

## HIGROSCOPICIDAD DE MADERA DE *EUCALYPTUS GRANDIS* MODIFICADA TÉRMICAMENTE

### HYGROCOPICITY OF THERMALLY MODIFIED *EUCALYPTUS GRANDIS* TIMBER

Agostina Amilivia <sup>(1)</sup>, Jorge Martínez <sup>(2)</sup>, Andrés Dieste <sup>(3)</sup> (P)

(1) Ayudante de Investigación, Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay

(2) ME Ing. Qco., Profesor Agregado, Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay

(3) Dr. Ing. Agr., Profesor Adjunto, Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Uruguay

Dirección de contacto: andresdieste@fing.edu.uy; (P) Presentador

#### Código de identificación: T8-05

#### Resumen

La madera de *Eucalyptus grandis* presenta baja durabilidad natural, y, dadas sus características anatómicas, no es impregnable. Este trabajo analiza la modificación térmica de *E. grandis* y su efecto en la pérdida de masa, y la reducción de densidad y de higroscopicidad. Se modificaron térmicamente tablas de *E. grandis* en vacío ( $P=-100$  kPa) a 160 °C, 180 °C y 200 °C durante 1, 2 y 3 h. Después de los experimentos, se cortaron probetas de 5x20x20 mm (ExAxL), con las caras de mayor superficie correspondientes al plano transversal, y se suspendieron sobre soluciones salinas saturadas hasta alcanzar el contenido de humedad de equilibrio a 20 °C. Se observó que la pérdida de masa y la reducción de densidad es proporcional a la temperatura, y que, para una misma temperatura, la duración del proceso es indiferente para esas variables. A 200 °C se observa una pérdida de masa y una reducción de densidad de 19% y 26%, respectivamente. El análisis de los resultados experimentales de las isoterms de adsorción, a partir del modelo de Hailwood-Horrobin, indica que la modificación térmica tiene un efecto en la primera capa de adsorción de vapor de agua, provocado por la reducción de los grupos OH de la madera; por lo tanto, se observa una reducción moderada de la higroscopicidad en comparación con la madera sin modificar.

**Palabras clave:** *Eucalyptus grandis*; modificación térmica; higroscopicidad; Hailwood-Horrobin

#### Abstract

*Eucalyptus grandis* has low natural durability against fungi and insects, and, due to its anatomical characteristics, is not impregnable. This paper analyses the reduction of mass, density and higroscopicity caused by thermal modification of this timber. *E. grandis* boards were thermally modified in vacuum ( $P=-100$  kPa) at 160 °C, 180 °C and 200 °C for 1, 2 and 3 h. After the experiments, samples of 5x20x20 mm (TxWxL) were cut from the boards, exposing the cross-section plane, and suspended over saturated salt solution until equilibrium moisture content was reached to determine the sorption isotherms at 20 °C. It was observed that the reduction of mass and density is proportional to the temperature of treatment; however, for the same temperature, the variables were not affected by time. At 200 °C the reduction of mass and density is 19% and 26%, respectively. The analysis of the sorption isotherms based on the Hailwood-Horrobin model shows that the thermal modification affects the first layer of water adsorption, caused by a reduction of the OH groups in wood. Consequently, in comparison with unmodified *E. grandis* timber, there is a moderate reduction of hygrosopicity.

**Keywords:** *Eucalyptus grandis*; thermal modification; hygrosopicity; Hailwood-Horrobin

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la construcción con madera en Uruguay debe superar dos obstáculos que presenta las maderas de rápido crecimiento que se cultivan actualmente en el país para abastecer la demanda de construcción y carpintería, *Eucalyptus grandis* y *Pinus taeda*: 1) la durabilidad frente a hongos e insectos; 2) la estabilidad dimensional. El primer problema, al menos en el caso del pino, puede ser abordado con tratamientos de impregnación en profundidad. Sin embargo, consideraciones inevitables sobre el impacto ambiental del uso de químicos protectores de la madera, hacen que el desarrollo de nuevas tecnologías sea necesario [1]. Por otro lado, la impregnación en profundidad no resuelve los problemas de durabilidad natural del *E. grandis*, ni tampoco los de estabilidad dimensional de ambas especies. Por lo tanto, este trabajo analiza el efecto de la modificación térmica en la higroscopicidad de madera de *E. grandis* en piezas de sección comercial.

