3</sup> (a 12% de contenido de humedad), tiene una dureza de 200 kg, su resistencia a la compresión es de 37 MPa, tiene una duración entre 1 a 5 años en usos exteriores (Díaz-vaz et al., 2002)

#### 3.7.1 Material cristalino

El material cristalino, se diferencia de los demás, por los átomos que se sitúan en una disposición repetitiva, generando una pauta ordenada de largo alcance (OLA), que cuando se solidifican se posicionan de tal forma de quedar en un patrón tridimensional repetitivo, esto comúnmente pasa con cerámicas, metales y algunos polímeros, cuando un material no cristaliza, ósea no adopta el OLA se denominan materiales amorfos.

#### 3.7.2 Estructura cristalina

La estructura cristalina se caracteriza por un apilamiento simétrico de los átomos, se de esferas solidas de diámetro definido, ordenadas en un conjunto de puntos en el espacio tridimensional, denominada red cristalina que define la posición ordenada del sólido cristalino. (Figura 6)

La red es el esqueleto donde se construye la estructura cristalina, situando átomos o grupo de estos, en este punto de red es propio de cada elemento

La celda unitaria (o redes de Bravais) es la subdivisión de la red, y es el elemento más pequeño representativo de la simetría de la red, al apilar celdas unitarias, se puede construir una red.

Las redes espaciales que actualmente se conocen son 14 (redes de Bravais) y están agrupadas en siete sistemas cristalinos y se definen por la diferencia o similitud entre los ángulos de la celda unitaria y la longitud de los ejes. Estos 7 sistemas cristalinos se pueden ver en el anexo 9.1, figura 22. En cuanto a las 14 redes de Bravais, efectivamente se dividen en 7 sistemas, pero estos se organizan de tal forma que una estructura (triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, hexagonal, cubica o trigonal) puede tener subtipos, como lo son el simple (SC) en donde hay átomos en cada arista de la celda unitaria, centrado en el volumen (BCC), que fuera de los átomos de las aristas tiene átomos en el centro de la celda, centrada en la base, que tiene átomos en cada arista y uno más en el centro de la base y por último centrada en la cara (FCC), que fuera de los átomos de cada arista tiene un átomo más centrado en cada cara, esto se puede identificar mejor en el anexo 9.2, figura 23

Se debe saber que el parámetro de red es la distancia entre los centros de dos átomos consecutivos, también conocida como constante reticular y su abreviación es “a” (Cullity, 1956)

### 3.7.3 Puntos, direcciones y planos en la celda unitaria

Existen ciertos puntos en la red o celda unitaria que se logran localizar, el más importante siendo las posiciones de los átomos, donde se logra definir un sistema de coordenadas como la que se puede identificar en la figura 8.

Se sabe que una celda cubica tiene vértices, en donde la ubicación se define en torno a un origen, además de una disposición de ejes que van en unión a los ángulos, este conjunto da posición al plano X, Y y Z, en donde, las distancias se definen como la cantidad de parámetros de red que jaur que recorrer en un eje en especifico para llegar al origen y las coordenadas dan cuenta de estas distancias.

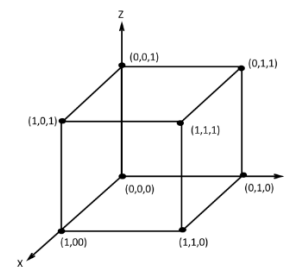


Figura 8 Coordenadas de puntos en la celda unitaria, autor ASKELAND

Los Índices de Miller representan una notación cristalográfica que permite describir cualquier plano o dirección espacial para un conjunto de tres números, Para identificar los diferentes planos y Direcciones en un cristal se usan los índices de Miller, para planos  $(h\ k\ l)$ , para direcciones  $[h\ k\ l]$ . (Cullity, 1956)

### 3.7.4 Índice de cristalinidad

El índice de la cristalinidad es la disposición molecular de las cadenas que forman un polímero sen cuanto al orden estructural, este, tiene una gran influencia en la dureza, la densidad y la difusión.

La disposición ordenada es la que caracteriza a los solidos cristalino, pero los polímeros tienen dominios amorfas y cristalinas en su estructura y para tratar le explicarlo se creo el modelo de micelas de flecos, que considera que las cadenas o secciones de estas se ordenan formando cristalitas dentro de una matriz amorfa, una cadena puede formar parte de varios cristalitas y de varias regiones amorfas, existe otro modelo de cadena plegada que propone que las cadenas de polímeros cristalizan como placas formadas por laminas, en donde las cadenas plegadas forman hileras que se acoplan para formar una laminita y se conectan con otras laminitas por las cadenas provenientes de las regiones amorfas, estas se forman por defectos del proceso de plegamiento, como plegamientos imperfectos, irregularidades en el empaquetamiento, impurezas, cadenas enredadas, etc. (Wang L. 2008)

El índice de cristalinidad depende principalmente de la magnitud de las interacciones intermoleculares las cadenas poliméricas, estas son las fuerzas de tracción de las moléculas de distintas cadenas y en términos simples es la cantidad relativa de material cristalino en la celulosa. (Lu H. 2008)

El indice de cristalinidad no solo depende del porcentaje del material cristalino, si no, también depende del tamaño de los cristales cuando varia (French A. et al., 2013)

### 3.8 Espectro electromagnético y rayos x

Los rayos x se descubrieron en 1895, por el físico alemán Röntgen y en 1912 se descubrió la difracción de rayos x en cristales, este nuevo descubrimiento, proporciono un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea.

Los rayos x, al ser radiación se encuentran dentro del espectro electromagnético, la unidad de medida de estos es en Angstrom (Å) con una longitud de onda en el rango de 0,5 a 2,5 Å

La interacción de los r-X con los materiales ocurren mediante un primer proceso de que algunos fotones de haz incidente son desviados sin perder energía, lo que constituye la radiación dispersada, con la misma longitud de onda que la radiación incidente, esto genera el fenómeno de difracción.

Un haz de luz es difractado cuando los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones y en alguna de estas los rayos que se dispersan deben estar en fase y por lo tanto se refuerzan mutuamente y terminan siendo un haz difractado.

La ley de Bragg establece las condiciones que debe cumplir el haz de r-X para que sea difractado, que cumple con la siguiente formula:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

En donde d es la distancia entre los átomos (distancia interplanar del cristal, se mide en nanómetros),  $\theta$  es el ángulo de difracción, que se mide en grados y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x que se mide en nanómetros).

### 3.9 Método de índice de cristalinidad de Segal L.

Existen diferentes métodos para calcular el índice de cristalinidad siendo una de las más utilizadas la difracción de r-X (Evans et al 1995) en donde Segal propone un método para sacar el índice de cristalinidad basado en un experimento de r-X con un difractómetro en polvo como medio para lograr determinar el IC de forma rápida, la base de este método es que hay dos componentes de la celulosa, la parte cristalina y la amorfa, entonces la cantidad de material cristalino se representa de la siguiente:

$$IC(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \quad (4)$$

En donde  $I_{002}$ , es la altura del pico de difracción más alto,  $I_{am}$  es la cantidad de materia amorfo, que se representa por la altura de la intensidad mínima entre los picos 002 y 001. (French A. 2012)

Existen varios autores que encuentran fallos en el método de Segal como Agarwal et al 2010, Park et al 2010 y Thygesen 2005, las objeciones más importantes son de Park, que indica que se utilice este método para estimar cantidad de material cristalino y amorfo, ya que, la posición mínima que se encuentra entre el pico 002 y 001 ubicada en los  $18,3^\circ$  no está alineado con la altura máxima del pico amorfo, ya que, se realizaron investigación en donde se observó que la celulosa amorfa se ubica en  $21,5^\circ$ , por lo que se determinó que a través del método de Segal los valores están sobreestimados (Park et al 2010)

Fuera de esto Park indica que, según el perfil de difracción de celulosa, que se puede apreciar en la figura 9, se pueden identificar 4 picos cristalinos, pero el método de Segal, solo considera el pico más alto (002), por lo que, deja de lado las consideraciones de los demás picos cristalinos. Por último, este método no considera el ancho de pico de entrada a la mitad de la intensidad máxima del pico, por lo que, no se puede considerar que este método sea exacto considerando que el ancho del pico puede verse afectada por el tamaño del cristalito (Garvey Cj. Et al 2005)

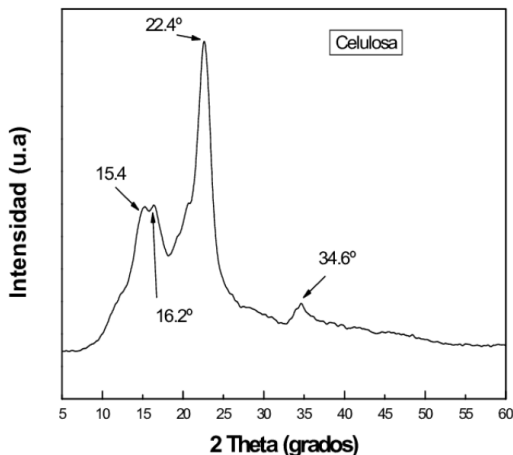


Figura 9 Perfil de difracción de Celulosa, Veleva L.

### 3.10 Método de índice de cristalinidad de Ruland y Newman

Existe otro método para obtener el índice de cristalinidad, el cual tiene bases esbozadas por Ruland en el año 1961 y Newman en el 2004, que separan las contribuciones amorfas y cristalinas, tomando en cuenta el área bajo la curva de cada pico significativo de la celulosa, pero restandole el área de una zona amorfa, la cual se obtiene realizando una deconvolución usando funciones gaussianas ( Hult LW et al 2003 y Teeäär R 1987), funciones loretzianas (He J et al 2008) o funciones de Voight (Garvey Cj 2005), finalmente esto, es dividido el área total del perfil de difracción (Newman et al 2004 y Ruland et al 1961).

