



Tratamientos térmicos de madera y tableros a base de madera

Anatomía, propiedades químicas, físicas y mecánicas,
durabilidad, trabajabilidad, emisión de formaldehído

Rommel Santiago Crespo Gutiérrez
Edwin Miguel Jiménez Romero
César Luis Cabrera Verdesoto

Tratamientos térmicos de madera y tableros a base de madera

Publicado por: Universidad Técnica Estatal de Quevedo.
Dir. Av. Quito km 1½ vía a Santo Domingo de los Tsáchilas,
Quevedo, Ecuador. www.uteq.edu.ec.

Derechos reservados: © Universidad Técnica Estatal de Quevedo, Ecuador 2024.
Dirección de Investigación Ciencia y Tecnología (DICYT).
Se autoriza la reproducción de esta publicación con fines
educativos y otros que no sean comerciales sin permiso
escrito previo detentar el derecho de autor, mencionando la
cita.

Cita del libro: Crespo R., Jiménez E. y Cabrera C. 2024. Tratamientos
térmicos de madera y tableros a base de madera. 2847 pp.

Revisión de Pares Externos: Tayron Omar Manrique Toala
Magister en Manejo Forestal Sostenible
Universidad Estatal del Sur de Manabí

Darwin Marcos Salvatierra Pilo
Magister en Gestión y conservación del medio natural
Universidad Estatal Sur de Manabí

Primera Edición: Quevedo, Agosto del 2024.

ISBN: 978-9942-666-15-4

Equipo Editorial: Econ. Carlos Edison Zambrano, Ph.D.
Director

Ing. Javier Patiño Uyaguari, M.Sc.
Revisión y Corrección

Ing. J. Bladimir Mora Macías
Edición y Diagramación

ISBN: 978-9942-666-15-4



Derechos de Autor © 2024

Rommel Santiago Crespo Gutiérrez

Edwin Miguel Jiménez Romero

César Luis Cabrera Verdesoto

► PRESENTACIÓN

El Comité Editorial de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo (UTEQ) es la unidad encargada de promover, gestionar y administrar el conocimiento resultante de las actividades de investigación científica, la docencia y la vinculación de docentes y estudiantes. Dentro del procedimiento para el reconocimiento al profesorado y estudiantado de la UTEQ se contempla la publicación como libros de proyectos de investigación o trabajos en el ámbito académico de profesores y estudiantes de grado y posgrado relacionados con las líneas de investigación institucionales.



► **Tratamientos térmicos de madera y tableros a base de madera**

AUTORES:

Rommel Santiago Crespo Gutiérrez

Edwin Miguel Jiménez Romero

César Luis Cabrera Verdesoto



PRÓLOGO

La presente obra recopila una amplia bibliografía que aborda el estado del arte desde sus inicios hasta la actualidad de los tratamientos térmicos aplicados a madera sólida, así como también a diversos tipos de materiales derivados de la madera, como partículas, hojuelas, chapas y fibras, así como a los tableros elaborados con estas materias primas. Se analizan detalladamente los efectos que estos tratamientos ejercen sobre la estructura anatómica y las propiedades químicas, físicas y mecánicas de la madera y sus derivados, incluyendo la emisión de formaldehído en los tableros.

Asimismo, se destacan aspectos relevantes como la durabilidad y la manipulación de la madera tratada térmicamente. El propósito fundamental de este trabajo es proporcionar al lector una visión integral sobre las distintas técnicas aplicadas para la modificación térmica de la madera. Se reconoce que los métodos de tratamiento térmico han experimentado un desarrollo acelerado en los últimos años, tanto en la industria como en el ámbito de la investigación, debido a su creciente aceptación en la sociedad y en el mercado.

Se destaca que los productos resultantes de estos procesos prescinden de sustancias químicas empleadas como preservantes, muchas de las cuales son perjudiciales para la salud, y presentan mejoras significativas en sus propiedades, lo que los hace idóneos para diversas aplicaciones. Se espera que esta obra sea de gran utilidad para aquellos interesados en profundizar en estos temas.

Guillermo Law Blanco

CONTENIDO GENERAL

	Pag.
CAPÍTULO I.....	17
Procesos para la modificación térmica de la madera y sus derivados....	17
1.1. Introducción.....	18
1.2. Tratamiento térmico y procesos de modificación térmica de la madera.....	20
1.2.1. Thermowood (Finlandia).....	24
1.2.2. Platowood (Proving Lasting Advanced Timber Option) (Holanda).....	25
1.2.3. Rectified Wood (New Option Wood también conocido como Retitech) (Francia).....	28
1.2.4. Le Bois Perdure (Francia).....	28
1.2.5. Menz Holz (Alemania).....	28
1.2.6. WTT Thermo Treatment (Dinamarca).....	29
1.3. Modificación higrotérmica de la madera.....	30
CAPÍTULO II.....	33
Anatomía y propiedades de la madera térmicamente modificada.....	33
2.1. Efecto del tratamiento térmico en la anatomía de la madera...	34
2.2. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la madera.....	49
2.2.1. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades químicas de la madera.....	54
2.2.1.1. Valor de potencial de Hidrógeno (pH).....	58
2.2.1.2. Carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.....	65
2.2.1.3. Hemicelulosas.....	66
2.2.1.4. Celulosa.....	73
2.2.1.5. Lignina.....	82
2.2.1.6. Extraíbles.....	91
2.2.1.7. Compuestos orgánicos volátiles.....	99

- 2.2.2. Efecto del tratamiento térmico en las propiedades físicas de la madera..... 102
 - 2.2.2.1. Color..... 103
 - 2.2.2.2. Pérdida de masa..... 112
 - 2.2.2.3. Hinchamiento, absorción de agua y estabilidad dimensional..... 116
 - 2.2.2.4. Humedad de equilibrio..... 126
 - 2.2.2.5. Humectabilidad..... 129
- 2.2.3. Efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de la madera..... 134
 - 2.2.3.1. Resistencia a la flexión estática (módulo de elasticidad y módulo de ruptura)..... 139
 - 2.2.3.2. Resistencia al impacto..... 149
 - 2.2.3.3. Tracción..... 151
 - 2.2.3.4. Dureza..... 155
 - 2.2.3.5. Resistencia a la compresión..... 157
 - 2.2.3.6. Resistencia al corte..... 160
 - 2.2.3.7. Rugosidad superficial..... 160
- CAPÍTULO III..... 164
- Durabilidad, exposición al clima y trabajabilidad de la madera térmicamente modificada..... 164
 - 3.1. Efecto del tratamiento térmico en la durabilidad de la madera..... 165
 - 3.2. Exposición al clima de la madera térmicamente modificada... 174
 - 3.3. Trabajabilidad de la madera térmicamente tratada..... 176
- CAPÍTULO IV..... 184
- Propiedades físicas y mecánicas, durabilidad y emanación de formaldehído de tableros fabricados con madera térmicamente modificada..... 184
 - 4.1. Tratamientos térmicos y tableros de madera..... 185
 - 4.2. Propiedades físicas..... 187

4.2.1. Color, densidad, contenido de humedad, hinchamiento y absorción de agua.....	187
4.3. Propiedades mecánicas.....	198
4.3.1. Flexión estática (módulo de elasticidad y módulo de ruptura).....	198
4.3.2. Resistencia a la tracción.....	204
4.3.3. Resistencia a la compresión.....	214
4.3.4. Resistencia a la extracción de clavos.....	215
4.3.5. Dureza.....	215
4.3.6. Rugosidad superficial.....	216
4.4. Resistencia al clima, a la biodegradación e insectos.....	218
4.5. Emanación de formaldehído.....	221
Bibliografía.....	227
Glosario.....	277
Reseña de autores.....	284

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Planta industrial de Thermowood de la firma Balz Holz en Langnau im Emmental, Suiza (Niemz, 2005)	25
Figura 2.- Autoclave para el tratamiento térmico en aceite en Reulbach, Alemania (Rapp y Sailer, 2001)	29
Figura 3.- Planta de Thermo Treatment (a), madera a ser tratada (b), madera entrando al autoclave de tratamiento (c), y madera tratada (d) (WTT, 2012)	30
Figura 4.- Sección transversal de madera temprana de <i>Picea abies</i> con punteaduras areoladas tratada térmicamente a 180 °C por 24 h, mostrando el torus severamente estirado y curvado a la derecha del lumen celular (a) y el torus de la sustancia amorfa esta alrededor de la protuberancia del halo en el lado del lumen que fluye (b) (Fengel, 1966a)	35
Figura 5.- Sección transversal de madera temprana de <i>Picea abies</i> tratada térmicamente a 180 °C por 24 h. El marco de la traqueida de radio muestra la punteadura areolada de la masa del torus, en parte con una fractura transversal a través de toda la célula y la adyacente pared celular (a), parte del torus amorfo está parcialmente disuelto (b) (Fengel, 1966a)	35
Figura 6.- Sección transversal de madera temprana de <i>Picea abies</i> tratada a 200 °C por 24 h. Grietas alrededor de una esquina de la célula y fracturas en una pared celular, la pared terciaria está en conjunto separada (a), grietas en la subcapa S1 de la pared secundaria a lo largo de una hilera de la célula con fracturas transversales en la capa media, finalizando las dos grietas en enlaces fibrilares (flechas) (b) (Fengel, 1966a)	36
Figura 7.- Sección transversal de madera temprana de <i>Picea abies</i> con punteadura areolada, tratada a 180 °C por 24 h y luego con ultrasonido por 5 min (1 MHz, 20 W). La parte del torus amorfo está totalmente disuelto y detrás permanecen dos membranas, el área superficial de los torus se forma (a), una punteadura areolada en el límite del anillo anual muestra que la incrustación del margo, frente a la mitad del torus del lado de la madera tardía, está aún presente, mientras la incrustación de la mitad del torus, frente a la madera temprana, fue disuelta (b) (Fengel, 1966a)	36
Figura 8.- Sección transversal de madera tardía de <i>Picea abies</i> tratada a 180 °C por 24 h y después con ultrasonido por 5 min (1 MHz, 20 W). Cambios en la subcapa S1 de la pared secundaria y dislocaciones (flechas) (a), grietas en la subcapa S1 de la pared secundaria, separación de la compacta pared terciaria, y el lado lumen separado de la subcapa S2 de la pared secundaria (b) (Fengel, 1966a)	37

Figura 9.- Sección tangencial y transversal de madera de <i>Pinus sylvestris</i> hidrotérmicamente tratada, mostrando daños en las células de los radios del parénquima (a) y en las células epiteliales de los canales resiníferos (b) mientras que las traqueidas de los radios son aún visibles (Boonstra <i>et al.</i> , 2006a)	38
Figura 10.- Sección tangencial de madera de <i>Picea abies</i> hidrotérmicamente tratada, con las paredes celulares de las traqueidas rotas, perpendiculares a la dirección de la fibra (Boonstra <i>et al.</i> , 2006a)	38
Figura 11.- Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de <i>Pinus radiata</i> tratada térmicamente (Boonstra <i>et al.</i> , 2006a)	39
Figura 12.- Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de <i>Pinus radiata</i> no tratada térmicamente (Boonstra <i>et al.</i> , 2006a)	40
Figura 13.- Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de <i>Simaruba amara</i> tratada térmicamente (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	40
Figura 14.- Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de <i>Simaruba amara</i> no tratada térmicamente (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	41
Figura 15.- Sección transversal de madera de <i>Fagus sylvatica</i> tratada térmicamente, mostrando serios colapsos de los vasos (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	42
Figura 16.- Sección transversal de madera de <i>Populus</i> spp. tratada térmicamente mostrando serios colapsos de los vasos (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	42
Figura 17.- Sección transversal y tangencial de la madera de <i>Fagus sylvatica</i> tratada térmicamente, mostrando la depleción de extraíbles en la pared celular (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	43
Figura 18.- Sección transversal y tangencial de madera de <i>Populus</i> spp. tratada térmicamente, mostrando paredes celulares rotas de las traqueidas perpendiculares a la dirección de la fibra (a), sección transversal de la madera de <i>Betula pendula/pubescens</i> térmicamente tratada, con grietas radiales y colapso de los vasos (b) (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	44
Figura 19.- Sección transversal de madera de <i>Alnus glutinosa/incana</i> tratada térmicamente, con leve colapso de los vasos y algún daño directamente cerca de los vasos (a), sección transversal de la madera de <i>Fraxinus excelsior</i> tratada térmicamente, sin daños en la estructura de la madera (b) (Boonstra <i>et al.</i> , 2006b)	44
Figura 20.- Imágenes de microscopio electrónico de barrido, mostrando punteaduras aeroladas en madera de <i>Abies alba</i> vaporizada a una temperatura de 160 °C (a) comparado con el espécimen de control (b) (Dashti <i>et al.</i> , 2012)	46