En único proceso la modificación térmica aumenta la estabilidad dimensional y la durabilidad de la madera. La modificación térmica consiste en el calentamiento de madera por encima de 150°C y hasta 260°C, durante un período de tiempo que depende de la especie, el espesor de las tablas, y la atmósfera de tratamiento, entre otras variables [2,3]. El calentamiento por encima de 150°C, aún durante unos pocos minutos, provoca la degradación de la hemicelulosa, que junto la lignina y la celulosa es uno de los componentes estructurales de la madera, provocando una reducción de los grupos OH disponibles para adsorber vapor de agua [4]. Por lo tanto, el material se vuelve menos higroscópico en comparación con la madera no tratada, lo que aumenta la estabilidad dimensional. Asimismo, disminuye la actividad de agua en la madera [5], contribuyendo a un aumento de la resistencia al ataque de agentes bióticos [6]. La madera de eucalipto es especialmente adecuada para este tipo de tratamiento, ya que debido a sus características anatómicas no es impregnable [7].

El presente trabajo tiene como objetivo determinar la reducción de contenido de humedad de equilibrio en madera de *Eucalyptus grandis* modificada térmicamente, en una atmósfera de vacío, comparando los resultados experimentales con las ecuaciones predictivas de Hailwood-Horrobin.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Tablas de *Eucalyptus grandis*, provenientes del norte de Uruguay de dimensiones 26x(80, 90 y 95)x(400, 420 y 430) mm (ExAxL) y contenido de humedad inicial de  $10.5 \pm 0.3$  (n=27,  $\alpha=0.05$ ) se trataron a 160, 180 y 200 °C durante 1, 2 y 3 h en una estufa de vacío (Cole Palmer, EEUU) (P=-100 kPa), considerando 3 repeticiones por tratamiento (en cada ensayo se trataron piezas de igual ancho y largo). Las probetas se dejaron enfriar en vacío dentro de la estufa, hasta alcanzar temperatura ambiente. Los gases producto de la degradación fueron condensados en una solución acuosa (Figura 1). Se determinó el contenido de humedad, la masa, y la densidad de las probetas antes y después del tratamiento.

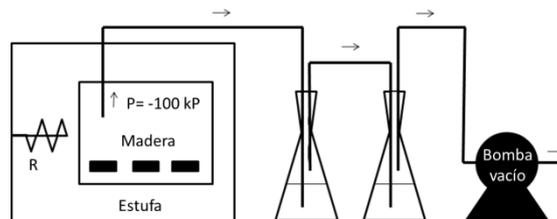


Figura 1: Esquema del diseño experimental

De cada tabla se tomaron muestras de 5x20x20 mm (ExAxL), con las caras de mayor superficie correspondientes al plano transversal. Asimismo, se tomaron probetas de madera previamente al tratamiento como referencia. Las piezas de madera se suspendieron sobre soluciones salinas saturadas para determinar el contenido de humedad de equilibrio a la respectiva humedad relativa (Tabla 1).

Tabla 1: Soluciones salinas concentradas y humedad relativa a 25 °C

Sal	HR (%)
Cloruro de litio	11.3
Cloruro de magnesio	32.8
Ioduro de potasio	68.9
Cloruro de sodio	75.3
Cloruro de potasio	84.3
Sulfato de potasio	97.3

Se prepararon soluciones de aproximadamente 20 ml de cada sal en matraces de 250 ml, sobre las que fueron suspendidas las probetas de madera. Los matraces se sellaron con parafina para garantizar un sistema cerrado y se colocó en una cámara para mantener la temperatura ambiente a 25 °C. Regularmente se retiraron las probetas y se pesaron hasta alcanzar el contenido de humedad de equilibrio, definido como una diferencia en masa menor a 0.1% en 24 h. El tiempo aproximado en que los sistemas llegaron al equilibrio fue de 6 días. Durante el período de acondicionamiento de probetas se determinó la masa de los matraces para comprobar que no hubiera pérdidas de masa. Luego de que cada probeta terminara el circuito de todas las sales, realizando una curva de resorción (de menor a mayor actividad), se secaron a peso constante. Se calculó el contenido de humedad de equilibrio en base seca para cada probeta en cada una de las sales.