### 3.11 Método de refinamiento de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica que proporciona información cualitativa detallada de la estructura cristalina de un material, además de la concentración en una mezcla de fases, el tamaño promedio del cristal, entre otras cosas, esto, para lograr interpretar las propiedades de un material, como por ejemplo la dureza, que depende del tamaño de cristal y la concentración de las fases, pero para lograr esto es necesario obtener el perfil de difracción de rayos x de la muestra y con esto identificar las fases presentes y obtener información cristalográfica de cada fase, como parámetros de red, coordenadas atómicas, entre otras, para así lograr modelar un perfil de difracción experimental. (Young R. A. et al 1993, Pico C. et al 2007, Klein C. et al 2006)

### 3.12 Propiedades cristalográficas relacionadas con la humedad

Existe poca información sobre si aumentar el contenido de humedad en la madera afecta el perfil DRX y por lo tanto en el IC, pero Abe K. et al., (2005 ), Sugino et al. ( 2007 ) y Hill et al. ( 2010 ) observaron cambios a una mayor reducción de  $2\theta$  y d-espaciado al humedecer la madera y

Wormald et al. ( 1996 ) usando otra técnica encontró que la humedad favorece la conversión de celulosa desordenada a celulosa ordenada

Según Agarwal et al., 2017 al agregarle agua a las probetas hay ordenamiento significativo de las cadenas de celulosa, lo cual se podría evidenciar en el ancho del pico cristalino a la mitad de la altura (FWHM), sobre todo en el pico 1200, que debería ser más estrecho, también Agarwal et al. 2016 encontró que XRD FWHM para (200) y la accesibilidad al agua de la celulosa de la madera están correlacionados positivamente. Agarwall también indico que en el pico 1200 FWHM puede tomarse como una medida del desorden existente en la celulosa.

### **3.13 Propiedades cristalográficas relacionadas con creep**

Según Lofty M et al 1972, quien realizo ensayos en madera, realizar una carga constante por un corto periodo de tiempo es inversamente proporcional al índice de cristalinidad, ósea mientras menor sea la carga constante mayor será el IC.

### **3.14 Zonas amorfas y cristalinas en la celulosa**

La celulosa nativa o celulosa I es una mezcla de dos tipos de celulosas cristalinas, la celulosa Alfa que es triclinio (figura 1) y celulosa Beta que es monoclinica (Figura 2), siendo está ultima la que se encuentra en mayor porcentaje en la madera. Se cree que los cristalitos de estas son imperfectos, lo que conllevaría a la existencia de la celulosa amorfa que sería una parte de la estructura este menos ordenada, por lo tanto, las regiones cristalinas serian ordenadas y las regiones amorfas seria menos ordenadas (Nisizawa 1973)

Según Ott et al., 1963, la celulosa cristalina es difícil de penetrar por disolventes y reactivos, pero la celulosa amorfa es más susceptible a las reacciones químicas.

## **4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

### **4.1 Objetivo(s) general(es):**

Comparar diferentes métodos de determinación de índice de cristalinidad de la celulosa en madera sometida a tensión paralela a la fibra y Analizar el comportamiento de los ordenamientos atómicos o fases de la celulosa,

### **4.2 Objetivos específicos:**

- Determinar propiedades mecánicas de probetas de pino radiata
- Evaluar los cambios cristalográficos in situ de madera de pino radiata tensionada paralela a la fibra
- Identificar los cambios en el ordenamiento atómico o fases desde el modelamiento de los patrones de difracción de Rayos-X
- Establecer los mecanismos que generan los cambios estructurales o de ordenamiento atómico de la madera bajo micro tensiones y humedad relativa.

## 5 METODOLOGÍA.

### 5.1 Recursos materiales y equipamiento

Durante la investigación se utilizaron diferentes tipos de materiales y equipos, para lograr los objetivos deseados.

En cuanto a los materiales, lo principal fueron las probetas de pino radiata de 0.5 mm de espesor, 26 mm de largo y 5 mm de ancho, las cuales fueron sometidas a diferentes tratamientos, entre los cuales está el acondicionamiento humedad, donde se usó el agua destilada desionizada, cortes que se puede observar en la figura 10

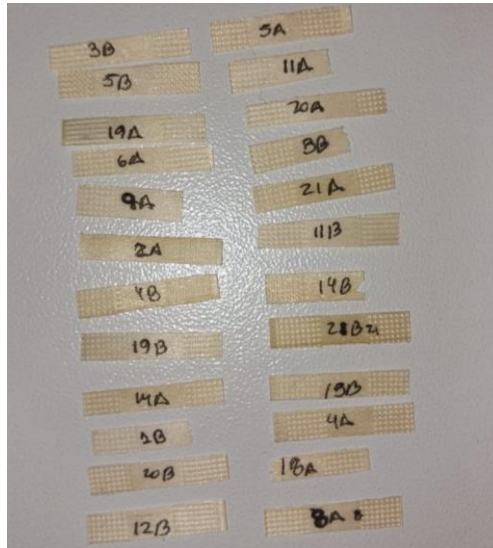


Figura 10 Probetas luego de ser sometidas a tensión

En cuanto a los equipos, se utilizó un microtomo de marca MICROM y el modelo es HM 325 para cortar las probetas del espesor deseado, donde se usó un pie de metro para medir las dimensiones exactas de cada probeta. Para la aplicación de fuerzas de tensión en las pequeñas probetas se usó el dispositivo de microtensión de marca Deben MICROTTEST 200N Tensile Stage (figura 12), el cual fue montado dentro del difractor de rayos x (DRX), como se puede ver en la figura 11; el equipo de microtensión fue utilizado además para determinar las propiedades mecánicas en tensión para el material en estudio, así como la implementación de las condiciones de creep o carga constante a las probetas *in situ* en el DRX; las condiciones de creep fueron evaluadas en dos niveles (con fuerza al realizar tracción de 15N y 5N). Este equipo se utilizó en su primera etapa en la Universidad del Bío Bío, individualmente para así lograr tener los datos de fuerza en el límite proporcional y fuerza máxima del material. A partir de estos datos, se obtuvieron los valores de fuerza para realizar el creep, la segunda etapa fue realizada en la Universidad Católica de Temuco, donde se montó el experimento simultáneo difractor de rayos x, de marca Rigaku y modelo SmartLab (figura 13) más microtensión, experimento del cual se obtuvieron perfil de difracciones de cada probeta. Por último, se utilizó una balanza analítica, para así lograr obtener los datos de humedad de cada probeta.



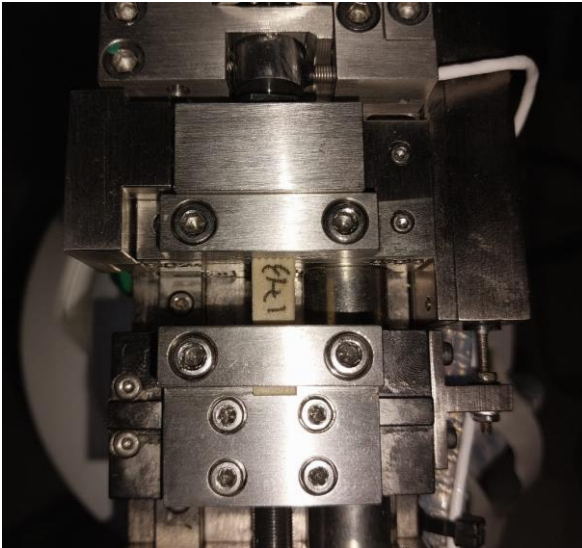


Figura 13 Deben MICROTTEST 200N Tensile Stage,



Figura 12 DRX Rigaku SmartLab



Figura 11 Experimento de microtensión dentro de DRX

## 5.2 Procedimiento

Primero se seleccionó el listón de pino radiata de los cuales se sacaron las probetas de 0.5 mm de espesor, 26 mm de largo y 5 mm de ancho el cual contaba con la característica de ser un listón con un corte radial.

Luego se comenzó con el corte de las probetas, donde se trataron de realizar cortes radiales con un ángulo de 90° a las microfibrillas de la madera, cortes realizados en el microtomo de marca MICROM y el modelo es HM 325, del Departamento de Ingeniería en Maderas, luego se procedió a seleccionar las probetas a utilizar, las cuales fueron las que tenían el mayor porcentaje de madera temprana, como se puede ver en la figura 10, estas fueron medidas por el pie de metro y codificadas.

Se realizó un diseño factorial  $2^k$ , donde  $k=2$  factores a estudiar en 2 niveles tales como, la humedad (ambiente de 5.85 y luego de ser sometida a acondicionamiento de 53.80% de contenido de

humedad) y la fuerza ejercida al realizar el creep por 1 hora y 30 minutos en las mediciones in situ Tensión-DRX ( $\frac{1}{4}$  y  $\frac{3}{4}$  de la fuerza máxima antes de la ruptura).

Se implementaron 4 tratamientos, no considerando las combinaciones de tercer orden por no ser estadísticamente significativas. Para evitar posible contaminación, se aplicó cuatriplicado, es decir 16 tratamientos; ver [tabla 1]

**Tabla 1: Diseño experimental**

Experimento	Factor A	Factor B
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Nombre cada factor:

A: Fuerza de Creep donde, (-) 5N; (+) 15 N

B: Humedad donde, (-) Ambiente, en promedio 5.85%; (+) Humedad promedio de 53.80%

La investigación comenzó, obteniendo los niveles del primer tratamiento, realizando ensayos de tracción en el dispositivo de mirotensión Deben MICROTTEST 200N Tensile Stage, donde como fuerza máxima se obtuvieron 20N en promedio, por lo tanto, se obtuvo la fuerza con la que se realizaba creep a  $\frac{3}{4}$  y  $\frac{1}{4}$  de esta fuerza máxima, ósea 15N y 5N, respectivamente

### **Método de difracción de rayos X**

Se utilizó el difractor de rayos-X Rigaku SmartLab, con una radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5418$  Angstrom) con abertura de divergencia y abertura de recepción de  $\frac{1}{4}$  deg, se realizaron barridos de  $5^\circ$  a  $50^\circ$  en 2 Theta con tamaño de paso de 0.02| y una velocidad de medida de 0.5 [deg/min]

Los ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de cristalografía de la universidad Católica de Temuco, campus Norte, con la supervisión del Dr. Héctor Pesenti

Al tener los dos niveles de un tratamiento, se comenzó con los ensayos en el difractómetro de rayos x, los cuales eran los 8 ensayo a humedad ambiente ( $\bar{X}=5.85\%$ ), 4 con una fuerza de 5N y 4 con una fuerza de 15N, condiciones de carga bajo las cuales se realizó creep durante 1 hora 30 minutos en cada probeta.