- Figura 21.-** Sección transversal de madera de *Grevillea robusta* exhibiendo extraíbles en los vasos (flechas blancas) antes (a) y después (b) de un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 4 horas (Mburu *et al.*, 2007) 47
- Figura 22.-** Cortes longitudinales de madera de *Thuja plicata* mostrando traqueidas normales y punteaduras aspiradas antes del tratamiento térmico (a); una parcial destrucción de las traqueidas y desaspiración de las punteaduras, luego de 1 hora de tratamiento a 220 °C (b); un mayor grado de destrucción de las traqueidas y desaspiración de las punteaduras, después de 2 horas de tratamiento a 220 °C (c) (Awoyemi y Jones, 2011) 48
- Figura 23.-** Cambios químicos que ocurren en los principales componentes de la madera debido al tratamiento térmico (Modificado de Esteves y Pereira, 2009) 56
- Figura 24.-** Cantidad de ácidos lavables y volátiles determinados en partículas de *Fagus sylvatica*. 1: partículas frescas sin tratar; 2: tratamiento por 7 días a temperatura ambiente; 3: tratamiento por 2 horas a 100 °C; 4: tratamiento por 16 horas a 100 °C (Modificado de Poblete, 1983) 60
- Figura 25.-** Cantidad de ácidos lavables y volátiles determinados en partículas de *Picea abies*. 1: partículas frescas sin tratar; 2: tratamiento por 7 días a temperatura ambiente; 3: tratamiento por 2 horas a 100 °C; 4: tratamiento por 16 horas a 100 °C (Modificado de Poblete, 1983) 60
- Figura 26.-** Formación de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico y ácido fórmico de los monosacáridos en medio ácido (Modificado de Fengel y Wegener, 1989) 63
- Figura 27.-** Formación de ácido acético y fórmico (peso de ácidos/peso de la madera seca) durante el tratamiento hidrotérmico de madera de *Betula pubescens* (Modificado de Sundqvist *et al.*, 2006) 64
- Figura 28.-** Probable vía de formación de productos de degradación volátiles de las poliosas durante el tratamiento térmico (Modificado de Fengel y Wegener, 1989) 69
- Figura 29.-** Cantidad promedio de enlaces rotos por molécula de celulosa y su dependencia de la temperatura. Duración del tratamiento 24 horas (Modificado de Fengel, 1967) 75
- Figura 30.-** Probable vía de formación de productos de degradación volátiles de la celulosa durante el tratamiento térmico (Modificado de Fengel y Wegener, 1989) 79

Figura 31.- Anhidroglucosas y enonas como productos de la degradación térmica de la celulosa (Modificado de Fengel y Wegener, 1989)	80
Figura 32.- Productos de degradación térmica de la lignina (Modificado de Fengel y Wegener, 1989)	86
Figura 33.- Extraíbles en agua caliente y fría en madera de <i>Picea abies</i> en dependencia de la temperatura de tratamiento, a un tiempo de tratamiento de 24 horas (Modificado de Fengel, 1966c)	95
Figura 34.- Compuestos aromáticos resultantes de la deshidratación de azúcares en medio ácido (Modificado de Fengel y Wegener, 1989)	98
Figura 35.- Sistema de coordenadas CIELAB mostrando los cambios de color en tres coordenadas (L^* , a^* y b^*) (Dubey, 2010)	103
Figura 36.- Lúmenes principalmente en traqueidas de madera temprana de <i>Pinus sylvestris</i> parcialmente llenos con azúcares modificados. Los lúmenes en las primeras 7-10 filas de células están vacíos hasta una profundidad de aproximadamente 2,2 mm (Wiberg <i>et al.</i> , 2000)	106
Figura 37.- Fotos de microscopio electrónico de barrido de células más o menos llenas con sustancias amorfas de las zonas de manchas marrón de horno en albura de <i>Pinus sylvestris</i> tratada térmicamente a 115 °C (Sehlstedt-Persson, 1998)	107
Figura 38.- Muestras de madera de haya antes y después de tratamientos a diferentes temperaturas (Modificado de Windeisen <i>et al.</i> , 2007)	111
Figura 39.- Efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento sobre la pérdida de masa (Modificado de Millett y Gerhards, 1972).	114
Figura 40.- Comportamiento de sorción y desorción en madera no modificada (a) y modificada por un tratamiento térmico en nitrógeno a 250 °C por 2 horas (b) (Modificado de Hill, 2006)	119
Figura 41.- Mecanismo de los diferentes métodos de modificación para reducir el hinchamiento de la pared celular de la madera (Modificado de Rapp <i>et al.</i> , 2000).	120
Figura 42.- Interdependencia de la durabilidad y resistencia a la flexión con los tratamientos térmicos (Modificado de Homan y Jorissen, 2004)	137
Figura 43.- Cambios en el MOR como un resultado de tratamientos térmicos húmedos y secos (Modificado de Mitchell, 1988)	147
Figura 44.- Cambios en el MOR como un resultado de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos (Modificado de Millett y Gerhards, 1972)	148

Figura 45.- Cambios en el MOE como un resultado de tratamientos térmicos húmedos y secos (Modificado de Mitchell, 1988)	148
Figura 46.- Cambios en el MOE como un resultado del tratamiento térmico a diferentes temperaturas y periodos de tiempo (Modificado de Millett y Gerhards, 1972).	149
Figura 47.- Desgaste rápido de madera de <i>Pinus radiata</i> tratada térmicamente con grietas superficiales (Boonstra <i>et al.</i> , 2006a)	178
Figura 48.- Perfil de espesor después de 8 meses de exposición al clima de tableros OSB tratados a 220 °C por 20 minutos en una prensa (a), y de tableros no tratados con grietas y cavidades (b) (Del Menezzi <i>et al.</i> , 2008)	219

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.- Alteraciones provocadas en madera seca por el incremento de la temperatura en atmósfera inerte (Schaffer, 1973) 49

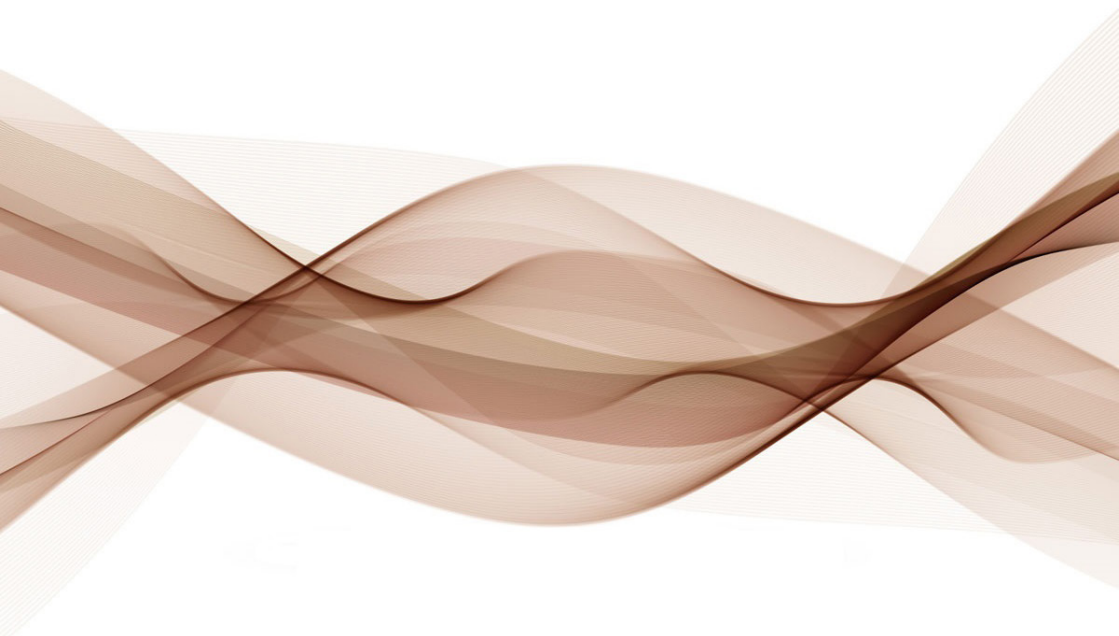
Cuadro 2.- Fases de degradación de la madera (Figueroa y Moraes, 2009) 51

Cuadro 3.- Cambio en la cantidad de pentosanos en partículas de *Fagus sylvatica* y *Picea abies* sometidas a un tratamiento térmico a 100 °C por 2 y 16 horas (Poblete, 1983) 71

Cuadro 4.- Cambio del contenido de azúcares extraíbles en madera de *Fagus sylvatica* y *Picea abies* luego de tratarlas a temperatura ambiente por 7 días (Poblete, 1983) 92

CAPÍTULO I

Procesos para la modificación térmica de la madera y sus derivados



1.1. Introducción

La madera es un material sólido, poroso, heterogéneo, anisótropo, muy complejo estructuralmente, biodegradable y combustible (Díaz-vaz, 2003), muy barato y fácil de procesar (De Vetter *et al.*, 2008). Está disponible en muchas diversas especies que varían en densidad, color, resistencia y durabilidad, debido a ello muchas de las combinaciones de estas propiedades están disponibles (Homan y Jorissen, 2004; De Vetter *et al.*, 2008). Presenta excelentes propiedades tales como una buena resistencia a la relación peso, apariencia estética, etc. (Hill, 2006), es por ello que la madera es demandada como material de construcción, para aplicaciones interiores, así también como para usos finales exteriores (De Vetter *et al.*, 2008).

Sin embargo, sufre también de desventajas como cambios dimensionales en respuesta a condiciones atmosféricas alternantes, susceptibilidad a ataques biológicos y cambios en la apariencia cuando se expone a la intemperie, lo que impone restricciones sobre el potencial uso final (Hill, 2006). Como principal recurso renovable la madera es parte de un ecosistema de transformaciones cíclicas, donde la biodegradación es un factor significativo en este proceso, siendo una desventaja comparada con otros materiales (Homan y Jorissen, 2004).

Importantes investigaciones en el ámbito de la tecnología industrial y del mejoramiento genético forestal se llevan a cabo con el fin de obtener una materia prima lo menos variable posible, debido a que a medida que aumenta la producción industrial maderera, mayor uniformidad de materia prima se requiere. El término calidad de la madera alude al efecto acumulativo de las propiedades del leño en productos específicos (Giménez *et al.*, 2005).

Para aplicaciones exteriores fuera del contacto con el suelo, son necesarias propiedades mejoradas de la madera para prevenir la deteriori-

zación por hongos. Para resolver este problema, la preservación de la madera usando estrategias biocidas y no biocidas puede ser prevista (De Vetter *et al.*, 2008). Proteger la madera de la descomposición ha sido una necesidad desde que los humanos utilizaron madera por primera vez (Rowell *et al.*, 2010), debido a que la durabilidad biológica juega un rol crítico en su vida de servicio (Cao *et al.*, 2011).

El problema de la durabilidad de la madera es solucionado parcialmente preservándola, mediante la impregnación de sustancias químicas tales como aceites tradicionales (creosota, pentacloro fenol) y arsenato de cobre cromatado (Poncsák *et al.*, 2006), y/o usando maderas tropicales latifoliadas, pero estos métodos están bajo la presión política y de los consumidores (Homan y Jorissen, 2004). La modificación de la madera por medio de preservantes tradicionales ha sido restringida debido a problemas ambientales (Cao *et al.*, 2011), es por ello que diferentes métodos de preservación se buscan en orden de prevenir los efectos tóxicos de esos químicos (Poncsák *et al.*, 2006).

Las industrias de la madera están buscando alternativas, siendo el uso de madera tratada térmicamente con cualidades mejoradas, una solución a este problema (Homan y Jorissen, 2004), debido a que el tratamiento térmico es un método de modificación efectivo para mejorar la estabilidad dimensional y la resistencia contra el ataque de los hongos (Kollmann y Schneider, 1963; Stamm, 1964; Kollmann y Fengel, 1965; Burmester, 1973, 1975; Giebler, 1983; Hillis, 1984; Cao *et al.*, 2011) e insectos, incrementando así su vida de servicio, siendo una alternativa no química y ambientalmente amigable (Cao *et al.*, 2011).

Los tratamientos térmicos de la madera sin el uso de químicos tóxicos son métodos para la protección de la madera usada en condiciones adversas (Rowell *et al.*, 2010), encontrándose en la actualidad varios procesos para modificar térmicamente la madera a escalas industriales, mientras que avances continuos en el desarrollo de procesos volverán estos

materiales cada vez más comunes en un futuro cercano (Homan y Jorissen, 2004), los cuales podrán ser eliminados al final de su ciclo de vida sin presentar un peligro medioambiental mayor que el asociado con la eliminación de la madera no modificada (Hill, 2006).

Muchas de las propiedades de la madera son determinadas por sus componentes químicos, es por ello que la modificación de la madera a menudo trata de hacer cambios a este nivel, con el fin de producir un material que tenga las propiedades deseadas. El tratamiento térmico resulta en una degradación asociada con los cambios químicos en el material. Si es controlado cuidadosamente, los cambios de propiedad que son obtenidos debido a la modificación térmica pueden ser usados para ciertas aplicaciones (Hill, 2006).

Todos los procesos que utilizan madera para producir algún bien de consumo, deben necesariamente recurrir al empleo de temperatura para lograr la transformación de esta materia prima. En general, se puede aseverar que la humedad inicial con que se encuentra la madera en el árbol (30 a 160%) debe ser reducida a niveles que pueden ser, en situaciones extremas, inferiores a 3%, como en el caso de la fabricación de tableros. Esta transformación de la madera conlleva una serie de cambios en su composición química, así como en sus propiedades físicas y mecánicas, que serán tratados en esta revisión bibliográfica.

1.2. Tratamiento térmico y procesos de modificación térmica de la madera

La pobre estabilidad dimensional de la madera bajo atmósfera variable y la poca durabilidad de muchas especies, han originado investigaciones sobre tratamientos de estabilización que limiten la absorción de humedad del material lignocelulósico. Uno de los procesos objeto de estudio consiste en someter la madera a un tratamiento térmico que va desde aproximadamente 185 a 250 °C, dependiendo del tipo de especies

y las características físico-mecánicas a alcanzar. El principal objetivo es reducir el comportamiento hidrofílico de la madera por la modificación tridimensional de la estructura química de algunos de sus componentes mediante el tratamiento térmico en atmósfera controlada, tal como una reacción de pirólisis suave (Vernois, 2001).