Los resultados experimentales de las isotermas de adsorción se modelaron utilizando la ecuación de Hailwood-Horrobin [8], representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{H}{M} = A + BH - CH^2 \quad (1)$$

Dónde  $H$  es la humedad relativa (fracción unitaria);  $M$  es el contenido de humedad de equilibrio de la madera (fracción unitaria, base seca); y  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros empíricos [9].

Asimismo, se calcularon las constantes de equilibrio  $K_d$  y  $K_h$ , que describen la relación entre las actividades de agua adsorbida y el vapor de agua, y entre madera seca y agua adsorbida, respectivamente. También se calculó el mínimo peso molecular aparente de una molécula de madera capaz de sorber una molécula de agua,  $W$ . Estas constantes fueron calculadas utilizando los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $C$  [9].

$$K_d = \frac{0.5(-B + \sqrt{B^2 + 4AC})}{A} \quad (2)$$

$$K_h = 1 + \frac{B^2 + B\sqrt{B^2 + 4AC}}{2AC} \quad (3)$$

$$W = 18\sqrt{B^2 + 4AC} \quad (4)$$

Asimismo, se calculó el contenido de humedad de equilibrio de la madera ( $M$ ) utilizando dos componentes: uno que cuantifica el vapor de agua que forma la primera capa unida a la madera ( $M_h$ ), y uno que describe el vapor de agua en las capas sucesivas ( $M_d$ ) [9].

$$M = M_h + M_d \quad (5)$$

$$M_h = \frac{18}{W} \left( \frac{K_d K_h H}{1 + K_d K_h H} \right) \quad (6)$$

$$M_d = \frac{18}{W} \left( \frac{K_d H}{1 - K_d H} \right) \quad (7)$$

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La madera de *E. grandis* modificada térmicamente presentó un oscurecimiento proporcional a la temperatura de tratamiento; a mayor temperatura, color más oscuro. En ningún caso se observaron deformaciones; las piezas de madera modificada térmicamente mantuvieron su geometría prismática. Tampoco se observaron rajaduras en la superficie de la madera.

Se verificó una pérdida de masa y de densidad que aumenta en función de la temperatura, tal como está reportado para esta especie [7,10]. La pérdida de masa y densidad presentó un máximo de 19.2% y 26.15, respectivamente, para el tratamiento a 200 °C/3 h. Sin embargo, estas variables no presentan diferencias significativas entre el tratamiento a 160 °C/1 h y a 180 °C/3 h. Asimismo, para una misma temperatura, la duración del tratamiento no tiene un efecto significativo (Tablas 2 y 3).

Tabla 2: Pérdida de masa (%)

T (°C)	t (h)		
	1	2	3
160	6.8 a	7.7 a	10.2 ab
180	9.9 ab	12.8 abcd	12.2 abc
200	15.6 bcd	17 cd	19.2 d

Letra distinta indica diferencias significativas (Tukey;  $\alpha=0.05$ )

Tabla 3: Pérdida de densidad (%)

T (°C)	t (h)		
	1	2	3
160	13 a	16.5 ab	18.7 Abc
180	15.3 a	18.6 abc	21.1 Abc
200	20.3 abc	24.8 bc	26.1 c

Letra distinta indica diferencias significativas (Tukey;  $\alpha=0.05$ )

Si bien este trabajo no incluye un ensayo de propiedades mecánicas, la pérdida de densidad observada permite formular la hipótesis de una reducción del módulo de elasticidad y del módulo de ruptura, especialmente para la temperatura a 200 °C, tal como se presenta en la literatura. Esto tendría un impacto negativo en el uso estructural de la madera de *E. grandis* modificada térmicamente.

A 25°C, los resultados obtenidos para la madera de *E. grandis* sin tratar son del tipo de la madera de frondosas con un contenido medio de extractivos, similares a los reportados para esta especie, *Quercus robur* y *Laurelia sempervirens* [5,10].