Al terminar los ensayos a humedad ambiente se comenzó con los ensayos con humedad ( $\bar{X}=53.80$ ). Para la determinación de la humedad de, las probetas, estas fueron acondicionadas, en un secador por 1 hora y 30 min a  $120^\circ\text{C}$  en el horno para así lograr el secado a masa anhidra, luego de esto, se pesó cada probeta en la balanza analítica, con lo que se obtuvo la masa de las probetas secas o anhidras, luego en una placa Petri con papel absorbente húmedo se dejó reposar la probeta por 12 min, finalmente se pesaron y gracias a la fórmula de Besnier en 1989 (ecuación 2), se logró

determinar el contenido de humedad de las probetas acondicionadas, el cual tuvo un promedio de 53.80%, se podrá ver la humedad de cada probeta en el anexo 9.3, tabla 14

$$h = \frac{Ph - P_0}{P_0} * 100 \quad (5)$$

Al tener las probetas húmedas, se procedió a terminar con los 8 ensayos finales con humedad promedio de 53.8%, se realizaron 4 ensayos 5N de fuerza y otros 5 con 15N de fuerza, ambos tratamientos realizando creep durante 1 hora y 30 minutos.

Con los datos del software SmartLab Guidance del equipo de difracción de rayos x, se grafica utilizando el programa Origin pro 8.5, en donde, el eje y es la intensidad y el eje x es 2-Theta; los perfil de difracción de cada probeta permitieron el cálculo del índice de cristalinidad por el método de Segal, con la formula:

$$IC(\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \quad (6)$$

Luego se calculó el índice de cristalinidad con el área bajo la curva de los picos cristalinos, según Ruland, ubicados en 2 theta en los ángulos 15,8°, 22,7° y 34,5°, luego se le resta la zona amorfa, en donde se ubica una función Gaussiana en Angulo de 19°, y finalmente se divide en el área total del difractómetro. Cabe destacar que Origin pro 8.5, tiene herramientas para realizar estos cálculos, por lo tanto se realizan directamente en el programa

Como ejemplo de cálculo, se puede evidenciar en la figura14, perfil de difracción de la probeta 4B, con humedad de 58.57%, y 5N de fuerza, en donde se identifica el pico Gaussiano amplio, de color rojo, en el valle del pico 16.7° y 22.4°, esa es la zona amorfa, que se resta al área de los 3 picos que se pueden ver, y finalmente esto, se le resta el área total del perfil de difracción.

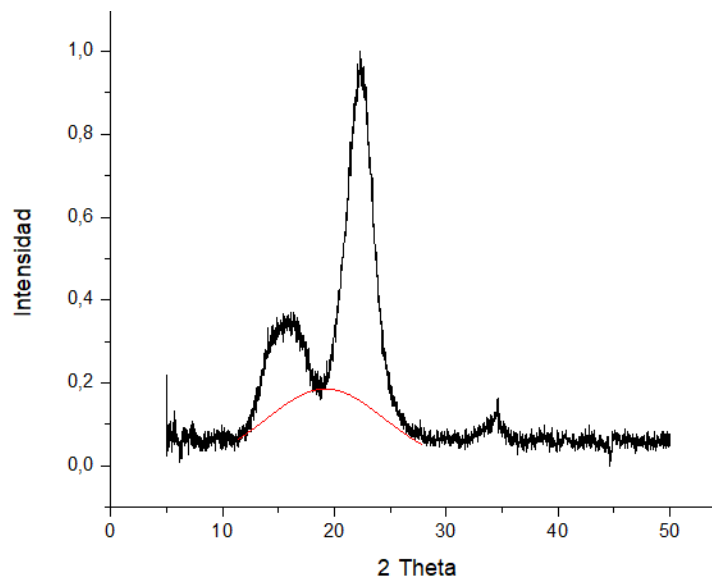


Figura 14 Perfil de difracción probeta 4B H 57.58%, 5N

Además de este análisis, se aplicó el método de refinamiento de Rietveld, con la base de datos de celulosa Alfa, Beta y amorfa de Pawlay and bail, de donde se obtuvieron datos de porcentaje de celulosa Alfa, Beta y amorfa, en cada probeta y con esto se logró sacar el índice de cristalinidad. Además, se obtuvieron datos de las dimensiones (a, b y c) de las celdas unitarias (ver figura 1 y 2) de la celulosa alfa y beta, junto con sus volúmenes respectivos. Todo esto se logró con el software TOPAS-Academic V6 ®, el cual básicamente realiza la operación de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de las muestras; tuvo un porcentaje de error de cerca del 3% de error, de acuerdo con el modelo usado, esto, ya que, en los perfil de difracción existía una parte de la lectura de un metal, la cual no se pudo sacar.

Finalmente, los resultados logrados se compararon con los otros dos métodos, también se compararon las dimensiones de cada celulosa en los diferentes tratamientos, junto con el porcentaje de estas; para esto se usó el programa R estudio.

## 6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Resultados

El IC que mejor se adapta al método de refinamiento de Rietveld es el método de Segal, en cuanto a porcentajes, pero no en la respuesta de cada método para obtener IC a los diferentes tratamientos, por lo tanto, se asumió el método de Segal como indicador de esfuerzo que es sometida la probeta.

Por otro lado, se observó un aumento en el IC del método de refinamiento de Rietveld en los tratamientos con los niveles más alto de humedad, esto se debe al reordenamiento de las zonas menos ordenadas, lo que favoreció con el aumento de celulosa Alfa (triclínica).

Finalmente se encontró un aumento en el dominio cristalino de la celulosa alfa en los tratamientos con mayor humedad, lo que está directamente relacionado con el aumento de las dimensiones de la celulosa alfa.

### 6.2 Discusión

Antes de comenzar se debe tener en cuenta que existen dos factores y dos niveles por factor, en donde, el primer factor es fuerza con el que se realiza Creep y sus niveles es 5 y 15N, el segundo factor es humedad y sus niveles son 5,85% y 53,80%, se hablara de tratamiento 1, que corresponde a 15 N de fuerza y un promedio de 53.80% de humedad, tratamiento 2, que corresponde a 5N de fuerza y humedad promedio de 5.85%, tratamiento 3, que implica 15N de fuerza y humedad de 53.85%, en promedio y, por último, tratamiento 4, de 5N de fuerza y humedad de 5.85%, en la tabla 2, se puede ver un resumen de los tratamientos. Cabe destacar que el porcentaje de humedad ambiente y luego de 12 minutos de estar sometido a humedad, se puede ver en la tabla 14 del anexo 9.3.

**Tabla 2 Resumen tratamientos**

Experimento	Factor A: Creep (N)	Factor B: Humedad (%)
Tratamiento 1	15	53.80
Tratamiento 2	5	53.80
Tratamiento 3	15	5.85
Tratamiento 4	5	5.85

Para evaluar si existen diferencias en las medias de los distintos tratamientos, se realizó análisis de varianza, en espacio muestra, de una población con media desconocida, junto con test de Tukey de diferencias de medias y algunos gráficos que permiten diferenciar el comportamiento respecto al efecto de cada experimento, de acuerdo con el método para obtener el índice de cristalinidad.

La prueba de hipótesis considerada que  $H_0$ : todas las medias muestrales de los datos de las variables respuesta son iguales, versus,  $H_1$ : algunas de las medias son diferentes, lo que en general, se puede escribir como

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 \quad (4)$$

Versus

$$H_1: \mu_i \neq \mu_j \quad (5)$$

Para algún  $i \neq j$ , con  $i, j = 1, 2, 3$  y  $4$

### 6.2.1 Análisis de los diferentes métodos para obtener índice de cristalinidad:

En cuanto a los métodos para obtener IC, la tabla 3 muestra un resumen de los datos

**Tabla 3: Medias de tendencia central y de dispersión, de cada método para obtener IC**

Tratamiento	Segal			Rietveld			Ruland	
	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana
T1	78.7	77.7	3.37	95.4	95.2	0.842	52.6	58.2
T2	78.7	78.7	4.08	90.5	90.5	2.45	56.3	58.6
T3	82.1	82.9	3.02	95.1	94.8	1.48	46.8	45.3
T4	85.4	85.7	1.81	91.8	91.9	0.455	59.9	61.7

La figura 15 presenta los diagramas de caja y bigote, para las distintas variables, se puede ver que las medianas parecen iguales, para la variable Ruland, no así, para las otras variables

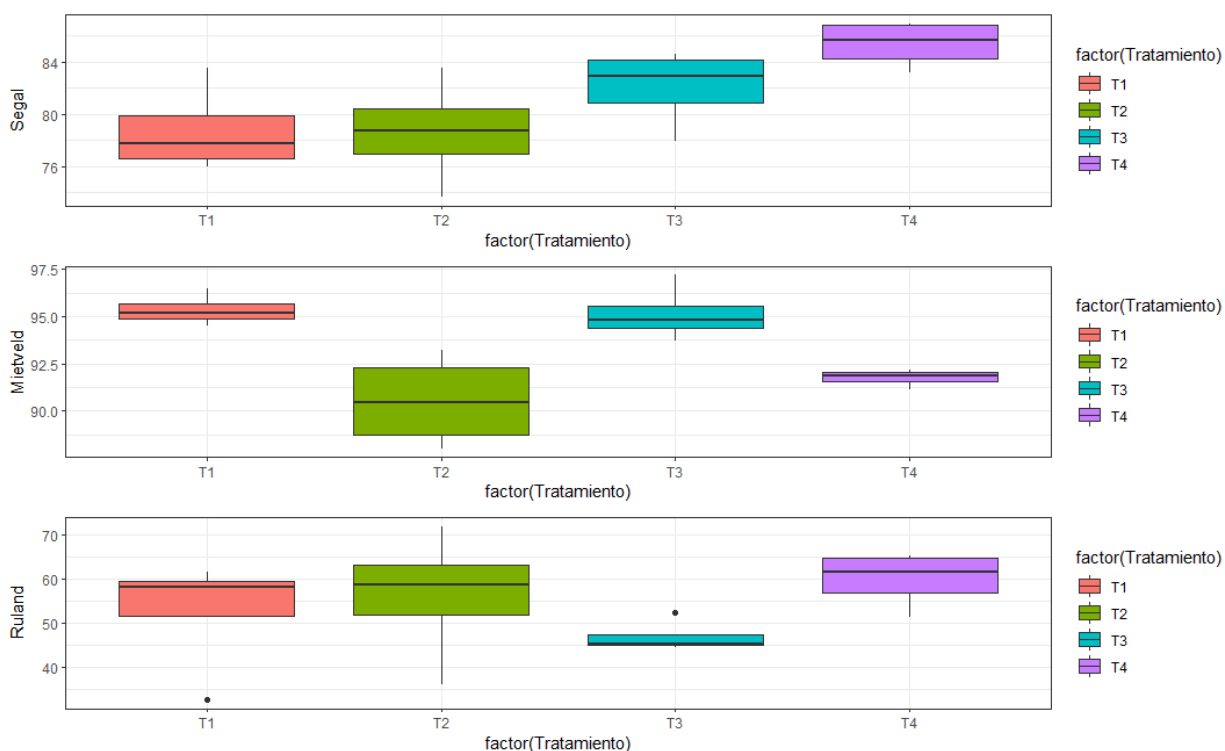


Figura 15 Diagrama de caja y bigotes, de diferentes métodos para obtener IC, autor

La tabla 4 siguiente presenta un resumen de los resultados del análisis de varianza para las distintas variables.