Muchas diferentes tecnologías para el tratamiento térmico de la madera se han introducido usando diferentes medios incluyendo gas nitrógeno, vapor y aceite caliente. Mediante la aplicación de calor algunos de los polímeros de la madera se descomponen, influenciando negativamente las propiedades de resistencia, formándose nuevos polímeros insolubles en agua. Muchos de estos procesos se realizan en atmósfera de bajo oxígeno, debido a que la presencia de oxígeno puede resultar en una severa degradación de la celulosa, reduciendo aún más la resistencia de la madera. Todos los tratamientos de modificación térmica alteran las estructuras químicas de los componentes de la pared celular (hemicelulosa, celulosa y lignina) (Homan y Jorissen, 2004).

Los métodos de tratamiento térmico no fueron comercializados tempranamente debido a que los procesos de producción a gran escala fueron complicados, ya que demandan de altas temperaturas para producir buena durabilidad biológica. El problema ha sido la quema de la madera si no se emplea un gas protector, además de conseguir el efecto del calor uniformemente dentro de la madera sin carbonización de la superficie. También el tratamiento disminuye la resistencia de la madera, haciéndola demasiado frágil para muchas aplicaciones (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

Sin embargo, el tratamiento térmico, como un método de modificación y producción de madera térmicamente modificada, se ha incrementado significativamente (Hill, 2006), ha penetrado el mercado hace algunos años, teniendo un notable aporte de la industria (Homan y Jorissen, 2004). Mediante el tratamiento térmico muchas propiedades se mejoran y otras disminuyen, por lo tanto, la madera térmicamente modificada

es discutida como un nuevo material para muchas aplicaciones (Rapp *et al.*, 2001).

De todos los procesos de modificación de la madera que han sido estudiados, la modificación térmica es el más avanzado comercialmente. Una variedad de procesos de modificación térmica han sido desarrollados, siendo los resultados de esos procesos dependientes de muchas variables, incluyendo tiempo, temperatura, atmósfera de tratamiento, especie de madera, contenido de humedad, dimensiones de la madera, y uso de un catalizador (Ibach, 2010), además de las propiedades requeridas (Paul *et al.*, 2006), de los cuales la temperatura y tiempo de tratamiento son los más críticos. Los tratamientos realizados en aire resultan en reacciones de oxidación que no producen las propiedades deseadas en la madera tratada (Ibach, 2010).

Los procesos de tratamiento térmico usados no son similares, y así las propiedades de la madera pueden también variar mucho. El color de la madera cambia fácilmente y no indica nada sobre cuanto las otras propiedades han cambiado, comparadas con la madera no tratada (Jämsä y Viitaniemi, 2001). La modificación térmica de los tableros basados en madera para mejorar la estabilidad dimensional ha sido investigada por más de 40 años y aún es de interés (Paul y Ohlmeyer, 2010).

La temperatura mínima necesaria para realizar un tratamiento térmico es 100 °C (Esteves y Pereira, 2009). De acuerdo con Kollmann y Fengel (1965) la degradación de la madera de pino comienza a 100 °C, y para la madera de roble a 130-150 °C, por lo tanto, depende de la especie tratada térmicamente.

La modificación térmica de la madera se ha incrementado significativamente en los últimos años, y sigue creciendo como un proceso para mejorar algunas propiedades de la madera. Los primeros estudios sobre tratamiento térmico investigaron principalmente la humedad de equili-

brio, estabilidad dimensional, durabilidad y propiedades mecánicas. La pérdida de masa, la humectabilidad, el color y las transformaciones químicas han sido subsecuentemente extensivamente estudiadas, mientras trabajos recientes se enfocan en el control de calidad, modelamiento, y estudio de las razones de las mejoras (Esteves y Pereira, 2009).

El uso de los tratamientos térmicos para modificar las propiedades de la madera no es nuevo. En 1936, en Alemania, se desarrolló un proceso a altas temperaturas y densificación mediante prensado caliente llamado Lignostone, y otro con madera laminada comprimida llamado Lignifol. En 1945, en Estados Unidos, se desarrolló un proceso a altas temperaturas y densificación llamado Staypack, y en 1946 un proceso sin densificación llamado Staybwood. Ninguno de esos productos tuvo mucho éxito en el mercado, probablemente debido a la disponibilidad de madera de alta calidad (Esteves y Pereira, 2009).

El reciente interés en los procesos de tratamiento térmico, de acuerdo a Boonstra (2008), se debe al decline de la producción de madera durable, a la incrementada demanda de materiales de construcción sustentables, a la deforestación, especialmente de los bosques subtropicales, y a la creciente introducción de regulaciones gubernamentales restrictivas, las cuales reducen el uso de los químicos tóxicos empleados en la preservación de la madera.

Nuevos estudios de esta tecnología han conducido al desarrollo de varios procesos comerciales, asignándoseles muchos nombres para varios productos térmicamente tratados y tratamientos para madera (Hill, 2006; Ibach, 2010). Principalmente cinco tratamientos comerciales diferentes emergieron, Thermowood en Finlandia, Platowood (Proving Lasting Advanced Timber Option) en Holanda, OHT (Oil Heat Treatment) en Alemania, Bois Perdure y Rectification en Francia (Esteves y Pereira, 2009).

Mientras Thermowood representa el proceso de modificación térmica más avanzado comercialmente, nuevos procesos de tratamiento térmico están emergiendo en otros países, y que son o están, próximos a ser comerciales. Entre esos están Lignius y Lambowood en Holanda, Barke-tt en Alemania/Rusia, Wood Thermal Treatment (WTT) en Dinamarca, Huber Holz y ThermoHolz en Austria (Jones y Hill, 2007). Algunos de esos procesos están en instalación, y otros están ya en total producción (Esteves y Pereira, 2009), y se continúan desarrollando con otras compañías en esos y otros países (Jones y Hill, 2007).

1.2.1. Thermowood (Finlandia)

Se produce en presencia de vapor, y es así un tratamiento higrotérmico. Debido a la presencia de vapor, el contenido de aire en el autoclave está limitado de 3 a 5% durante el proceso de tratamiento higrotérmico (Hill, 2006). Hill (2006) indica que el proceso se produce en tres etapas, las cuales son:

Incremento de la temperatura y secado. Una combinación de calor y vapor se usa para incrementar la temperatura de la madera a 100 °C. La temperatura luego se incrementa a 130 °C para la fase de secado a alta temperatura, la cual reduce el contenido de humedad de la madera a aproximadamente 0%.

Tratamiento higrotérmico. Se produce cuando el secado a alta temperatura esta completo, para ello, la temperatura del autoclave se incrementa a 185-230 °C, y la temperatura objetivo es mantenida por 2 a 3 horas. La temperatura y tiempo usado para este proceso dependen de la clase de tratamiento higrotérmico requerido.

Enfriamiento y acondicionamiento de la humedad. La temperatura se disminuye gradualmente usando un sistema de aspersión de agua, hasta que está en el rango de 80 a 90 °C. La madera luego se acondiciona a un contenido de humedad que va de 4 a 7%.

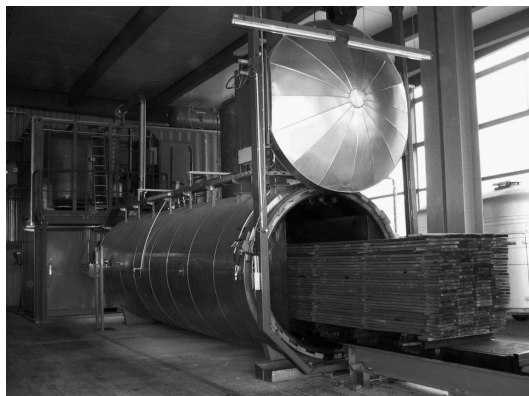


Figura 1. Planta industrial de Thermowood de la firma Balz Holz en Langnau im Emmental, Suiza (Niemz, 2005).

1.2.2. Platowood (Proving Lasting Advanced Timber Option) (Holanda)

Hill (2006) expresa que este proceso de modificación térmica involucra cuatro etapas:

Higrotermólisis. La madera se calienta a una temperatura de 150 a 180 °C en vapor bajo una presión de 6 a 8 bares, por 4 a 5 horas. El contenido de humedad de la madera entrado en esta etapa es de 14 a 20%, siendo ligeramente reducido por el tratamiento.

Secado. La madera activada se seca en un horno convencional a un contenido de humedad apropiado de 8 a 10% para la tercera etapa, durando este proceso de 5 días a 3 semanas.

El tratamiento térmico en dos etapas (higrotermólisis y posterior secado) causa una modificación de los principales componentes y cambios en la constitución química de la madera (Sandermann y Augustin, 1963; Stamm, 1964; Burmester, 1975; Tjeerdsma *et al.*, 1998; Garrote *et al.*, 1999;

Tjeerdsma y Militz, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006; Rousset *et al.*, 2006).

La etapa de higrtermólisis involucra la degradación y despolimerización de las hemicelulosas por reacciones de hidrólisis a oligómeros y monómeros, involucrando la separación de los constituyentes de la cadena lateral (arabinosa y galactosa), seguido por la degradación de los principales constituyentes de la cadena (manosa, glucosa y xilosa). Las correspondientes pentosas y hexosas se deshidratan a furfural e hidroximetilfurfural (Boonstra *et al.*, 2007a).

Se produce la liberación de ácido acético de las cadenas laterales acetilo de las hemicelulosas, generándose además iones hidronio generados por la auto ionización del agua, que se cree actúa como catalizador en las etapas de reacción iniciales. En etapas de reacciones posteriores, los iones hidronio generados de la auto ionización del ácido acético y, posiblemente de algunos otros ácidos, tales como ácido levulínico y fórmico, también actúan como catalizadores, y su contribución será más importante que la auto ionización del agua (Boonstra *et al.*, 2007a).

La celulosa no es alterada durante la higrtermólisis (Hill, 2006), debido a que las temperaturas usadas durante esta etapa son muy bajas, y sólo una pequeña degradación de la celulosa ocurre a temperaturas inferiores a 210-220 °C (Boonstra *et al.*, 2007a). De acuerdo a Bhuiyan e Hirai (2000) el tratamiento térmico bajo condiciones húmedas, tales como la etapa de la higrtermólisis, parece tener un efecto estimulante sobre la cristalización de la celulosa amorfa. Por tal motivo, Boonstra *et al.* (2007a) reportan un incremento de la relativa cantidad de celulosa cristalina, sin embargo, la interrogante es si esto se debe a la degradación o a la cristalización de la celulosa amorfa, o ambas.

Durante la etapa de higrrotermólisis, la lignina puede estar sujeta a degradación, pero también a reacciones de repolimerización. Los enlaces covalentes entre la lignina y las hemicelulosas se rompen, y fragmentos de lignina de bajo peso molecular con alta reactividad se producen. Reacciones de condensación de tales productos, probablemente, resultará en repolimerización, y se cree que productos de degradación de las hemicelulosas como el furfural, están también involucrados, pudiendo esto originar nuevos polímeros basados en la lignina (Garrote *et al.*, 1999) y/o en un incremento de la reticulación de la cadena de lignina existente (Burmester, 1975; Tjeerdsma *et al.*, 1998). La formación de un complejo lignina-celulosa debido a las reacciones de condensación ha también sido propuesto (Košíková *et al.*, 1999).

Curado. Se aplica este proceso debido a que las reacciones de condensación son relativamente lentas, por lo que permite más reacciones de repolimerización y/o reticulación (Boonstra *et al.*, 2007a). Para ello, la madera es tratada térmicamente a una temperatura que va de 150 a 190 °C bajo condiciones secas, por 12 a 16 horas (Hill, 2006) bajo condiciones atmosféricas y a un nivel de oxígeno muy bajo (Boonstra *et al.*, 2007a).

Durante esta etapa, se producen reacciones entre los productos de degradación de la hemicelulosa y la lignina activada para formar enlaces cruzados, además, se cree que se produce la auto condensación de la lignina mediante la formación de enlaces metileno entre los anillos aromáticos, así también, una mayor degradación de la hemicelulosa. La madera deja esta etapa del proceso con menos de 1% de contenido de humedad (Hill, 2006). Se espera que la degradación de la lignina y la celulosa, durante esta etapa de tratamiento, sea muy limitada (Boonstra *et al.*, 2007a).

Acondicionamiento. Se emplea un horno para incrementar el contenido de humedad de la madera a un nivel deseado de 4 a 6%, el cual se alcanza en aproximadamente 3 días (Hill, 2006).

1.2.3. Rectified Wood (New Option Wood también conocido como Retitech) (Francia)

Este proceso utiliza energía eléctrica, y consiste en utilizar madera previamente secada, con un contenido de humedad de alrededor de 12%, y calentarla lentamente en una cámara específica hasta unos 210 a 240 °C en una atmósfera inerte, con menos de 2% de contenido de oxígeno (Vernois, 2001; Militz, 2002).

1.2.4. Le Bois Perdure (Francia)

Para este proceso se utiliza madera verde, la cual es calentada hasta 230 °C bajo una atmósfera saturada de vapor de agua, la cual se genera del agua contenida en la madera verde. El proceso para su funcionamiento utiliza gas, en este caso, los gases de los compuestos orgánicos volátiles emanados de la madera tratada, son reinyectados al quemador para minimizar la contaminación del aire, así también como para mejorar el consumo global de energía (Vernois, 2001; Militz, 2002).

1.2.5. Menz Holz (Alemania)

El proceso consiste en cargar un autoclave con madera y luego introducir al autoclave aceite caliente. El aceite vegetal usado (colza, girasol o semillas de lino) sirve como un medio de transferencia de calor, y también excluye el oxígeno durante el proceso. Madera de hasta 4 m de largo puede ser tratada a una temperatura que va de 180 a 220 °C, con un tiempo de tratamiento de 18 horas. El tratamiento involucra que la madera absorba de 20 a 60 kg/m³ de aceite, aunque esto es de importancia secundaria en la determinación de las propiedades de la madera, en comparación con el mismo tratamiento térmico (Hill, 2006).