Se observa que el tratamiento térmico provoca una disminución moderada de la higroscopicidad de la madera de *E. grandis*, tal como presentan otros autores [10]. En la mayoría de los ensayos se registró una leve caída en el contenido de humedad de equilibrio a RH=90%, aunque en algunos casos no se observan diferencias con la referencia (180 °C/1h y 200 °C/1 y 2 h). Asimismo, se verificó un aumento de *W* en la madera tratada, lo que implicaría una reducción de la higroscopicidad, con

excepción del ensayo a 200 °C/2 h. Por otro lado, la descomposición de la isoterma en vapor de agua adsorbido en la primera capa ( $M_h$ ) y en las subsiguientes ( $M_d$ ), permite señalar que la mayor transformación de la madera tratada ocurre en la forma en la que se adsorbe agua: en todos los ensayos  $M_h$  es menor en la madera modificada que en la referencia. Este fenómeno se explica la reducción de sitios de adsorción en la pared celular por la degradación de las hemicelulosas, y por un aumento de las reacciones de reticulación en la lignina (Tabla 4 y Figura 2) [2,3].

Tabla 4: Coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $K_d$ ,  $K_h$ ,  $W$  del modelo Hailwood-Horrobin, cálculo del contenido de humedad de equilibrio a RH=90% ( $M_{0.9}$ ), en la primera capa ( $M_h$ ) y en las subsiguientes ( $M_d$ ), y coeficiente de correlación entre los resultados experimentales y el modelo ( $r$ )

T	T	A	B	C	$K_d$	$K_h$	W	$M_d$	$M_h$	$M_{0.9}$	r
(°C)	(h)	(g/mol)									
Ref		5.04	8.76	10.51	0.82	3.13	306	0.041	0.163	0.204	0.976
160	1	5.39	39.51	42.88	0.96	8.64	897	0.018	0.127	0.145	0.965
	2	13.39	0.00	11.18	0.91	1.00	440	0.018	0.189	0.208	0.977
	3	4.96	12.32	13.44	0.82	4.03	368	0.037	0.138	0.175	0.979
180	1	21.37	0.00	21.22	1.00	1.00	766	0.011	0.204	0.215	0.950
	2	4.52	41.68	40.29	0.88	11.45	894	0.018	0.078	0.096	0.772
	3	7.57	24.42	28.05	0.90	4.59	685	0.021	0.111	0.132	0.760
200	1	12.04	8.11	17.82	0.93	1.73	547	0.019	0.164	0.184	0.890
	2	8.17	0.00	4.40	0.73	1.00	216	0.033	0.162	0.195	0.771
	3	20.49	0.00	19.95	0.99	1.00	728	0.012	0.196	0.208	0.866