**Tabla 4: ANOVA de métodos para obtener IC**

Variable	F	Valor P	Conclusión
Segal	4.055	0.0333	Rechazar Ho
Rietveld	10.26	0.00125	Rechazar Ho
Ruland	1.09	0.391	No rechazar Ho

Al observar la tabla 4, se puede observar, que las medias son iguales para el IC calculado desde la proporción cristalina y no cristalina obtenidas desde el cálculo de las áreas totales bajo al curva y aplicando el Método de Ruland, por lo que, acuerdo al test de hipótesis, indica que la media del IC analizados por el método de Ruland no muestra variaciones considerables a diferencia con el IC calculado con el método de Segal y Rietveld, lo que es coincidente con lo mostrado en el grafico anterior (figura 15). Para saber que tratamientos tienen medias diferentes, para las variables Segal y Rietveld, se realizó el test de Tukey junto con su gráfico, los resultados obtenidos se muestran es las tablas 5 y 6, y figuras 16 y 17, siguientes.

**Tabla 5: Test de Tukey, método Segal**

Segal	diff	lwr	upr	Valor p
T1-T2	0.0006745	-0.06602534	0.06737434	0.99999
T3-T2	0.0342111	-0.03248874	0.10091094	0.454896
<b>T4-T2</b>	<b>0.06705972</b>	<b>0.00035988</b>	<b>0.13375956</b>	<b>0.048636</b>
T3-T1	0.0335366	-0.03316324	0.10023644	0.471097
T4-T1	0.06638522	-0.00031462	0.13308506	0.051223
T4-T3	0.03284862	-0.03385122	0.09954846	0.487879

Se puede observar para la variable Segal que los tratamientos T4 y T2, tienen medias diferentes (Valor  $p < 0.05$ )

**Tabla 6: Test de Tukey, método Rietveld**

Rietveld	diff	lwr	upr	Valor p
T4-T2	1.23250	-1.93900	4.40400	0.66524
<b>T3-T2</b>	<b>4.60075</b>	<b>1.42925</b>	<b>7.77225</b>	<b>0.00487</b>
<b>T1-T2</b>	<b>4.82300</b>	<b>1.65150</b>	<b>7.99450</b>	<b>0.00341</b>
<b>T3-T4</b>	<b>3.36825</b>	<b>0.19675</b>	<b>6.53975</b>	<b>0.03632</b>
<b>T1-T4</b>	<b>3.59050</b>	<b>0.41900</b>	<b>6.76200</b>	<b>0.02525</b>

T1-T3	0.22225	-2.94925	3.39375	0.99664
-------	---------	----------	---------	---------

Las medias de los tratamientos, destacados son diferentes.

Es importante destacar que no es necesario hacer esta prueba para la variable Ruland, dado que, el estadístico F, obtenido en el análisis de varianza resultó no significativo.

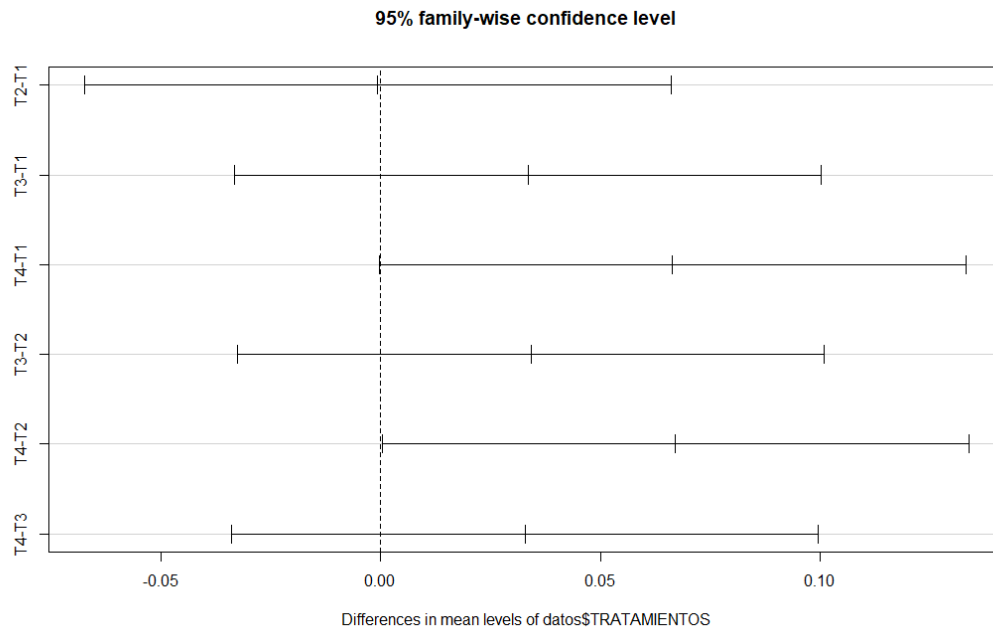


Figura 16 Grafico Test de Tukey, Método Segal

Como el 0 no corta el grafico (figura 16) de las diferencias entre los tratamientos T2 y T4, éstos tienen medias diferentes.

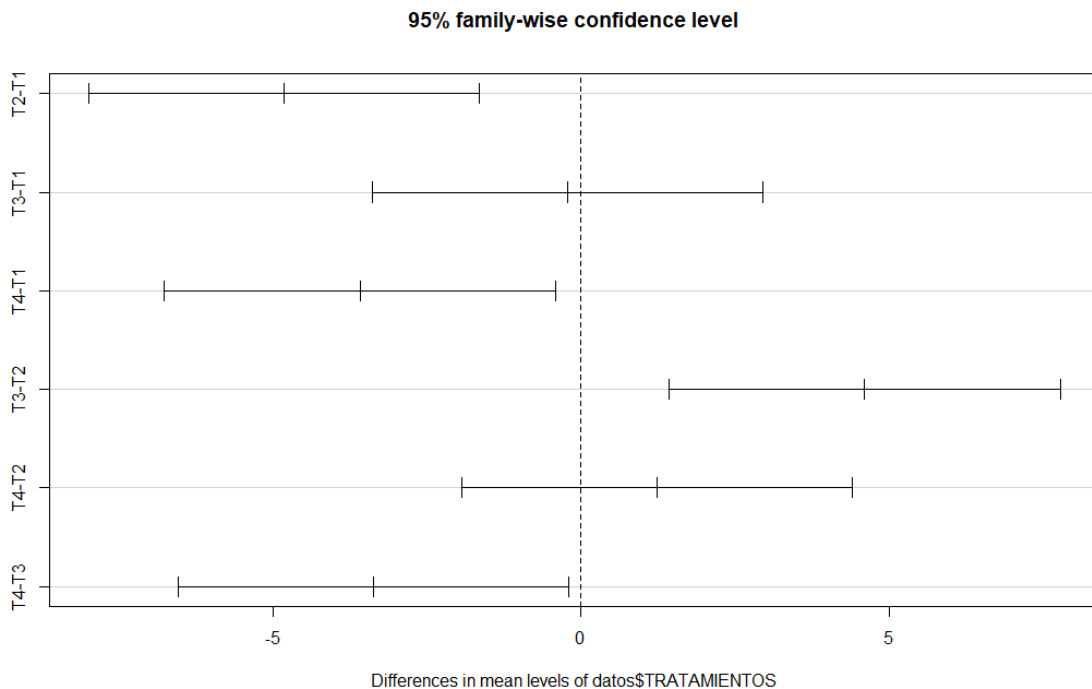


Figura 17: Grafico Test de Tukey, método Rietveld



En todos los casos en que el 0 no corta el gráfico (figura 17) del intervalo de confianza para las diferencias de medias quiere decir que los tratamientos involucrados son diferentes (T2 y T1; T4 y T1; T3 y T2; T4 y T3).

De los resultados presentados anteriormente se puede observar que no existe diferencia significativos en los tratamientos para el IC de Ruland, en cambio, para los IC de Segal y Rietveld si las hay, esto es, para el IC de Segal los tratamientos T2 y T4 tienen medias distintas, y para el IC de Rietveld los tratamientos T2 y T1; T4 y T1; T3 y T2; T4 y T3 tienen medias distintas.

En cuanto al IC de Ruland, se asume que no existe cambios significativos, ya que, los perfiles de difracción inevitablemente tienen considerado los factores instrumentales y del estado sólido, que no se puede discriminar directamente del cálculo matemático de las áreas representativas de las fases, como en el método de refinamiento de Rietveld que en el algoritmo matemático considera cada uno de los efectos que pueden causar aumento de la dispersión de los Rayos-X.

### **6.2.2 Método para obtener índice de cristalinidad por Segal**

Centrándose en el método para obtener IC de Segal, como se pudo evidenciar en la figura 15, existe una diferencia entre los tratamientos T1 y T2; T3 y T4. Estos tratamientos mencionados anteriormente, tienen en común, la fuerza con la que se realizó la carga constante por 1 hora y 30 minutos al realizar tracción, donde, T1 y T2, fueron de 15 N y T3 y T4, fueron de 5N, es por esto que se plantea que, el método para obtener IC de Segal, aunque es el que mejor se asemeja a los datos entregados por el método de refinamiento de Rietveld, no se podría considerar un método correcto al comparar muestras con diferentes porcentajes de contenido de humedad, ya que, no muestra una diferencia entre mayor o menor humedad, pero si, se ve reflejado una diferencia en el esfuerzo que ejerce la probeta, ósea, Incremento de la orientación preferencial de la fibra de celulosa.

La figura 18 muestra dos índices de difracción de cada probeta, en el perfil de difracción superior, se encuentran los que tienen 5N de fuerza y en la parte inferior los que tienen 15 N de fuerza, se puede observar que la existe una diferencia entre la altura del pico mayor (002) y la altura del valle entre los dos picos (zona amorfa), que serían las dos variables de la ecuación 1, del método de obtención de IC de Segal. La diferencia entre las alturas de las intensidades del aspecto conceptual anteriormente mencionado de los perfiles de difracción de 15N es menor a la de los índices de difracción de 5N, lo que llevaría que, mientras menor sea la fuerza con la que se realiza tracción mayor será el IC por Segal, el promedio del tratamiento 1 y 2, que fueron los que se realizaron a 15N fue de 78.2 y el promedio del tratamiento 3 y 4, realizados a 5N fue de 84.3.