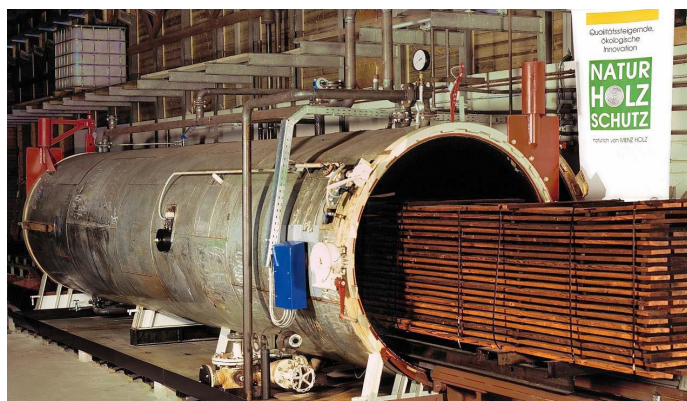


Figura 2. Autoclave para el tratamiento térmico en aceite en Reulbach, Alemania (Rapp y Sailer, 2001).

1.2.6. WTT Thermo Treatment (Dinamarca)

El proceso de tratamiento térmico WTT (Wood Treatment Technology) se ha desarrollado recientemente, es una nueva tecnología en la cual la madera, previamente secada, es tratada en una atmósfera de vapor presurizada de 3 a 19 bares y temperaturas de 140 a 210 °C (WTT 2012).

Este proceso de tratamiento térmico dispone de una forma muy efectiva de transferencia de calor, mediante el calentamiento de la doble cubierta presurizada de la autoclave de acero inoxidable, siendo muy rápido, particularmente suave y comercialmente factible (WTT 2012).

Una particularidad del proceso es que la madera no está totalmente seca durante el tratamiento térmico, un contenido de humedad residual de aproximadamente 6% es retenido, minimizando de esta manera la alta tasa de rechazo de la madera tratada con los procesos de tratamiento térmico tradicionales, en los cuales se utiliza madera totalmente seca (WTT 2012).

Normalmente maderas duras y suaves de hasta 60 mm pueden ser procesadas dentro de 24 horas. El recurso para el calentamiento puede ser eléctrico, aceite, gas o astillas de madera (WTT 2012).



Figura 3. Planta de Thermo Treatment (a), madera a ser tratada (b), madera entrando al autoclave de tratamiento (c), y madera tratada (d) (WTT 2012).

1.3. Modificación higrotérmica de la madera

La inherente heterogeneidad de la madera conduce a variaciones en las respuestas al someterla a una modificación térmica. La tasa de transferencia de calor al interior de la madera es de extrema importancia, con el fin de asegurar una temperatura constante en toda la muestra, la cual puede mejorarse por el uso de vapor de agua caliente. El tratamiento térmico con vapor se conoce como tratamiento higrotérmico, y cuando la madera es calentada en agua se conoce como tratamiento hidrotérmico (Hill, 2006).

Debido a que la tasa de hidrólisis es acelerada por la temperatura y presión, mayormente la modificación térmica es llevada a cabo bajo condiciones de presión y humedad. Muchas investigaciones tratan con los procesos de pre tratamiento a vapor, donde se aplican presiones de entre

5 a 10 bares y rangos de temperatura de 160 a más de 200 °C (Paul y Ohlmeyer, 2010).

El vapor de agua puede adicionalmente actuar como una cobertura inerte (atmósfera protectora) para prevenir o reducir la tasa de procesos oxidativos, y evitar que el material se queme (Garrote *et al.*, 1999; Syrjänen, 2001; Hill, 2006), por ello el vapor es adoptado por muchos procesos de tratamiento como un gas protector para prevenir la oxidación de los componentes de la madera, tales como Thermowood en Finlandia y Le Bois Perdure en Francia (Rapp *et al.*, 2001).

Sin embargo, Stamm (1956) afirma que el tratamiento térmico en un sistema cerrado con presión produce una mayor degradación de la madera. Al respecto, Ding *et al.* (2011a) afirman que los principales parámetros que influyen las propiedades de la madera tratada térmicamente son la temperatura de tratamiento y el tiempo de permanencia a máxima temperatura, en la mayoría de los casos, las temperaturas de tratamiento varían de 160 a 250 °C con largas horas de tiempo de permanencia. Indican además que, otro parámetro que debe ser tomado en cuenta, es la presión del vapor en el ambiente de tratamiento.

El vapor de agua afecta la calidad de la madera tratada térmicamente (Syrjänen, 2001), usualmente cambia las estructuras y contenidos relativos de la celulosa, hemicelulosas y lignina (Cao *et al.*, 2011). La presencia de agua o vapor afecta las reacciones químicas, aunque esto depende de la cantidad de agua presente y si esta se mantiene o se pierde durante el tratamiento, resultando en la formación acelerada de los ácidos orgánicos (primeramente, ácido acético) que cataliza la hidrólisis de las hemicelulosas, y a menor medida de la celulosa amorfa (Mitchell, 1988). La presencia de agua resulta en la hidrólisis del polisacárido, debido a la acción de iones hidronio generados por auto ionización del agua, aunque la formación de iones hidronio del ácido acético es más importante (Garrote *et al.*, 1999).

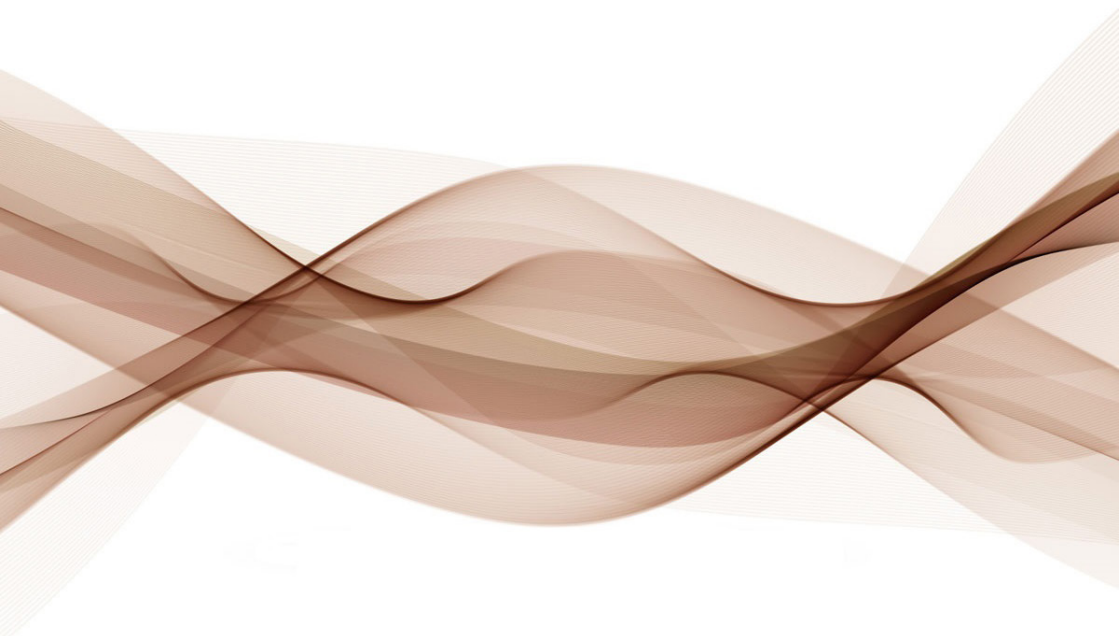
De acuerdo a Mitchell (1988) el tratamiento térmico de la madera en presencia de aire también tiende a promover las reacciones de degradación, debido a que la tasa de degradación térmica es también dependiente de la atmósfera circundante, especialmente con respecto a la presencia o ausencia de oxígeno. Según Stamm (1956), la degradación térmica de la madera calentada en presencia de oxígeno es más rápida que la de la madera calentada en una atmósfera libre de oxígeno. Es por ello que, el tratamiento térmico con vapor de agua, no es sólo un método práctico para extender la vida de servicio de la madera, sino también una noble solución para ayudar a la industria a producir productos forestales de alto valor agregado (Cao *et al.*, 2011).

García-Jaldón *et al.* (1998) expresan que, durante el tratamiento térmico con vapor, la principal reacción es la hidrólisis química, las pectinas y las hemicelulosas son rápidamente hidrolizadas, a una medida que permite su solubilización en agua. Además, la lignina se ablanda y se aglomera en la superficie de las fibras, siendo parcialmente despolimerizada y volviéndose más o menos soluble en varios solventes orgánicos, tales como alcoholes, acetona y soluciones alcalinas. Estos autores indican también que, la celulosa es mucho más resistente a la hidrólisis que los polisacáridos pectinas y las hemicelulosas, aunque su grado de polimerización disminuye ligeramente.

Durante el tratamiento térmico de la madera en una atmósfera de vapor, entre temperaturas de 180 a 225 °C, la celulosa es químicamente más estable que las hemicelulosas, produciéndose un continuo incremento de la lignina y una disminución simultánea del contenido de carbohidratos con el aumento de la temperatura (Alén *et al.*, 2002), las hemicelulosas y celulosa amorfa se degradan, incrementándose la cristalinidad de la celulosa (Wikberg y Maunu, 2004).

CAPÍTULO II

Anatomía y propiedades de la madera térmicamente modificada



2.1. Efecto del tratamiento térmico en la anatomía de la madera

El tratamiento térmico puede dañar la estructura celular de la madera (Kocafe *et al.*, 2007). Investigaciones microscópicas de maderas tratadas con temperatura, demuestran que la estructura anatómica se ve alterada por estos tratamientos. Plath y Plath (1957) informaron sobre cambios importantes en la estructura fina, al someter madera a un vaporizado con temperaturas que variaron entre 80 y 110 °C. Kollmann y Sachs (1967) al tratar muestras de madera de *Fagus grandifolia* y *Fagus sylvatica* por 2,5 horas a 240 °C, observaron colapso de las células, además de un ablandamiento y desaparición de las verrugas de la capa de protuberancias en el lado del lumen de los vasos.

Tausch (2011) expresa que el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura de la madera no es uniforme, tendiendo a incrementarse con la mayor intensidad de tratamiento, con síntomas de defectos como grietas, rompimientos de la pared celular y separación de la célula.

Fengel (1966a) investigó el efecto de un tratamiento térmico hasta 180 y 200 °C con ultrasonido (1 MHz, 20 W) en la estructura de la madera temprana de *Picea abies* y estableció dislocaciones en la subcapa S1 de la pared secundaria, una tendencia de las incrustaciones, principalmente en el torus de las punteaduras areoladas, a hacerse solubles a temperaturas menores a 180 °C, y un fluido a temperaturas de 180 a 200 °C, demostrando además que con el torus, las microfibrillas corren solamente sobre la superficie en forma de una membrana delgada, en tanto que al aplicar ultrasonido, ambos tratamientos causaron grietas en la subcapa S1 de la pared secundaria por fuerzas de oscilación y contracción, y cuando esas grietas se expandieron, pedazos de la célula pasaron a través de un lugar más delgado, por medio de rupturas transversales en la lámina media.

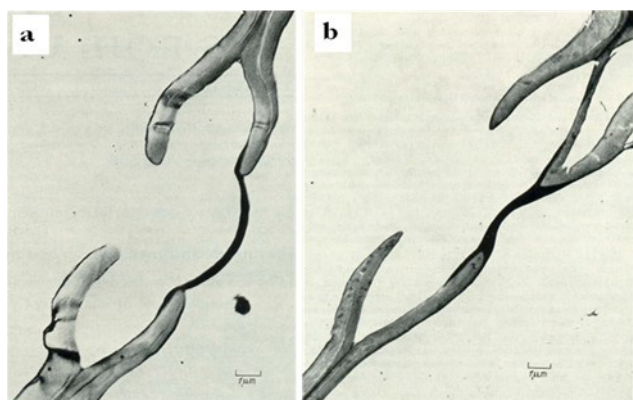


Figura 4. Sección transversal de madera temprana de *Picea abies* con punteaduras areoladas tratada térmicamente a 180 °C por 24 h, mostrando el torus severamente estirado y curvado a la derecha del lumen celular (a) y el torus de la sustancia amorfa este alrededor de la protuberancia del halo en el lado del lumen que fluye (b) (Fengel, 1966a).

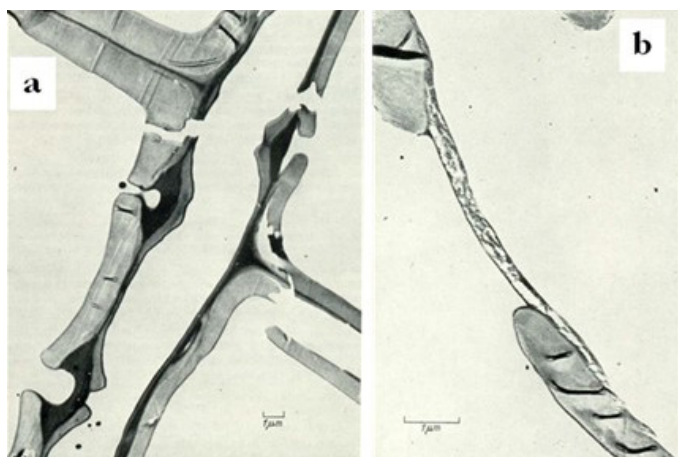


Figura 5. Sección transversal de madera temprana de *Picea abies* tratada térmicamente a 180 °C por 24 h. El marco de la traqueida de radio muestra la punteadura areolada de la masa del torus, en parte con una fractura transversal a través de toda la célula y la adyacente pared celular (a), parte del torus amorfo está parcialmente disuelto (b) (Fengel, 1966a).