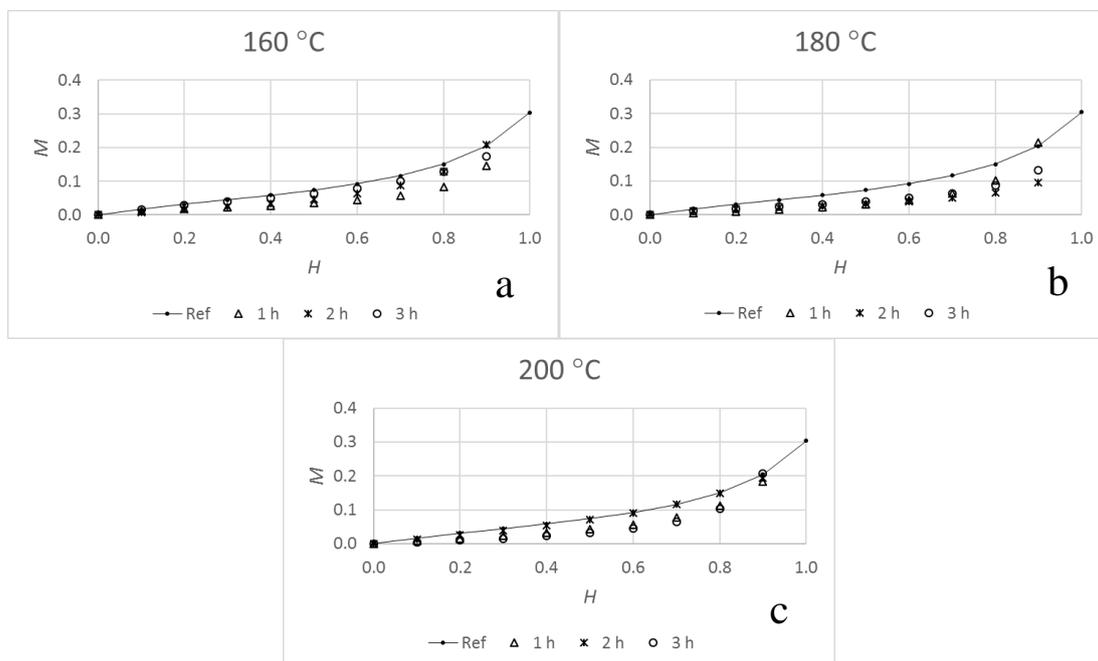


Figura 2: Isotermas de adsorción a 25 °C para madera de *E. grandis* modificada térmicamente durante 1, 2 y 3 h a 160 °C (a), 180 °C (b) y 200 °C (c)

La reducción de actividad de agua en función del contenido de humedad de equilibrio es uno de los argumentos que explica el aumento de durabilidad de la madera modificada térmicamente [6]. En futuros desarrollos de esta línea de investigación se analizará la durabilidad de esta madera en contacto con hongos xilófagos de acuerdo a la normativa europea.

#### 4. CONCLUSIONES

La madera de *E. grandis* modificada térmicamente presenta una pérdida de masa y una reducción de la densidad proporcional a la temperatura del tratamiento. Sin embargo, para las temperaturas analizadas el tiempo de tratamiento no afecta este resultado. Asimismo, se observa una reducción moderada de la higroscopicidad, particularmente en la formación de la primera capa de adsorción de vapor agua, lo que está relacionado con la disponibilidad de grupos OH en la madera.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a UROFOR SA, Uruguay, la provisión de madera para los ensayos.

#### REFERENCIAS

- [1] de Moura, L. F., Brito, J. O., Nolasco, A. M. & Uliana, L. R. Effect of thermal rectification on machinability of Eucalyptus grandis and Pinus caribaea var. hondurensis woods. *European Journal of Wood and Wood Products* **69**, 641–648 (2011).
- [2] Hill, C. *Wood modification. Chemical, Thermal and Other Processes*. (John Wiley&Sons, 2006).
- [3] Boonstra, M. J. & Tjeerdsma, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz Roh Werkst* **64**, 204–211 (2006).
- [4] Tjeerdsma, B. F., Boonstra, M., Pizzi, A., Tekely, P. & Militz, H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff* **56**, 149 (1998).
- [5] Popper, R., Niemz, P. & Eberle, G. Untersuchungen zum Sorptions- und Quellungsverhalten von thermisch behandeltem Holz. *Holz als Roh- und Werkstoff* **63**, 135–148 (2005).
- [6] Calonego, F., Durgante, E. & Furtado, E. Decay resistance of thermally-modified Eucalyptus grandis wood at 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C and 220 °C. *Bioresource Technology* **101**, 9391–9394 (2012).
- [7] Esteves, B., Marques, A. V., Domingos, I. & Pereira, H. Influence of steam heating on the properties of pine (Pinus pinaster) and eucalypt (Eucalyptus globulus) wood. *Wood Science and Technology* **41**, 193 (2006).
- [8] Hailwood, A. J. & Horrobin, S. Absorption of water by polymers: analysis in terms of a simple model. *Trans. Faraday Soc.* **42**, B084–B092 (1946).
- [9] Skaar, C. *Wood-Water Relations*. (Springer-Verlag, 1988).
- [10] Joma, E., Schmidt, G., Gonçalves, V., Venson, I. & Simetti, R. The effect of heat treatment of wood-water relationship and mechanical properties of commercial Uruguayan plantation timber Eucalyptus grandis. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* **10**, 704–708 (2016).