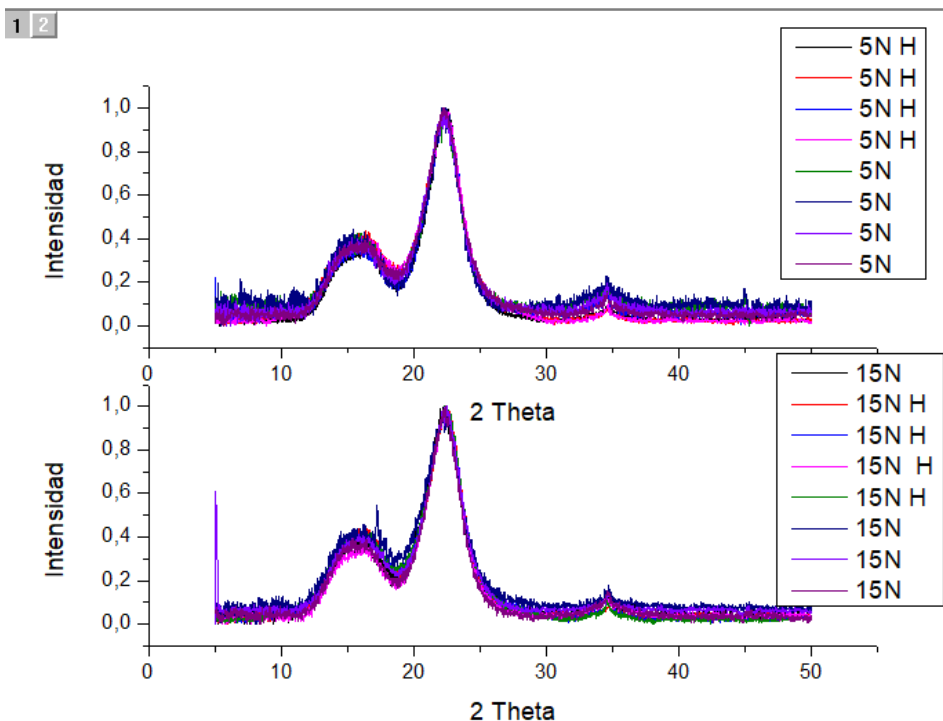


Figura 18 Perfil de difracción Celulosa en diferentes niveles de fuerza

### 6.2.3 Porcentajes de celulosa alfa, beta y amorfa, para los diferentes tratamientos, según método de refinamiento de Rietveld

En cuanto al porcentaje de celulosa alfa, beta y amorfa, se realizaron los mismos análisis de varianza y test de tukey de diferencias de medias, la tabla 7, muestra un resumen de los datos

**Tabla 7: Medias de tendencia central y de dispersión, porcentaje de cada celulosa**

Tratamiento	% Celulosa Alfa			% Celulosa Beta			% Celulosa Amorfa		
	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.
T1	16.7	15.0	5.19	78.6	80.8	5.26	4.64	4.79	0.843
T2	15.8	15.8	5.35	74.7	73.6	7.44	9.46	9.53	2.45
T3	17.7	17.7	5.71	77.4	80.4	6.60	4.86	5.19	1.48
T4	13.6	13.6	5.53	78.1	79.9	5.17	8.23	8.12	0.46

La figura 19 presenta los diagramas de caja y bigote, para los distintos porcentajes de cada celulosa, se puede ver que las medianas parecen iguales, para la variable alfa y beta, no así, para la variable del porcentaje de celulosa amorfa

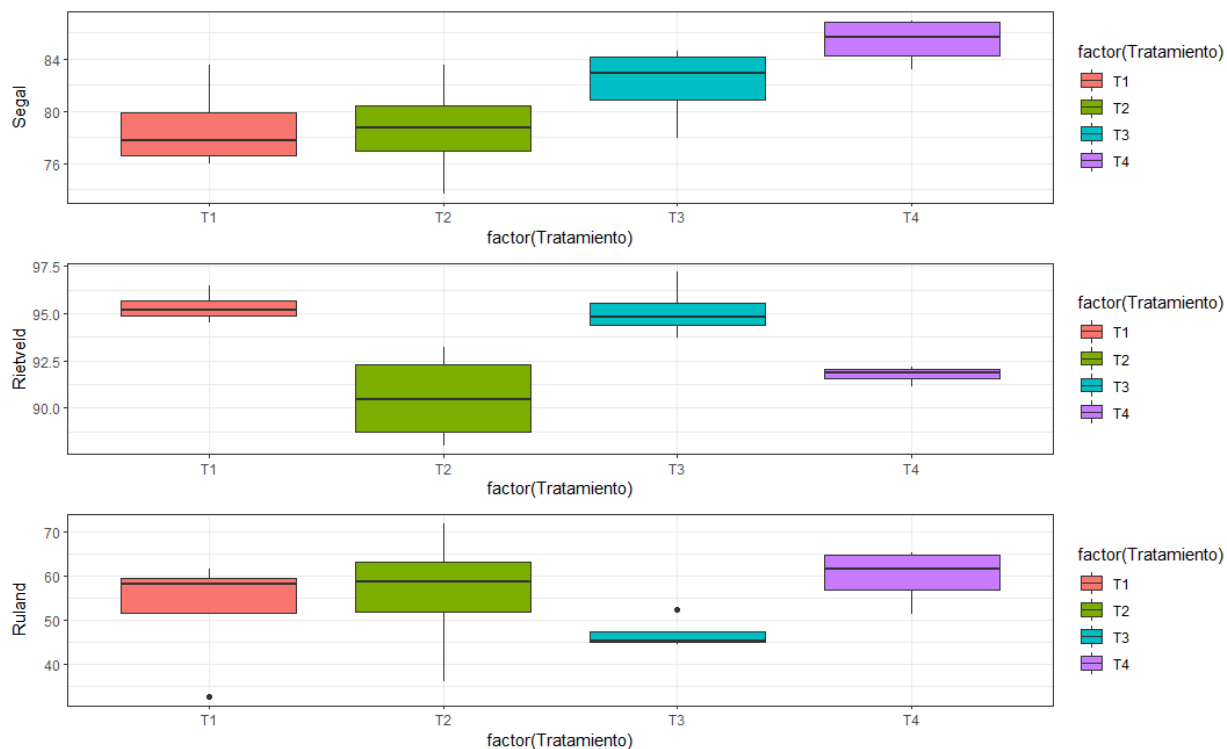


Figura 19: Diagrama de caja y bigotes, porcentaje celulosa Alfa, Beta y amorfa

La tabla 8 siguiente presenta un resumen de los resultados del análisis de varianza para los distintos parámetros obtenidos. Al observarla, se puede indicar, que las medias son iguales para la variable del porcentaje de celulosa Alfa y Beta y diferente para el porcentaje de celulosa amorfa, lo que es coincidente con lo mostrado en el grafico anterior (figura 19).

**Tabla 8: ANOVA porcentaje de celulosas**

Variable	F	Valor P	Conclusión
%Celulosa Alfa	0.407	0.75100	Rechazar Ho
%Celulosa Beta	0.315	0.81400	Rechazar Ho
%Celulosa Amorfa	10.26	0.00125	No rechazar Ho

Si se compara la figura 15, específicamente los valores obtenidos por el método de refinamiento de Rietveld, con la figura 19, específicamente la variable del % de la celulosa amorfa, se observa un incremento en el IC, en los tratamientos T1 y T2 y una baja de estos mismos tratamientos en la variable amorfa, por lo tanto, los datos concordarían entre sí, al disminuir el porcentaje de celulosa amorfa debería aumentar el IC, pero lo que tienen en común los tratamientos T1 y T2, es que tienen el mismo contenido de humedad, esto se puede asumir, por el reordenamiento de las cadenas de celulosas menos ordenadas (celulosa amorfa), las cuales favorecieron la creación de celulosa Alfa,

además, se debe incluir que las medidas fueron hechas en madera, cual incluye otras macromoléculas que contribuyen a la proporción amorfa como hemicelulosa y lignina.

### 6.2.4 Análisis de los parámetros de Red cristalina de la celulosa alfa y beta

En cuanto a la celda unitaria de la celulosa alfa (triclínica), la Tabla 9, muestra un resumen de los datos de los parámetros a, b y c de esta.

**Tabla 9 Medias de tendencia central y de dispersión, dimensiones de celda unitaria celulosa Alfa**

Tratamiento	a			b			c		
	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.
T1	6.20	6.20	0.0289	5.80	5.80	0.00865	11.1	11.1	0.186
T2	6.19	6.14	0.132	5.78	5.75	0.0742	10.8	10.8	0.422
T3	6.21	6.21	0.0261	5.55	5.79	0.468	11.0	11.1	0.160
T4	6.15	6.16	0.0437	5.79	5.80	0.0235	10.5	10.4	0.233

A continuación, se puede observar el diagrama de caja y bigotes (figura 20) de las dimensiones (a, b y c) de la celda unitaria de la celulosa Alfa, medido en Ångstroms [Å]