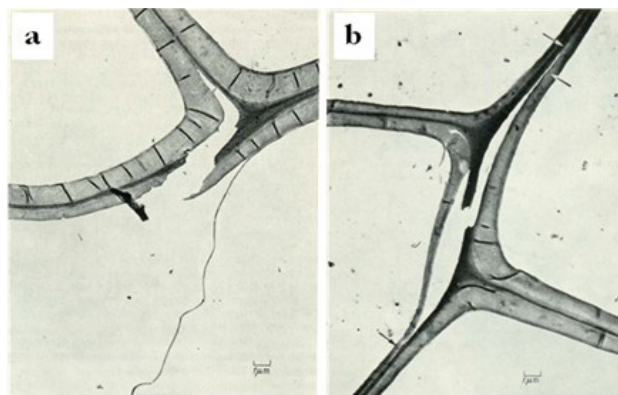


Figura 6. Sección transversal de madera temprana de *Picea abies* tratada a 200 °C por 24 h. Grietas alrededor de una esquina de la célula y fracturas en una pared celular, la pared terciaria está en conjunto separada (a), grietas en la subcapa S1 de la pared secundaria a lo largo de una hilera de la célula con fracturas transversales en la capa media, finalizando las dos grietas en enlaces fibrilares (flechas) (b) (Fengel, 1966a).

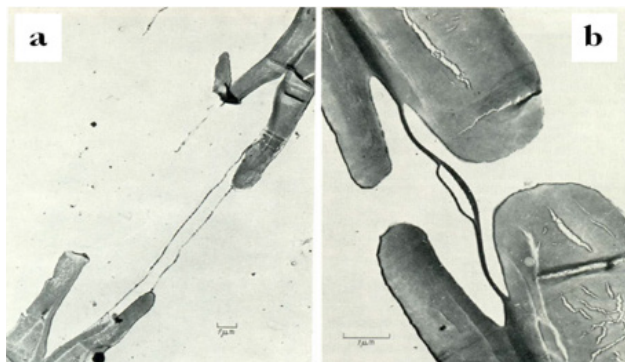


Figura 7. Sección transversal de madera temprana de *Picea abies* con punteadura areolada, tratada a 180 °C por 24 h y luego con ultrasonido por 5 min (1 MHz, 20 W). La parte del torus amorfo está totalmente disuelto y detrás permanecen dos membranas, el área superficial de los torus se forma (a), una punteadura areolada en el límite del anillo anual muestra que la incrustación del margo, frente a la mitad del torus del lado de la madera tardía, está aún presente, mientras la incrustación de la mitad del torus, frente a la madera temprana, fue disuelta (b) (Fengel, 1966a).

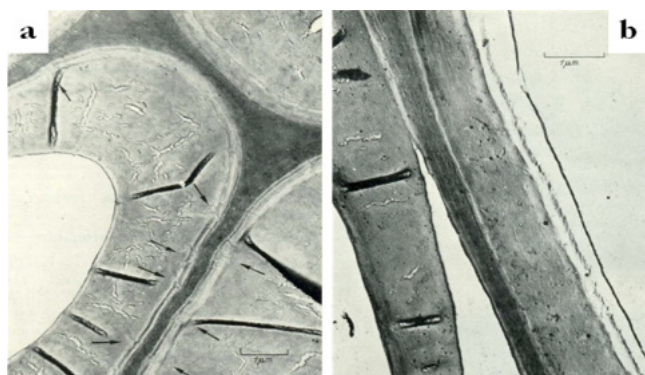


Figura 8. Sección transversal de madera tardía de *Picea abies* tratada a 180 °C por 24 h y después con ultrasonido por 5 min (1 MHz, 20 W). Cambios en la subcapa S1 de la pared secundaria y dislocaciones (flechas) (a), grietas en la subcapa S₁ de la pared secundaria, separación de la compacta pared terciaria, y el lado lumen separado de la subcapa S₂ de la pared secundaria (b) (Fengel, 1966a).

Boonstra *et al.* (2006a) afirman que el tratamiento térmico afecta la estructura anatómica de la madera, pero los efectos dependen de la especie de madera y de las condiciones usadas en el proceso, siendo las coníferas las más susceptibles a grietas tangenciales en la sección de madera tardía, especialmente en madera con anillos anuales estrechos y con una abrupta transición entre madera temprana y tardía. Estos autores encontraron en especies de *Pinus sylvestris* y *Pinus radiata* tratadas térmicamente, que las células del parénquima en los rayos y células epiteliales alrededor de los canales resiníferos en la albura, fueron dañadas, y en madera de *Picea abies* grietas radiales, las cuales parecerían deberse a las grandes tensiones generadas en la estructura de la madera durante el tratamiento térmico.

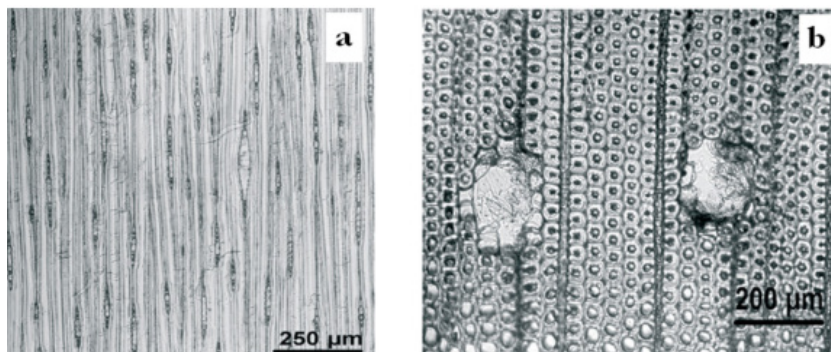


Figura 9. Sección tangencial y transversal de madera de *Pinus sylvestris* hidrotérmicamente tratada, mostrando daños en las células de los radios del parénquima (a) y en las células epiteliales de los canales resiníferos (b) mientras que las traqueidas de los radios son aún visibles (Boonstra *et al.*, 2006a).

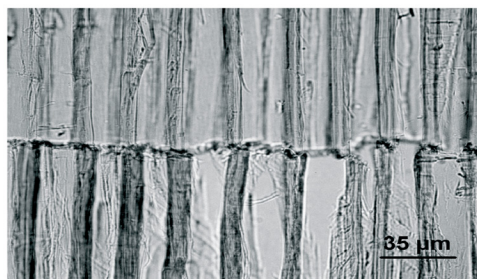


Figura 10. Sección tangencial de madera de *Picea abies* hidrotérmicamente tratada, con las paredes celulares de las traqueidas rotas, perpendiculares a la dirección de la fibra (Boonstra *et al.*, 2006a).

El tratamiento térmico puede conducir a un comportamiento considerablemente diferente de la falla después del impacto de la tensión mecánica. De acuerdo con Boonstra *et al.* (2006a, b), las paredes celulares rotas perpendicularmente a la dirección de la fibra resultan en rupturas transversales, contribuyendo a la fractura abrupta de la madera tratada térmicamente en los ensayos de flexión.

La madera tratada de *Pinus radiata* y *Simaruba* amara sometidas a ensayos de flexión, presentaron superficies de fractura frágiles, abruptas y planas (figuras 11 y 13 a, b, c), mientras que en la madera no tratada, las fracturas condujeron a la desfibrilación del tejido y la delaminación de la pared celular, resultando en una orientación más axial de los desprendimientos (figura 12 y 14 a, b, c), en tanto que en la madera tratada térmicamente tuvo fracturas rectas, favoreciendo el desprendimiento perpendicular al eje longitudinal (Boonstra *et al.*, 2006a, b). En algunos casos, la superficie de la fractura se asemeja a una apariencia de corte, que parece ser mayormente prominente en la pared celular secundaria (figura 11 c).

De acuerdo con Zimmermann *et al.* (1994), la delaminación de las paredes celulares, debido a fuerzas perpendiculares al eje de la célula, conducen a una delaminación entre las capas de la pared celular, mayormente prominente entre el componente lámina media y la pared secundaria. Sin embargo, de acuerdo a Boonstra *et al.* (2006a) el comportamiento de la fractura de la madera es afectado por la duración de la tensión, por el contenido de humedad de la madera y la temperatura.

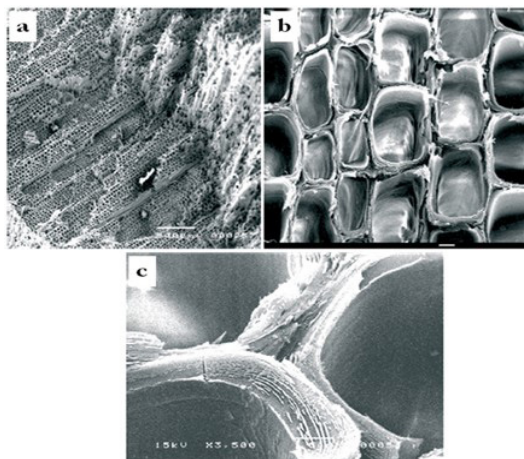


Figura 11. Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de *Pinus radiata* tratada térmicamente (Boonstra *et al.*, 2006a).

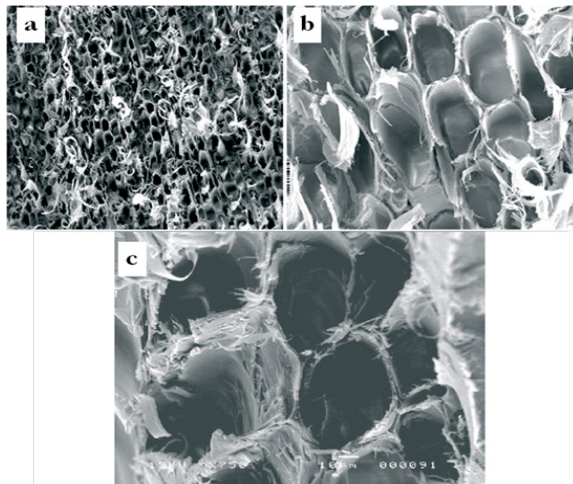


Figura 12. Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de *Pinus radiata* no tratada térmicamente (Boonstra *et al.*, 2006a).

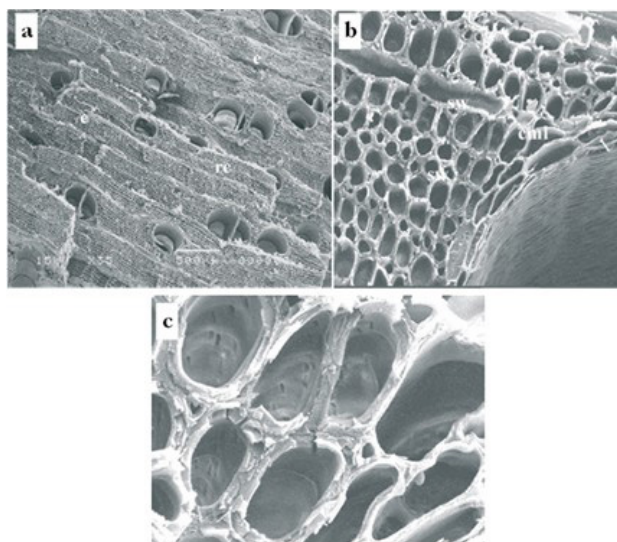


Figura 13. Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de *Simaruba amara* tratada térmicamente (Boonstra *et al.*, 2006b).

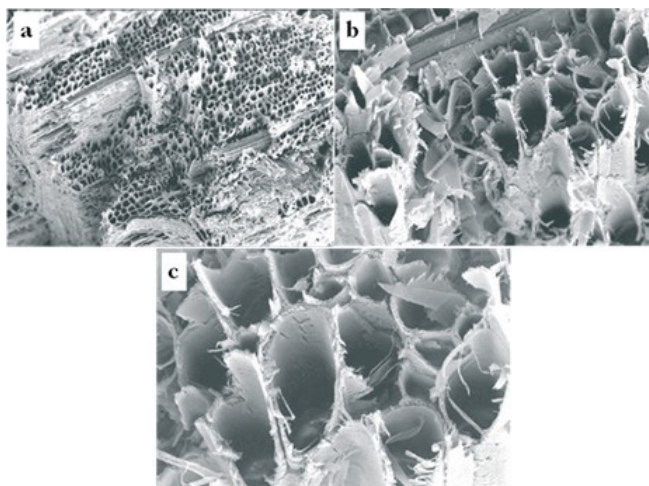


Figura 14. Superficie de fractura después del ensayo de flexión en madera de *Simaruba amara* no tratada térmicamente (Boonstra *et al.*, 2006b).

Boonstra *et al.* (2006b) en estudios de tratamientos térmicos en especies latifoliadas, encontraron que la madera de *Fagus sylvatica* y *Populus* spp. fueron sensibles al colapso de los vasos y a algunas deformaciones en las fibras libriformes cerca de los vasos, presentando la madera de *Fagus sylvatica* y *Betula pendula/pubescens* algunas grietas radiales cerca de los rayos. Los rayos de las células del parénquima que estaban limpias y abiertas antes del tratamiento térmico, contenían un extraíble marrón rojo después del tratamiento térmico, el cual estuvo situado en la pared celular, bloqueando las punteaduras y previniendo el transporte de aire y humedad a través de las punteaduras en la dirección radial. Esto probablemente causó un vacío durante la fase de enfriamiento, resultando en el colapso de los vasos, pudiendo ser las grietas el resultado de este colapso y/o una mayor diferencia en el comportamiento de la contracción tangencial y radial de la madera durante el tratamiento térmico.