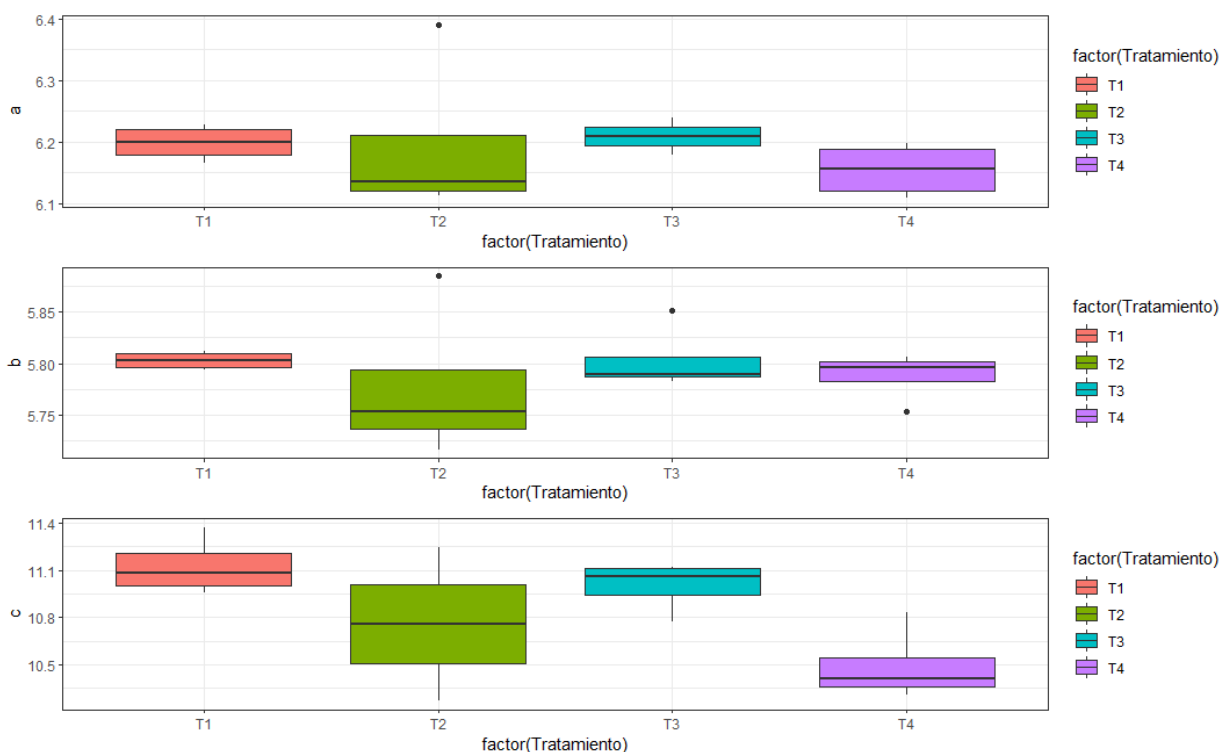


Figura 20 Figura 19: Diagrama de caja y bigotes, dimensiones celda unitaria celulosa Alfa, medido en Å

En la figura 20, se puede observar cómo aumentan los valores de todas las dimensiones de la celda unitaria de alfa, en los tratamientos 1 y 3, los cuales son los que contienen una mayor humedad (53,80%). Por lo que, se asume que existe un aumento del tamaño del cristalito, esto por la

absorción de agua en las primeras cadenas de celulosa, por lo que el aumento de la dimensión a y b es poco significativo, como se pudo observar en la tabla 10.

**Tabla 10: ANOVA, dimensiones celda unitaria celulosa Alfa [Å]**

Variable	F	Valor P	Conclusión
a	0.445	0.7250	Rechazar Ho
b	0.997	0.4270	Rechazar Ho
c	4.293	0.0282	No rechazar Ho

En cuanto a la dimensión de la celda unitaria, específicamente en el parámetro c, existe un aumento significativo, como se puede ver en la tabla 10, esto se asume que es por el aumento de plasticidad (en esa dirección) de los enlaces al tener contacto con el agua, lo que se vería favorecido, al estar sometidos a tracción. Se observa que al estirar en la dirección del parámetro c, se estira el parámetro b, lo que se correlacionaría con lo que se puede ver en figura 21 que hay una disminución en el Ángulo Beta.

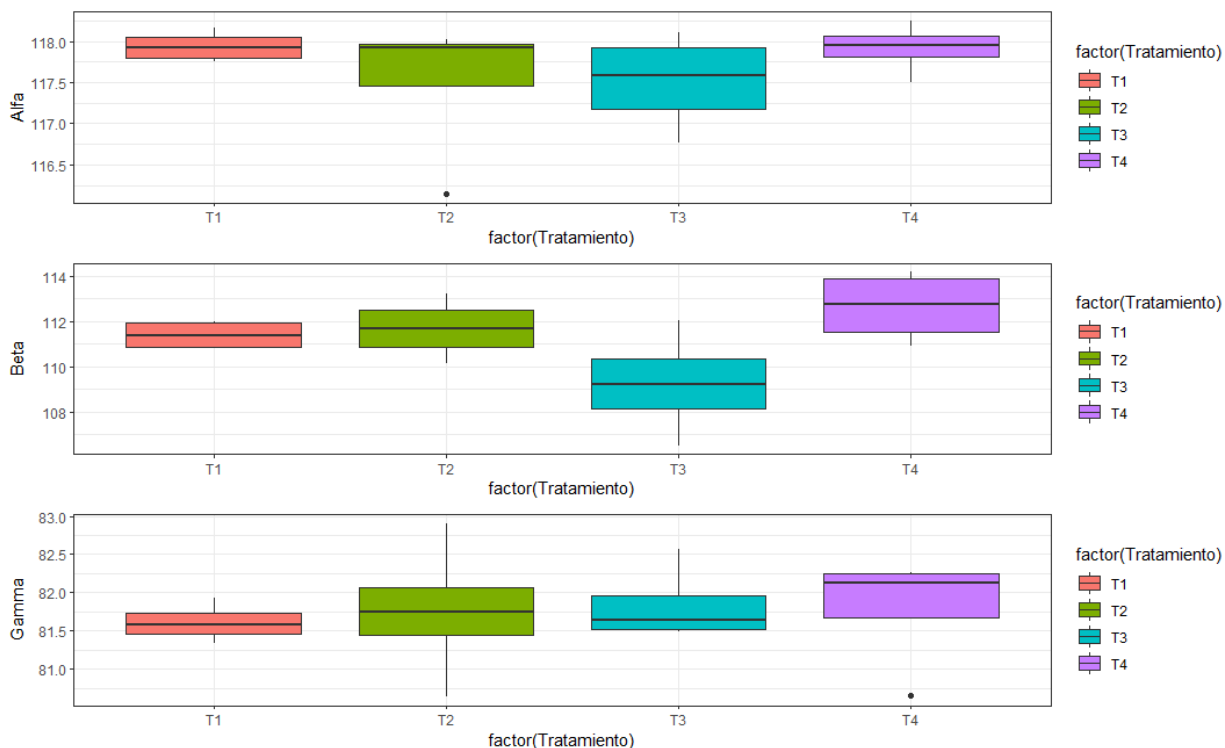


Figura 21 ángulos de celda unitaria de celulosa alfa

Por otro lado, en la figura 22, se puede observar que existe una correlación lineal de 0,54 por lo que la dimensión b y c dependen entre sí.

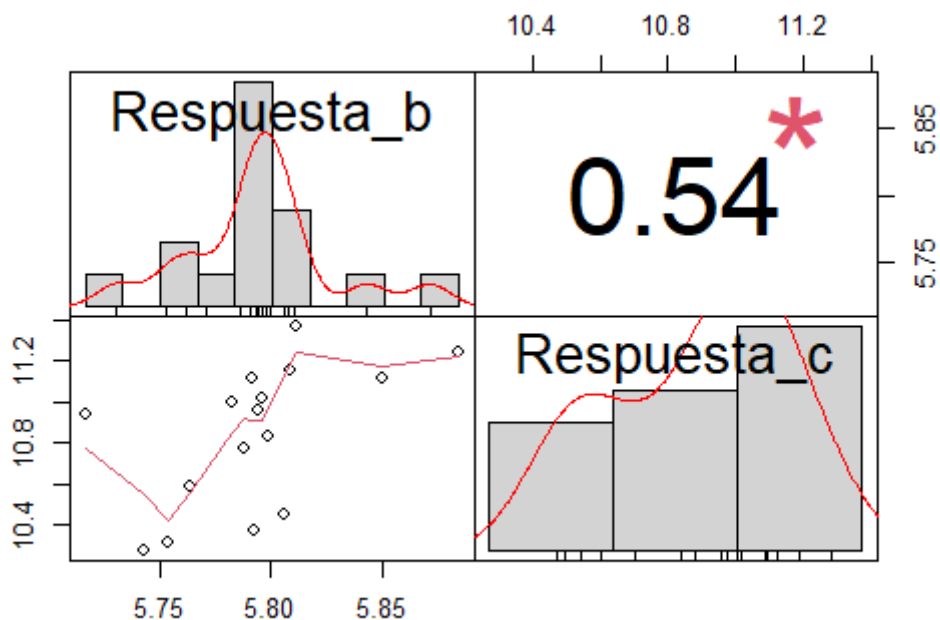


Figura 22 Correlación lineal de dimensiones de la celda unitaria de celulosa alfa b y c, medido en Å

En cuanto a la celda unitaria de la celulosa beta (monoclínica), la Tabla 11, muestra un resumen de los datos de los parámetros a, b y c de esta.

**Tabla 11: Medias de tendencia central y de dispersión, dimensiones de celda unitaria celulosa Beta [Å]**

Tratamiento	a			b			c		
	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.
T1	7.95	7.93	0.0379	8.15	8.15	0.0385	10.6	10.5	0.175
T2	7.96	7.94	0.0447	8.22	8.19	0.117	10.3	10.3	0.108
T3	7.95	7.94	0.0286	8.09	8.10	0.106	10.5	10.5	0.177
T4	7.94	7.94	0.0155	8.20	8.15	0.128	10.5	10.5	0.131

A continuación, se puede observar el diagrama de caja y bigotes (figura 23) de las dimensiones (a, b y c) de la celda unitaria de la celulosa Beta, medido en  $\text{\AA}$

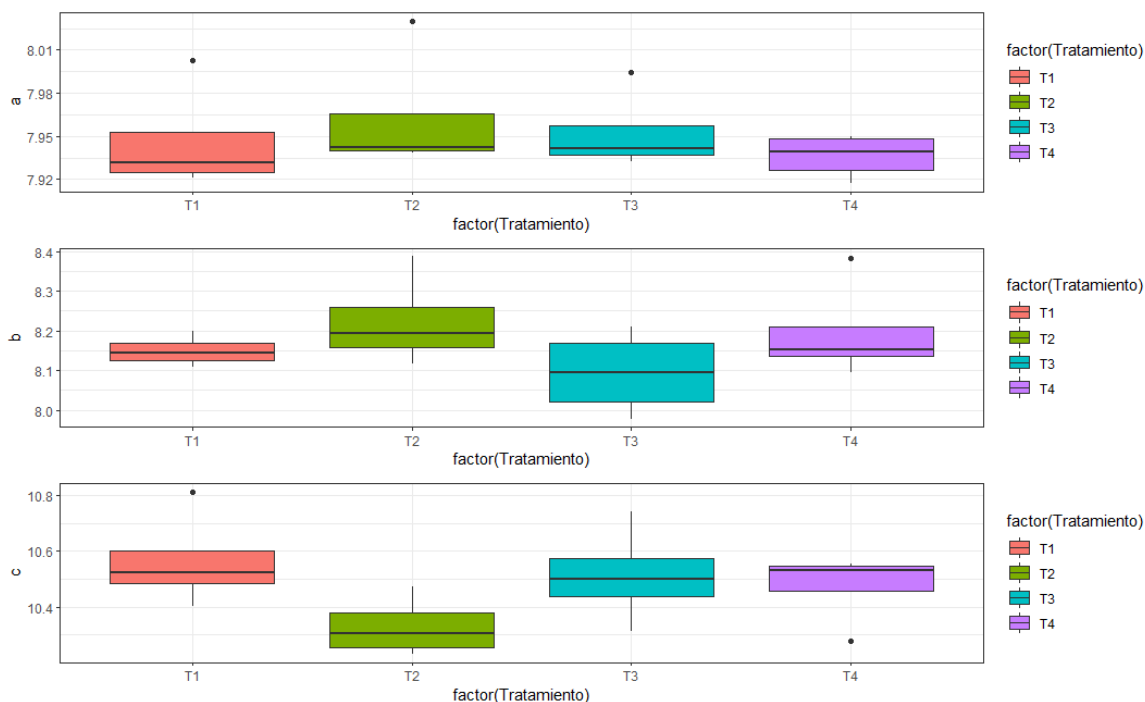


Figura 23: Diagrama de caja y bigotes, dimensiones celda unitaria celulosa Beta, medida en  $\text{\AA}$