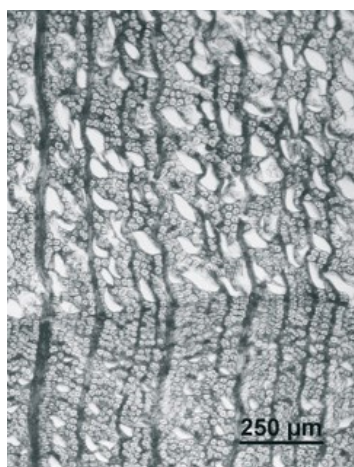


Figura 15. Sección transversal de madera de *Fagus sylvatica* tratada térmicamente, mostrando serios colapsos de los vasos (Boonstra *et al.*, 2006b).

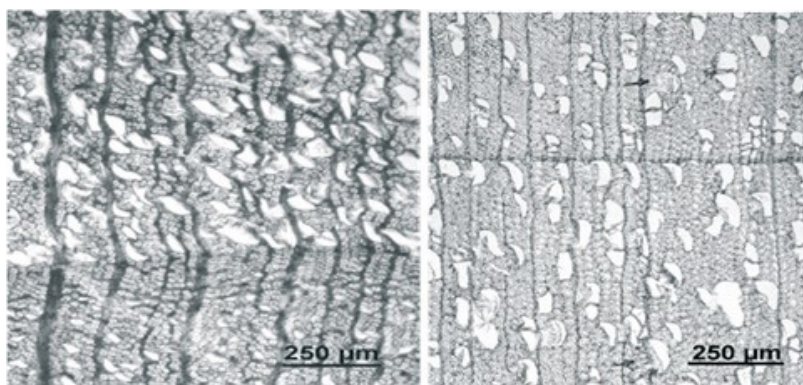


Figura 16. Sección transversal de madera de *Populus* spp. tratada térmicamente mostrando serios colapsos de los vasos (Boonstra *et al.*, 2006b).

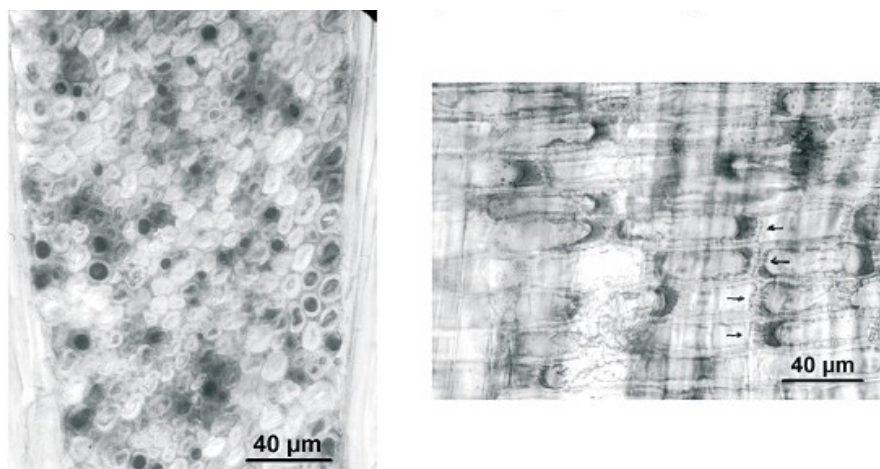


Figura 17. Sección transversal y tangencial de la madera de *Fagus sylvatica* tratada térmicamente, mostrando la depleción de extraíbles en la pared celular (Boonstra *et al.*, 2006b).

Después de un tratamiento térmico, Boonstra *et al.* (2006b) reportaron en la sección tangencial de la madera de *Populus* spp. paredes de las traqueidas rotas en varios lugares perpendiculares a la dirección de la fibra, mientras que la madera de *Betula pendula/pubescens* presentó grandes grietas radiales en las inmediaciones de los rayos y colapso de los vasos, en tanto que la madera de *Fraxinus excelsior* no mostró daños, aunque se esperaba que su característica estructura de madera de anillos porosos, podría causar algún daño durante el tratamiento. Además, estos autores aseguran que el tratamiento térmico y el posterior secado cuidadoso de la madera de *Alnus glutinosa/incana*, reveló sólo un ligero colapso de los vasos y algún daño de las fibras directamente cerca de los vasos.

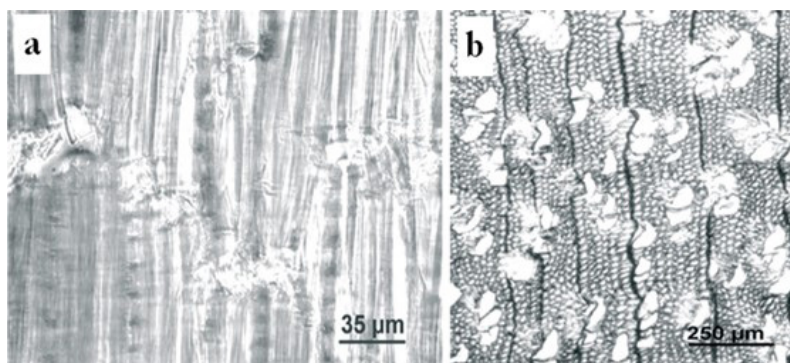


Figura 18. Sección transversal y tangencial de madera de *Populus* spp. tratada térmicamente, mostrando paredes celulares rotas de las traqueidas perpendiculares a la dirección de la fibra (a), sección transversal de la madera de *Betula pendula/pubescens* térmicamente tratada, con grietas radiales y colapso de los vasos (b) (Boonstra *et al.*, 2006b).

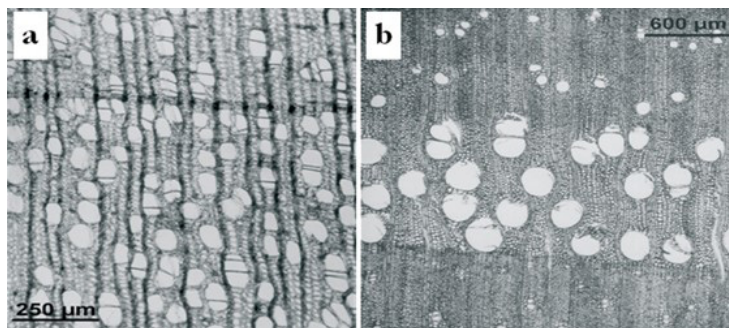


Figura 19. Sección transversal de madera de *Alnus glutinosa/incana* tratada térmicamente, con leve colapso de los vasos y algún daño directamente cerca de los vasos (a), sección transversal de la madera de *Fraxinus excelsior* tratada térmicamente, sin daños en la estructura de la madera (b) (Boonstra *et al.*, 2006b).

La expansión transversal de las microfibrillas de celulosa, después del tratamiento hidrotérmico y posterior secado, sugiere que la sustancia matriz comprime las microfibrillas de celulosa transversalmente bajo condiciones húmedas. El tratamiento térmico rompe o debilita la asociación de las microfibrillas de celulosa y la sustancia matriz, bajo un tratamiento hidrotérmico y secado a alta temperatura, la sustancia matriz no puede comprimir las microfibrillas de celulosa en la dirección de la cadena (Abe y Yamamoto, 2006).

Según Gosselink *et al.* (2004), aproximadamente el 13% del material es removido durante el tratamiento térmico de *Pinus sylvestris* a 275 °C por 15 minutos, principalmente como productos de degradación volátiles, pero también como resultado de los productos de degradación y condensación. La eliminación de los constituyentes de la madera durante el tratamiento térmico resulta en la formación de una estructura más abierta de la madera, e incrementa significativamente el tamaño y número de los poros.

El tamaño y la distribución de los poros pequeños ($<1\ \mu\text{m}$) disminuyen proporcionalmente por el tratamiento térmico, observándose también una tendencia de la superficie interior de la madera a hacerse más pequeña (Bächle, 2004). La porosidad de la madera de *Acer pseudoplatanus* tratada térmicamente a 180 y 200 °C por 4 horas en atmósfera seca, sin presencia de oxígeno, incrementa sistemáticamente en función de la temperatura, mientras que la madera de *Picea abies* no mostró tal comportamiento. Una tendencia a incrementar el diámetro promedio de los poros con un mayor grado de tratamiento térmico, se observó para *Acer pseudoplatanus* y *Picea abies*, siendo más pronunciado para *Picea abies* (Pfriem *et al.*, 2009).

El incremento de la porosidad y diámetro promedio de los poros en *Acer pseudoplatanus* en función de la temperatura, se debe principalmente a la degradación de las hemicelulosas. La subsecuente eliminación de los

grupos OH mejora la estabilidad dimensional, y debido a la disminución del hinchamiento, los diámetros de los poros y la porosidad son incrementados. El tratamiento térmico también cambia la distribución del tamaño de los poros (Pfriem *et al.*, 2009).

Dashti *et al.* (2012) en madera de *Abies alba* pre vaporizada a 160 °C informaron de una destrucción de la estructura porosa de la madera, siendo hidrolizadas las membranas y torus de las punteaduras aeroladas.

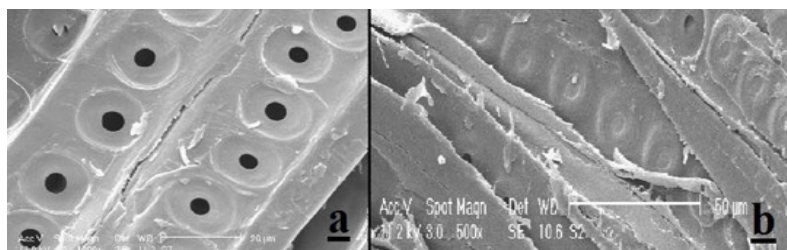


Figura 20. Imágenes de microscopio electrónico de barrido, mostrando punteaduras aeroladas en madera de *Abies alba* vaporizada a una temperatura de 160 °C (a) comparado con el espécimen de control (b) (Dashti *et al.*, 2012).

Košíková *et al.* (1990) informaron que el tratamiento térmico con vapor de agua a 200 °C por 15 minutos, de astillas de madera de *Fagus* sp., produce la separación de las células individuales, como resultado de la degradación de los componentes de la lámina media y la subcapa S1 de la pared secundaria, las regiones con carácter fibrilar aparecen en mayor medida en comparación con el vaporizado a 160 °C, mientras que en astillas de madera de *Populus* sp., tratadas con vapor bajo 4,3 MPa de presión a 225 °C por 55 segundos, mostraron un mayor grado de degradación de la pared celular que las astillas que fueron sólo vaporizadas, observándose que más paquetes de células fueron rotos en piezas, pudiéndose apreciar fragmentos de las células con residuos de la lámina media y de la pared primaria (extensiva fibrilación de la subcapa S2 de la pared secundaria).

Sin embargo, tanto el tratamiento térmico de las astillas de *Fagus* sp. en vapor de agua a 200 °C por 15 minutos, como el de las astillas de *Populus* sp. en vapor de agua bajo presión de 4,3 MPa a 225 °C por 55 segundos con explosión, incrementaron la porosidad sin la eliminación de la lignina, de tal manera que las fibras individuales se separan longitudinalmente, formándose cavidades y pequeños agujeros en la región de la lámina media (Košíková *et al.*, 1990).

El análisis de la madera de *Grevillea robusta* tratada térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 4 horas, indicó que la estructura anatómica fue ligeramente afectada, siendo aún visible los vasos, las fibras, el parénquima y los rayos, sin embargo, cantidades importantes de extraíbles depositados en los vasos desaparecieron (Mburu *et al.*, 2007).

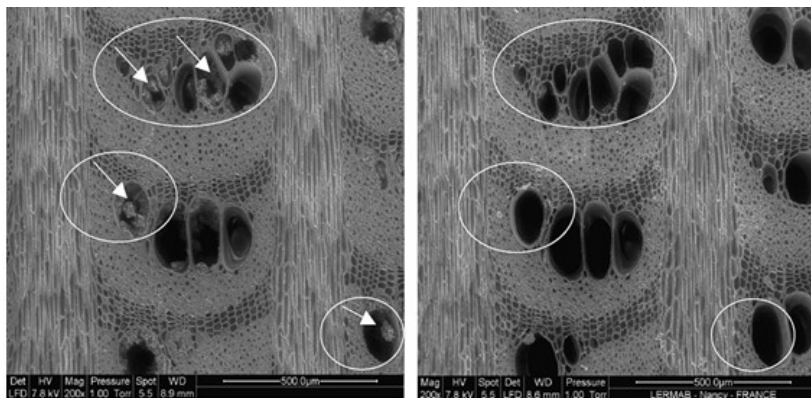


Figura 21. Sección transversal de madera de *Grevillea robusta* exhibiendo extraíbles en los vasos (flechas blancas) antes (a) y después (b) de un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 4 horas (Mburu *et al.*, 2007).

Según Awoyemi y Jones (2011), el tratamiento térmico de *Thuja plicata* a 220 °C por 1 y 2 horas, produjo una destrucción de las paredes de las traqueidas, de los tejidos de los rayos y una desaspiración de las punteaduras, indicando que las paredes de las traqueidas y los tejidos de los radios destruidos parecieron estallar, incrementando así el tamaño de las muestras, en tanto que los procesos de desaspiración resultaron también en un incremento del tamaño de las punteaduras, creando de esta manera, más aberturas en la madera.

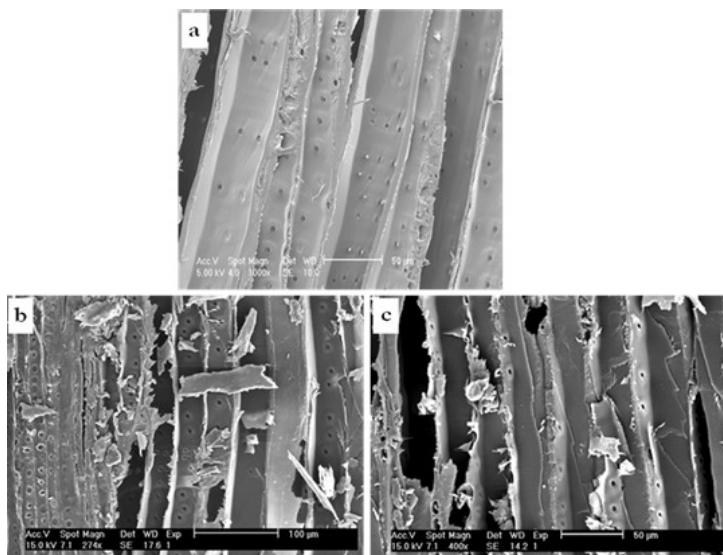


Figura 22. Cortes longitudinales de madera de *Thuja plicata* mostrando traqueidas normales y punteaduras aspiradas antes del tratamiento térmico (a); una parcial destrucción de las traqueidas y desaspiración de las punteaduras, luego de 1 hora de tratamiento a 220 °C (b); un mayor grado de destrucción de las traqueidas y desaspiración de las punteaduras, después de 2 horas de tratamiento a 220 °C (c) (Awoyemi y Jones, 2011).

Awoyemi y Jones (2011) puntualizan que los cambios en la anatomía de la madera térmicamente modificada, indican que no es sólo la degradación térmica la razón de los cambios de las propiedades durante el tratamiento térmico, sin embargo, se cree que los efectos de los cambios

químicos son aún superiores que aquellos cambios en la anatomía, basándose en la modificación observada durante el proceso de tratamiento, coincidiendo la degradación de las paredes de las traqueidas con la degradación de las hemicelulosas.

2.2 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la madera

El efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la madera ya se conocía por nuestros antepasados cuando calentaban los bordes de postes de las cercas para incrementar la durabilidad (Jämsä y Viitanie-mi, 2001). Arnold (2010) indica que una modificación térmica conlleva cambios estructurales y químicos en los constituyentes de la madera, los cuales pueden alterar significativamente las propiedades en comparación con madera no tratada.

White y Dietenberger (2001) manifiestan que entre 100 y 200 °C, la madera se deshidrata generando vapor de agua y otros gases no combustibles, además de líquidos incluyendo dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético y agua. Según Schaffer (1973), al someter la madera a temperaturas superiores a 50 °C, los cambios estructurales en la madera pueden tener una influencia importante en su resistencia a la temperatura dada. Este autor resumió los cambios que se producen en la madera por efecto de la temperatura, los cuales se detallan en el cuadro 1.

Cuadro 1. Alteraciones provocadas en madera seca por el incremento de la temperatura en atmósfera inerte (Schaffer, 1973).

Temperatura °C	Alteraciones en la madera
55	La estructura natural de la lignina es alterada. Las hemicelulosas comienzan a ablandarse.
70	Comienza la contracción transversal de la madera.
110	La lignina lentamente comienza a perder peso.

120	El contenido de hemicelulosas comienza a disminuir y la alfa celulosa comienza a aumentar. La lignina comienza a ablandarse.
140	El agua ligada es liberada.
160	La lignina se funde y comienza a resolidificarse.
180	Las hemicelulosas comienzan a perder peso rápidamente después de haber perdido 4%. La lignina en el torus fluye.
200	La madera comienza a perder peso rápidamente. Resinas fenólicas comienzan a formarse. La celulosa se deshidrata sobre esta temperatura.
210	La lignina se solidifica pareciéndose al coque. La celulosa se ablanda y se despolimeriza. Las reacciones endotérmicas cambian a exotérmicas.
225	La cristalinidad de la celulosa disminuye y se recupera.
280	La lignina alcanza 10% de pérdida de peso. La celulosa comienza a perder peso.
288	Temperatura asumida para la carbonización de la madera.
300	El conglomerado se ablanda irreversiblemente.
320	Las hemicelulosas son completamente degradadas.
370	La celulosa presenta una pérdida de 83% de su peso inicial.
400	La madera es completamente carbonizada.

Figuerola y Morales (2009) sintetizan las fases de la degradación de la madera con el incremento de la temperatura, las cuales se presentan en el cuadro 2.

Cuadro 2. Fases de degradación de la madera (Figuerola y Moraes, 2009).

Fase	Temperatura	Fenómeno
I	Hasta 200 °C	Proceso denominado pirólisis lenta.
		Liberación de vapor de agua y gases.
		La madera no se igniza.
		Existencia de algunas reacciones exotérmicas de oxidación.
		Cambio de color.
II	200 a 280 °C	Aumento de reacciones químicas y eliminación de gases.
		Ocurrencia de reacciones exotérmicas primarias sin inflamación.
		Temperatura considerada como de ignición.
		Fase conocida como pirólisis rápida.
III	280 a 380 °C	Producción de grandes cantidades de destilados, principalmente ácido acético y metanol.
		El residuo final ya es carbón vegetal, que aún presenta compuestos volatilizables en su estructura.
		Fase exotérmica.
IV	380 a 500 °C	Reducción de la emisión de gases.
		Producción de ácido acético, metanol, alquitrán y diversas sustancias gaseosas condensables.
		La pérdida de masa es del orden de 70% en relación a la masa original.
		Fase exotérmica.
V	Sobre 500 °C	Término de la carbonización e inicio de la gasificación del carbón.
		El carbón es el residuo principal.
		En el interior de la madera permanece a temperatura de las fases I, II y III.
		Fase exotérmica.

El efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de la madera depende del proceso en sí. Muchos de los procesos de tratamiento térmico comerciales toman lugar en ausencia de aire a temperaturas que van desde 180 a 260 °C por unos pocos minutos a muchas horas (Ibach, 2010; Mohareb *et al.*, 2012), dependiendo de las especies de madera y de las propiedades requeridas, obteniéndose un producto final llamado madera térmicamente modificada, torreficada o rectificada, el cual, producto de la leve pirólisis, presenta cambios en su composición química, reduciéndose así la disponibilidad de los polímeros de la pared celular para la pudrición por hongos (Mohareb *et al.*, 2012).

Las propiedades resultantes de la madera tratada térmicamente son muy sensibles a los parámetros del proceso, en particular el tiempo de tratamiento (Jämsä y Viitaniemi, 2001; Mouras *et al.*, 2002) la temperatura de tratamiento (Jämsä y Viitaniemi, 2001) y la presencia de vapor de agua en la atmósfera (Mouras *et al.*, 2002), siendo la temperatura la que tiene mayor influencia sobre muchas propiedades (Jämsä y Viitaniemi, 2001) y un gran efecto sobre la solubilidad, por lo que los cambios químicos durante el tratamiento térmico de la madera son altamente dependientes de la temperatura (Yilgör y Kartal, 2010). Tratamientos a bajas temperaturas por largos periodos de tiempo no ocasionan las propiedades correspondientes (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

Durante el tratamiento térmico de la madera, transformaciones de su estructura química son causadas por reacciones autocatalíticas de los constituyentes de la pared celular (Tjeerdsma y Militz, 2005). La presencia de agua en la madera acelera las reacciones químicas durante el tratamiento térmico, sin embargo, el agua en el lumen o en los espacios intercelulares tiene poco efecto en facilitar las reacciones (Yamauchi *et al.*, 2005). El tratamiento térmico de la madera con vapor presurizado produce mayores cambios químicos que el tratamiento con vapor atmosférico, reportándose menos contenido de holocelulosa, así como más contenido de celulosa cristalina y lignina (Ding *et al.*, 2011a).

Muchos de los tratamientos térmicos en autoclave generan presión, la cual tiene efectos que pueden ser importantes sobre la composición, estructura y propiedades de la madera. Los cambios en la presión aplicada durante el tratamiento térmico provocan variaciones en la pérdida de masa y en la estabilidad dimensional de la madera. Un aumento de la presión (de 2 a 10 bares) causa una pérdida de masa, un incremento de la estabilidad dimensional y disminución de las propiedades mecánicas. Por esta razón, al aplicar un tratamiento térmico, la presión debe ser controlada (Giebel, 1983).

La forma en que la pirólisis es conducida y la selección de los parámetros involucrados en el proceso, influyen sobre las características del producto final. Las condiciones operantes son esenciales, parámetros como atmósfera, temperatura, tiempo de procesamiento, tasa de calentamiento, humedad de la madera, especie, peso y dimensiones de las piezas, deben ser tomadas en consideración, ya que pueden afectar fuertemente las propiedades finales (Vernois, 2001).

El tratamiento térmico debe ser adaptado a la especie de madera, debiéndose alcanzar un equilibrio óptimo entre la mejora de la estabilidad dimensional y durabilidad, y la disminución de las propiedades mecánicas en función del uso (Vernois, 2001; Mouras *et al.*, 2002). De acuerdo con Wetzig *et al.* (2012a, b) los cambios en las propiedades físicas y mecánicas en la madera térmicamente tratada están influenciados por la intensidad y tecnología de tratamiento.

La modificación de la madera puede cambiar importantes propiedades incluyendo durabilidad biológica, estabilidad dimensional, dureza y estabilidad a los rayos ultravioleta. Controlar el contenido de humedad de la madera es una forma muy efectiva de protegerla, en muchas aplicaciones, una mejora de la estabilidad dimensional ayuda a reducir la formación de grietas y a mejorar el rendimiento de los sistemas de recubrimientos con pintura. La mejora de la estabilidad dimensional es de-

seada en aplicaciones con riesgo de humedad inferior, pero con altas exigencias para dimensiones exactas y constantes (Homan y Jorissen, 2004).

2.2.1. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades químicas de la madera

El tratamiento térmico a altas temperaturas produce cambios químicos de los constituyentes de la pared celular (hemicelulosa, celulosa y lignina) (Niemz *et al.*, 2004a; Metsä-Kortelainen y Viitanen, 2012). La descomposición térmica de las moléculas constituyentes de la madera comienza a temperaturas inferiores a 160 °C, estando estrechamente asociado el fenómeno de ablandamiento de la madera con el comienzo de la condensación de la lignina, actuando el agua en la madera como una fuerza conductora para reducir la temperatura de ablandamiento (Yamauchi *et al.*, 2005).

La modificación térmica de la madera cambia su composición química, por la degradación de los componentes de la pared celular y de los extraíbles (Esteves y Pereira, 2009), siendo particularmente importante los cambios en la composición química de la madera a temperaturas sobre 200 °C, ya que tienen un importante efecto sobre las propiedades de la madera (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

A temperaturas de 20 a 150 °C, la madera se seca, comenzando con la pérdida de agua libre y finalizando con el agua ligada (Esteves y Pereira, 2009), produciéndose también fracciones condensables, con pérdida de extraíbles volátiles. Sobre 140 °C comienzan a producirse reacciones de deshidratación, el agua de constitución se pierde, conduciendo a una disminución en el contenido de grupos OH, y esto se vuelve más importante a medida que la temperatura se incrementa (Hill, 2006).

Se producen también productos de degradación celular derivados de los compuestos más inestables unidos a los polímeros de la pared celular

adquiriendo una mayor importancia (Hill, 2006), particularmente ácido acético derivado de las hemicelulosas, ácido fórmico, una pequeña cantidad de compuestos fenólicos, otros compuestos aromáticos y extraíbles (Jämsä y Viitaniemi, 2001; Hill, 2006).

Como resultado de la formación de ácidos como el acético, fórmico y fenólicos, durante el proceso de tratamiento térmico, hay una degradación de los componentes químicos, principalmente de las hemicelulosas (Awoyemi y Jones, 2011). Entre 180 a 250 °C, el rango de temperatura comúnmente usado para los tratamientos térmicos, la madera sufre importantes transformaciones químicas (Esteves y Pereira, 2009), y a temperaturas sobre 250 °C comienza los procesos de carbonización, con producción de gases no condensables, principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, metanol y otros productos de pirólisis (Jämsä y Viitaniemi, 2001; Hill, 2006; Esteves y Pereira, 2009).

El tratamiento térmico en condiciones oxidantes produce un incremento de los grupos conteniendo carbonilo, mientras que en atmósfera reducida o inerte produce una pérdida del contenido de oxígeno, aunque la disminución de los grupos OH puede ser asociada con un pequeño incremento en la funcionalidad carbonilo (Hill, 2006).

Durante el tratamiento térmico, se genera también una reorganización de algunos de los componentes de las paredes celulares y, además, el número de enlaces OH-H disminuye (Homan *et al.*, 2000). La lignina se ablandada, pudiendo fluir y bloquear los poros de las células, limitando la entrada de agua dentro de la estructura de la madera durante el tratamiento (Rowell *et al.*, 2001).

En la figura 23 se sintetizan los cambios químicos producidos en los principales componentes de la madera debido al tratamiento térmico.

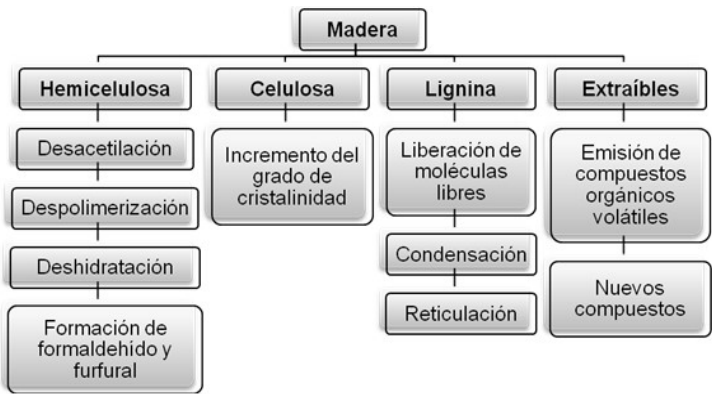


Figura 23. Cambios químicos que ocurren en los principales componentes de la madera debido al tratamiento térmico (Modificado de Esteves y Pereira, 2009).