De acuerdo a la figura anterior, existe un aumento del parámetro c en los tratamientos 1 y 3 y una disminución de los parámetros a y b, en los mismos tratamientos, por lo que, se asume que el plano (1-11) de la celulosa alfa (tricíclica), se interpone epidaxialmente en el plano (200) de la celulosa beta (monoclínica), entonces al ser perpendicular al plano c, existe un aumento en este parámetro, pero un aumento poco significativo, como se puede observar en la tabla 2, al igual que el resto de los parámetros de las dimensiones de la celulosa Beta.

**Tabla 12: ANOVA, dimensiones celda unitaria celulosa Beta [ $\text{\AA}$ ]**

Variable	F	Valor P	Conclusión
a	0.462	0.714	Rechazar Ho
b	1.184	0.357	Rechazar Ho
c	1.808	0.199	Rechazar Ho

En cuanto al volumen de la celda unitaria la celulosa alfa (triclínica) y la celulosa Beta (monoclínica) la Tabla 13, muestra un resumen de los datos.

**Tabla 13: Medias de tendencia central y de dispersión, volumen celulosa Alfa y beta [Å<sup>3</sup>]**

Tratamiento	Vol. Celulosa Alfa			Vol. Celulosa Beta		
	Media	Mediana	S.d.	Media	Mediana	S.d.
T1	329	328	5.46	680	675	11,4
T2	317	319	21,0	672	670	4,08
T3	332	333	0,0261	672	673	3,6
T4	304	303	0,0437	677	678	3,62

A continuación, se puede observar el diagrama de caja y bigotes del volumen de a celulosa Alfa y Beta, medidos en Ángstroms cubico Å<sup>3</sup>.

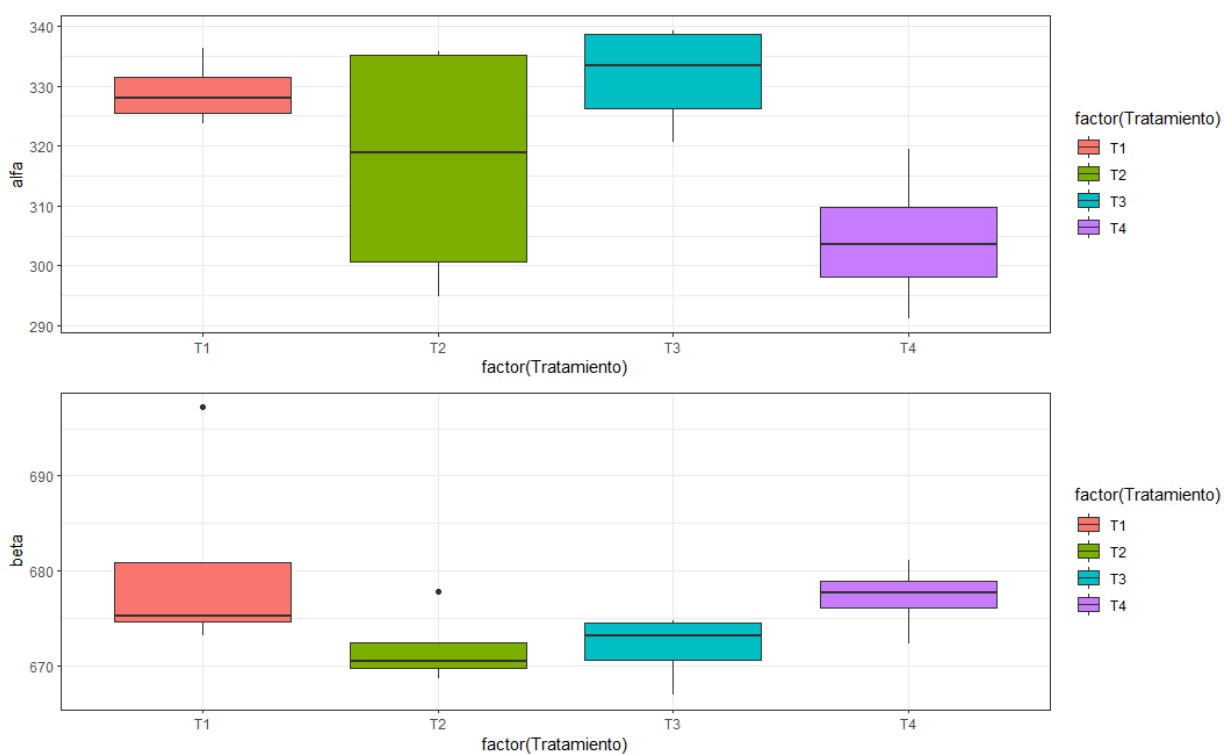


Figura 24: Diagrama de caja y bigotes, volumen celulosa Alfa y Beta, medido en Å<sup>3</sup>

Como se puede observar en la figura 24, existe un aumento del volumen de la celulosa Alfa en el tratamiento T1 y T3, los cuales son los que tienen un mayor contenido de humedad, esto se debe al aumento del dominio cristalino de la celulosa Alfa explicado anteriormente y por el reordenamiento de las zonas amorfas, las cuales al reordenarse favorecieron la creación de la celulosa Alfa. En cuanto a la celulosa Beta, no existe un cambio significativo, como lo indica la tabla 14, de acuerdo con los diferentes tratamientos, ya que, las dimensiones de la celda unitaria de la celulosa Beta, no se vieron afectadas.



**Tabla 14: ANOVA volumen celulosa Alfa y Beta, Å<sup>3</sup>**

Variable	F	Valor P	Conclusión
Vol. Celulosa Alfa	3.528	0.0486	No rechazar Ho
Vol. Celulosa Beta	1.586	0.244	Rechazar Ho

La siguiente tabla, muestra un resumen de la composición de la celulosa sometida a diferentes tratamientos y la de una probeta piloto (s/t, sin tratamientos), además de las dimensiones de las celdas unitarias de cada celulosa cristalina. Cabe destacar que los datos tabulados, son las medias de cada tratamiento y los parámetros a, b y c de cada celulosa se midió en Angstrom y los volúmenes en Å<sup>3</sup>.

**Tabla 15 Comparación celulosa con y sin tratamiento**

Tratamiento	Celulosa Alfa					Celulosa Beta					Amorfa
	%	a	b	c	Vol.	%	a	b	c	Vol	%
T1	16.7	6.20	5.80	11.1	329	78.6	7.95	8.15	10.6	680	4.64
T2	15.8	6.19	5.78	10.8	317	74.7	7.96	8.22	10.3	672	9.46
T3	17.7	6.21	5.55	11.0	332	77.4	7.95	8.09	10.5	672	4.86
T4	13.6	6.15	5.79	10.5	304	78.1	7.94	8.20	10.5	677	8.23
s/t	7.69	6.21	5.90	11.03	330	81.7	7.94	8.38	10.2	648	10.63

Se observa que existen una diferencia entre la probeta piloto, sin tratamientos (s/t), con las demás probetas sometidas a diferentes tratamientos. Centrándose en el volumen de cada celda unitaria cristalina, se asume, que al estar sometidas a tracción en diferentes niveles (5N y 15N) existe un reordenamiento de las celdas unitarias, por lo tanto, el volumen de la celulosa Alfa disminuye, lo que se puede evidenciar más al comparar los datos de s/t con T2 y T4, sometidos a tracción con 15 y 5N, respectivamente y con contenido de humedad de 5.85% aprox, entonces, a mayor fuerza de tracción menor será el volumen del cristal, lo que se correlaciona con lo que se comentó anteriormente del método de Segal, ya que, el tamaño del cristalito está directamente relacionado con la intensidad del pico de difracción.

Por otro lado, en cuanto a los tratamientos T1 y T3 (con contenido de humedad de 53.80% aprox), al tener mayor humedad existe una absorción de agua en las primeras cadenas de celulosa, como se puede ver en los parámetros de la celda unitaria a, b y c de la celda unitaria, de la celulosa alfa, cabe destacar que estos datos son similares a los de la probeta piloto.

En cuanto al porcentaje de celulosa cristalina (Alfa y Beta) y el componente amorfo, la probeta sin tratamiento contiene 7.69% de celulosa Alfa, 81.7% de celulosa Beta y 10.63% de componente amorfo, comparado con los tratamientos con bajo contenido de humedad existe un reordenamiento de la parte menos ordenada de la celulosa (componente amorfo), disminuyendo un 1.17% en el

tratamiento con mayor fuerza de tracción y un 2.4%, en el tratamiento con menor fuerza de tracción, comparada con los tratamientos con mayor contenida de humedad, que el componente amorfo disminuye un 5.99% en tratamientos con mayor fuerza de tracción y 5.77% en tratamientos con menor fuerza de tracción.

Por último, se observa que los reordenamientos de las zonas menos ordenadas (componente amorfa) favorecen en el aumento de la celulosa Alfa.

## **7 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.**

### 7.1 Conclusiones

Se puede indicar que se cumplió con la cuantificación de los índices cristalinos por diferentes métodos, y sus valores tienen correlación, pero los valores obtenidos son diferenciados para los indicadores de cristalinidad.

En cambio, el Método de Segal, depende de la orientación preferencial de la fibra y de la orientación del estiramiento.

El método de Ruland y Newman está completamente sujeto a las consideraciones matemáticas que fueron realizadas para presentar los valores finales

No obstante, el método de Rietveld, de acuerdo con la literatura y a los datos obtenidos se aprecia los diferentes comportamientos de muestras sometidas a evaluación.

### 7.2 Recomendaciones

- 1.- Realizar el acondicionamiento de las probetas, con una cantidad específica de agua, para así lograr menos varianza de datos en el contenido de humedad.
- 2.- Realizar mismos procedimientos para diferentes porcentajes de madera temprana y tardía.

## 8 REFERENCIAS

- Abe K, Yamamoto H Mechanical interaction between cellulose microfibril and matrix substance in wood cell wall determination by X-ray diffraction. *J Wood Sci* 51: 334–338, 2005
- Agarwal U., Ralph S., Báez C. et al. Efecto del contenido de humedad de la muestra en el índice de cristalinidad de la celulosa estimado por XRD y el tamaño de los cristalitas. *Celulosa* 24 , 1971–1984, 2017
- Agarwal UP Evolution of wood-cellulose native structure upon thermal and hydrothermal Treatments. CELL Division Abstract # 202, ACS, 251st meeting, San Diego, 2016
- Atalla RH, Vanderhart DL. Native cellulose: a composite of two distinct crystalline forms. *Science*. 1984
- Besnier R., “Semillas: biología y tecnología”. Ediciones Mundi-Prensa. España, 1989
- Carranza M., Duffo G., Farina S. “Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales”. Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2009.
- Córdoba R., Conceptos básicos sobre el secado de la madera, *Revista forestal “Kurú”*, 2005
- Coronel, E. O. Fundamentos de las propiedades físicas y mecánicas de las maderas. Primera parte: Fundamentos de las propiedades físicas de la madera. Instituto de tecnología de la madera, Fac. de Cs. Forestales. Santiago del Estero. Argentina. 1994.
- Cristofanini C., Melo R.. Proceso discontinuo de pulpaje kraft con preimpregnación de astillas. 1992
- Cruz J, “Consideraciones tecnologías en la protección de la madera”, Comisión Nacional Forestal, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, 2010.
- Cullity B. D., “Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Edition”, Addison-Wesley Publishing, 1956
- Diaz-vaz J.; Poblete H.; Juacidas R.; Devlieger F. Maderas comerciales de Chile. Tercera edición. Chile. 91 p. 2002
- Evans R., Newman R. H., Roick U.C, Suckling I.D., Walls A. F. A., “Changes un cellulose crystallinity during Kraft pulping”, comparison d infrared, X-ray diffraction and solid state NMR results, *Holzforschung*, 1995
- Fengel, D., G, Wegener. Wood chemistry, ultraestructure reaction, Walter de Gruyter, Berlín. p.2-220 1984
- Focher B., Capretti G., Marzetti A. Kotka B., Hua X, Kaliaguine S., “Sulfonated aspen pulps. Effect of vapor-phase cooking temperatura on the fiber structure”, *Cellulose Chemistry and Technology*, 1994.

- Franke B., Quenneville P.: Numerical Modeling of the Failure Behavior of Dowel Connections in Wood. *Journal of Engineering Mechanics* 2011, 137:186-195
- French AD, Santiago Cintrón M Polimorfía de celulosa, tamaño de cristalito e índice de cristalinidad de Segal. *Celulosa* 20: 583–588, 2013
- Garvey CJ, Parker IH, Simon GP: On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromol Chem Phys* 2005, 206:1568-1575.
- He J, Cui S, Wang S-Y: Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate. *J Appl Polym Sci* 2008, 107:1029-1038.
- Hult L E, Iversen T, Sugiyama J: Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose* 2003, 10:103-110.
- Klein C., Hurlbut C.S., *Manual de Mineralogía* Editorial Reverté. España. 2006
- Langan, P., Nishiyama, Y., and Chanzy, H. “X-ray structure of mercerized cellulose II at 1 Å resolution,” *Biomacromol.* 2, 410-416. DOI: 10.1021/bm005612q. (2001).
- Lofty M., El-osta' M., Welleood R., “Short-term creep as related to cell-wall crystallinity”, faculty of Forestry, University of British Columbia, 1972
- Lu H, Gui Y, Zheng L, Liu X. Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International.* 2013
- Mata J., *Influencia de la humedad de la madera en la evaluación de las propiedades mecánicas del pino silvestre mediante técnicas no destructivas*, Universidad Politécnica de Madrid, 2011
- Morán JI, Alvarez VA, Cyras VP, Vázquez A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose.* 2008;15:149-59.
- Morris J., “Secado de la madera”, Universidad Distrital, 2008.
- Newman RH: Homogeneity in cellulose crystallinity between samples of *Pinus radiata* wood. *Holzforschung* 2004, 58:91-96.
- Nishiyama, Y., Langan, P., and Chanzy, H. “Crystal structure and hydrogen- bonding system in cellulose 1 beta from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction,” *J. Amer. Chem. Soc.* 124(31), 9074-9082. 2002
- Nisizawa K: Mode of action of cellulases. *J Ferment Technol* 1973
- Ortega M., Camerero J., “La Memoria de los Árboles. La información del territorio contenida en los anillos de crecimiento de la madera”, *Naturaleza Aragonesa*, n.º 33 (2016)
- Ott E., Spurlin H., Grafflin M. “Cellulose and cellulose derivatives part I. 2º ed” New York , Interscience Publishers 1963.

- Park et al., Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance *Biotechnology for Biofuels* 2010
- Pico C., López M.L., Veiga M.L.. *Cristaloquímica de Materiales*. Editorial Síntesis. España. 2007
- Revol J., Bradford H., Giasson J., Marchessault R. H., Gray D.G., Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 14, Issue 3, 1992
- Ruland W: X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Cryst* 1961
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., and Conrad, C. M. “An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer,” *Textile Res. J.* 29(10), 786-794. 1959
- Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*. 2010
- Soto D., Gysling J., Kahler C., Poblete P., Álvarez V., Pardo E., Bañados J., Baeza D. ANUARIO FORESTAL. Instituto Forestal, Chile. Boletín Estadístico N° 180. P. 257. 2021
- Stulz R., Mukerji K.: “Materiales de construcción apropiados”, Southampton Row London WC1B 4HH, UK 1993.
- Sugino H, Sugimoto H, Miki T, Kanayama K Fine structure changes of wood during moisture adsorption and desorption process analyzed by X-ray diffraction measurement. *Mokuzai Gakkaishi* 53:82–89, 2007
- Suarez T., Berger G., “Descripciones de las propiedades físicas y mecánicas de la madera”, editorial universitaria, 2009
- Teeäär R, Serimaa R, Paakkarl T: Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods. *Polym Bull* 1987
- Wang L, Han G, Zhang Y. Comparative study of composition, structure and properties of *Apocynum venetum* fibers under different pretreatments. *Carbohydrate Polymers*. 2007
- Wilkie JS Carl Nägeli and the fine structure of living matter. *Nature* 1961
- Young R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography. OXFORD University Press. New York. 1993.

## 9 ANEXOS.

### 9.1 Sistemas cristalinos

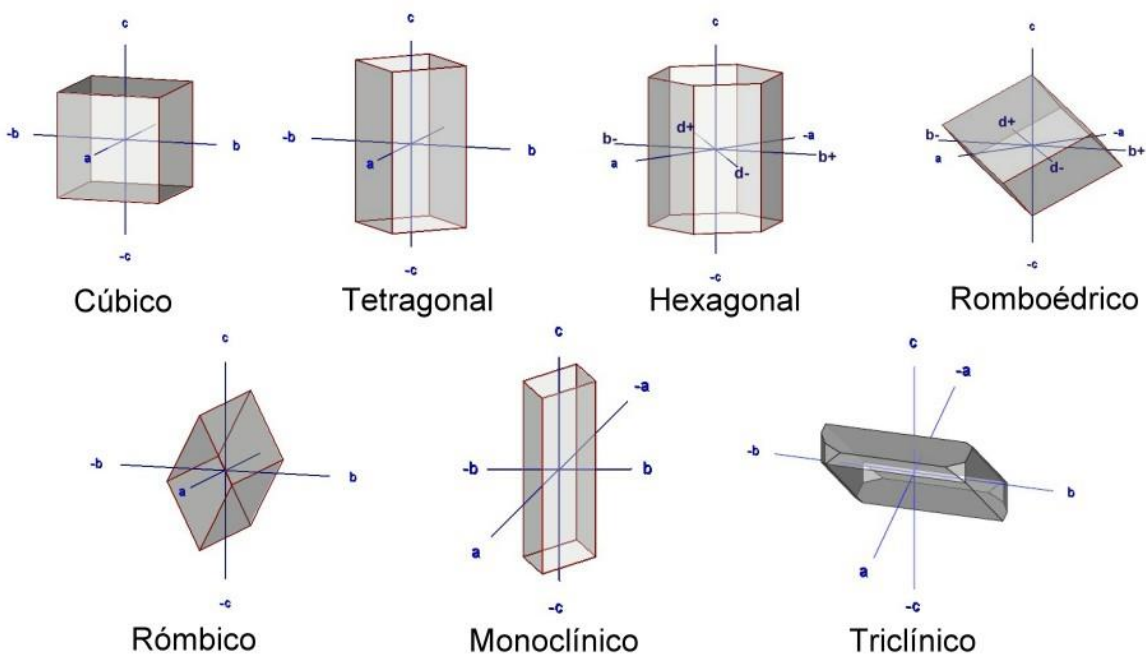


Figura 25 Representación de los 7 sistemas cristalinos, Llopis 2018

### 9.2 Catorce redes de bravais en tres dimensiones

Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Figura 26 catorce redes de Bravais en tres dimensiones, Anghel D. 2003

9.3 Contenido de humedad probetas.

**Tabla 16 Contenido de Humedad de cada probeta**

	Seco	Ambiente	Humeda	%Ham	%H12
15N H12 12B	0,02296	0,02423	0,03416	5,53135889	48,7804878
15N H12 20B	0,02245	0,02402	0,03542	6,99331849	57,7728285
15N H12 6B	0,0172	0,01824	0,02541	6,04651163	47,7325581
15N H12 21B	0,0193	0,02046	0,02982	6,01036269	54,507772
5N H12 17B	0,02391	0,02538	0,03728	6,14805521	55,9180259
5N H12 2B	0,01578	0,01666	0,02451	5,57667934	55,3231939
5N H12 4B	0,01907	0,01999	0,03024	4,82433141	58,5736759
5N H12 8B	0,01623	0,01715	0,02463	5,6685151	51,7560074
			Promedio	5,84989159	53,112982