Según Yamauchi *et al.* (2005), las reacciones químicas primarias durante el tratamiento térmico son similares en la madera de coníferas (*Larix leptolepis*) y latifoliadas (*Fagus crenata*), ocurriendo a más baja temperatura en la madera de coníferas.

Las hemicelulosas de la madera son más sensibles a la degradación por los tratamientos térmicos que la celulosa y lignina (Yildiz *et al.*, 2006; Mohareb *et al.*, 2012). Los polímeros de la madera experimentan reacciones de despolimerización y condensación (Weiland y Guyonnet, 2003). Las dos principales reacciones que ocurren durante la hidrólisis ácida de los polisacáridos de la madera son el rompimiento de los enlaces β -(1-4) entre las unidades sacáridas, y las reacciones de deshidratación intramolecular (Fengel y Wegener, 1989). Las reacciones de despolimerización afectan principalmente a los polisacáridos amorfos, y la pérdida de agua intramolecular genera compuestos como el furaldehído (Weiland y Guyonnet, 2003).

Las reacciones de deshidratación ocurren típicamente durante los tratamientos térmicos de los polisacáridos, causando una descomposición

de los azúcares hidrolizados. Los productos de degradación térmica comunes de los mono azúcares son el 5-hidroximetilfurfural y el furfural, donde el 5-hidroximetilfurfural se forma a través de la deshidratación de las estructuras de anillos piranósídicos de las hexosas, mientras el furfural puede ser formado principalmente a través de la deshidratación de las estructuras de anillos furanosídicos de las pentosas, pero también en cierta medida de las hexosas (Fengel y Wegener, 1989).

Wienhaus (2005) manifiesta que los tratamientos térmicos de la madera producen reacciones de ablandamiento y condensación de la lignina, además de una incipiente deshidratación de la celulosa y de las hemicelulosas, así como una reubicación de sustancias hidrófobas en la superficie de la madera (ceras, resinas, etc.), lo que conduce a una reducción de la absorción de agua y del hinchamiento.

Feist y Sell (1987) afirman que la celulosa, y particularmente la lignina, son degradadas lentamente y a mayores temperaturas que las hemicelulosas, variando los efectos del tratamiento térmico en diferentes especies de madera, dependiendo del tipo y cantidad de hemicelulosas. En madera de albura de *Picea abies*, Karlsson *et al.* (2012a) informaron que los carbohidratos se degradaron en menor grado a 110 °C que a 130 °C, asegurando además que el furfural, y en mayor medida el hidroximetilfurfural, incrementaron con el aumento del tiempo y temperatura de tratamiento, mientras que en un tratamiento en una prensa caliente a 200 °C, los carbohidratos se degradaron considerablemente más rápido dentro de pocos minutos, lo cual fue influenciado por el tiempo de tratamiento y el contenido de humedad inicial, indicando que después de 2,5 minutos de tratamiento, la degradación de los sacáridos es lenta y la formación de furfural no se reduce, lo que podría deberse a la degradación de los oligosacáridos y a la formación de sacáridos de bajo peso molecular.

2.2.1.1. Valor de potencial de Hidrógeno (pH)

El valor de pH de la madera disminuye luego del tratamiento térmico a altas temperaturas (Boonstra *et al.*, 2007a; Hofmann *et al.*, 2008; Niemz *et al.*, 2004b; Niemz y Bächle, 2008; Awoyemi *et al.*, 2009; Rétfalvi *et al.*, 2009; Niemz *et al.*, 2010; Hofmann *et al.*, 2013), debido a la producción de ácido acético y fórmico a temperaturas inferiores a 200 °C (Browne, 1958; Beall y Eickner, 1970; Fengel y Wegener, 1989; Garrote *et al.*, 1999; Yilgor *et al.*, 2001; Boonstra *et al.*, 2007a; Roffael *et al.*, 2008; Niemz y Wetzig, 2011; Wetzig *et al.*, 2012b; Hofmann *et al.*, 2013; Krackler *et al.*, 2013) lo que resulta en la completa deshidratación del agua sorbida (Browne, 1958; Beall y Eickner, 1970) y en una degradación acelerada de los componentes polisacáridos de la pared celular (Stamm, 1956). Del mismo modo, el pulpeo termo mecánico de la madera aumenta la emisión de ácido fórmico y acético (Roffael y Uhde, 2012). La acidez de la madera incrementa con el aumento del tiempo y temperatura de tratamiento térmico, siendo la formación de ácido predominantemente limitada por la temperatura aplicada (Tjeerdsma y Militz, 2005).

Por su parte, Nuopponen *et al.* (2004a) expresan que los grupos acetilos de las hemicelulosas son liberados a relativamente bajas temperaturas, produciendo ácido acético, el cual cataliza las reacciones de despolimerización y condensación de los polisacáridos. Klauditz y Stegmann (1955) y Feist *et al.* (1973) manifiestan que el tratamiento de la madera con temperatura, especialmente con tiempos muy prolongados, produce la separación de grupos acetilo, los cuales se encuentran adosados a las cadenas de las hemicelulosas. Al producirse este cambio químico, se provoca un aumento de la cantidad de ácidos volátiles, ácidos lavables y en la capacidad tampón (Packmann 1960; Sander mann *et al.* 1970; Poblete 1983; Roffael 1988; Crespo *et al.* 2013; Crespo *et al.* 2020), aumentando así la cantidad de ácidos en la madera, acelerando el proceso de descomposición de los carbohidratos y reduciendo el valor de pH de la madera.

En partículas de *Pinus sylvestris* sometidas a varias condiciones de secado a altas temperaturas, Roffael (1987a) afirma que, con la intensificación de las condiciones de secado, el valor de pH de los extractos solubles en agua disminuye, mientras que aumenta la capacidad tampón alcalina hasta un valor de pH 7, así como la cantidad de emisiones de ácidos alifáticos (ácido acético y fórmico). Niemz *et al.* (2003b) afirman que el tratamiento térmico de la madera de *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa*, *Quercus robur* y *Pinus radiata*, a 100, 150 y 200 °C, produjo un incremento del consumo de 1% de NaOH utilizado para la neutralización de la hidrólisis ácida de los polisacáridos.

Poblete (1983) determinó la variación del contenido de grupos acetilo en los pentosanos de partículas de *Picea abies* y *Fagus sylvatica*. La reducción de este compuesto luego de 16 horas a 100 °C fue de 1,9 a 1,6% en *Picea abies* y de 4,4 a 3,9% en *Fagus sylvatica*. Al mismo tiempo se produjo una acidificación de la madera, cambiando el valor de pH de 6,05 a 4,90, y de 6,60 a 4,35, en *Fagus sylvatica* y *Picea abies*, respectivamente. Lo anterior fue corroborado por un aumento en la cantidad de ácidos volátiles y lavables en agua, tal como se aprecia en las figuras 24 y 25.

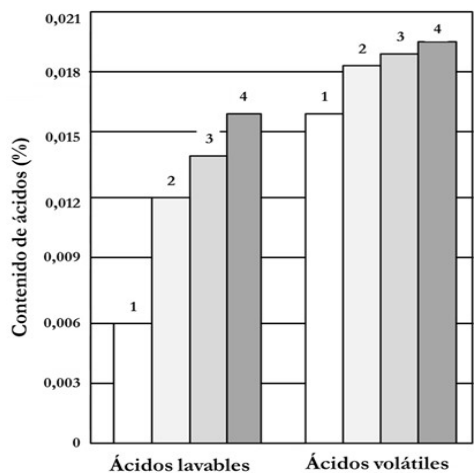


Figura 24. Cantidad de ácidos lavables y volátiles determinados en partículas de *Fagus sylvatica*. 1: partículas frescas sin tratar; 2: tratamiento por 7 días a temperatura ambiente; 3: tratamiento por 2 horas a 100 °C; 4: tratamiento por 16 horas a 100 °C (Modificado de Poblete, 1983).

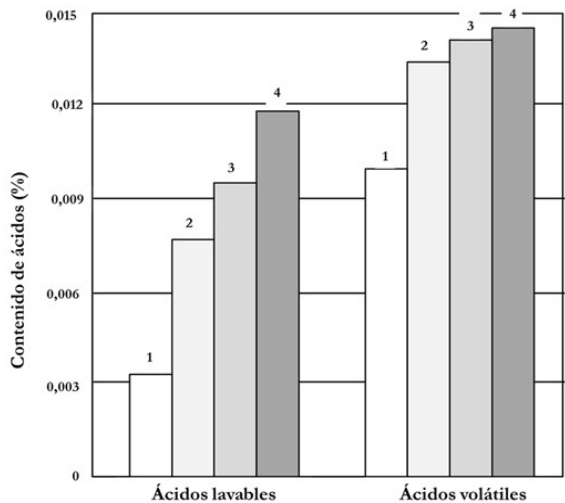


Figura 25. Cantidad de ácidos lavables y volátiles determinados en partículas de *Picea abies*. 1: partículas frescas sin tratar; 2: tratamiento por 7 días a temperatura ambiente; 3: tratamiento por 2 horas a 100 °C; 4: tratamiento por 16 horas a 100 °C (Modificado de Poblete, 1983).

Los efectos de la hidrotermólisis a temperaturas de 145 hasta 190 °C incluyen la eliminación de los extraíbles, degradación de la hemicelulosa, desacetilación de las hemicelulosas y de los oligosacáridos acetilados. Las especies catalíticas involucradas en la degradación de los polímeros de la biomasa son los iones hidronio generados principalmente del ácido acético, pudiendo aislarse hasta un 90% de los grupos acetilo iniciales por medio de los tratamientos hidrotermales, estando asociados hasta un 66% de esos grupos a los oligómeros, incluso bajo las condiciones que conducen a una eliminación sustancial de los xilanos (Garrote *et al.*, 2001).

Un bajo valor de pH y altas temperaturas son condiciones que dan lugar a la hidrólisis ácida de los polisacáridos y la lignina (Weiland y Guyonnet, 2003). El ácido acético producido por la liberación de los grupos acetilo, presentes principalmente en las hemicelulosas, cataliza el fraccionamiento de los carbohidratos menos ordenados (Tjeerdsma *et al.*, 1998; Weiland y Guyonnet, 2003; Wikberg y Maunu, 2004), por la división hidrolítica de los enlaces de los polisacáridos (Wienhaus, 2005), causando una reducción del grado de polimerización de los mismos. Debido a la degradación ácida catalizada se forman formaldehído, furfural y otros aldehídos (Tjeerdsma *et al.*, 1998).

Durante el tratamiento térmico de la madera en condiciones húmedas, inicialmente ácidos carbónicos, principalmente ácido acético, se formará como resultado la división de los grupos acetilo, en particular de las hemicelulosas (Kollmann y Fengel, 1965), a las cuales se enlazan como un grupo éster (Carrasco y Roy, 1992), siendo la tasa de ácido carbónico que se forme durante la termólisis un parámetro importante, debido a que este cataliza la despolimerización de los carbohidratos en las reacciones sucesivas del tratamiento, hidrolizándose fácilmente las hemicelulosas en un tratamiento térmico suave, mientras la celulosa no es afectada (Tjeerdsma y Militz, 2005).

Por su parte, Košíková *et al.* (1990) indican que, durante el vaporizado de la madera, el incremento de la acidez contribuye a una mayor extensiva destrucción del compuesto, en relación a la matriz de lignina y fibras, y a la redistribución de la lignina.

Alén *et al.* (2002) aseguran que la determinación de los componentes solubles en agua, emitidos durante el tratamiento térmico de la madera, es un indicador de que el valor de pH disminuye con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento, mientras que la cantidad de ácido acético aumenta. Yilgör y Kartal (2010) después de un tratamiento térmico por 2 horas en un horno bajo presión atmosférica, sin gas nitrógeno ni vapor de agua, de la madera de *Cryptomeria japonica*, reportaron una disminución del valor de pH en la albura de 3,14 a 2,56 a 180 °C y a 2,46 a 220 °C.

El tratamiento higrotérmico de partículas de *Laureliopsis philippiana* en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, produjo una disminución del valor de pH de 6,7 a 4,8, así como un incremento de los ácidos volátiles de 0,5 a 0,7%, y de los ácidos solubles en agua de 0,2 a 0,5%, además de un aumento de la capacidad tampón hasta un valor de pH 7 de 18,1 a 151,7 NaOH 0,01 mol/l (mmol/100g madera) (Crespo *et al.* 2013).

En fibras de madera de *Laureliopsis philippiana* higrotérmicamente tratadas en autoclave a 150 °C por 90 minutos, a una presión de 430 kPa, Crespo *et al.* (2020) informaron de reducción del valor de pH de 5,65 a 3,52, además de incrementos en el porcentaje de ácidos volátiles de 0,026% a 0,071%, de ácidos lavables de 0,018% a 0,207% y de la capacidad tampón de 0,75 a 11,91 NaOH 0,01 mol/l (mmol/100g madera) hasta un valor de pH de 7,0.

Todos los cambios químicos informados por Crespo *et al.* (2013) y Crespo *et al.* (2020) indicaron una acidificación de las partículas y fibras de la

madera, lo cual se debió a la degradación de las hemicelulosas por la alta temperatura, ocasionando la separación de los grupos acetilo adosados a las cadenas de este polímero, lo cual aumentó la cantidad de ácido acético y fórmico en las partículas. Se indicó que este cambio en el valor de pH facilitaría el fraguado de la resina urea formaldehído en la fabricación de tableros, debido a que esta resina fragua en un ambiente ácido.

El ácido acético proviene de la termólisis de los radicales acetilos enlazados a la xilosa en los xilanos, el ácido fórmico es formado de los grupos carboxilo de las cadenas glucurónicas, y el furfural de la deshidratación de las xilosas (Esteves y Pereira, 2009).

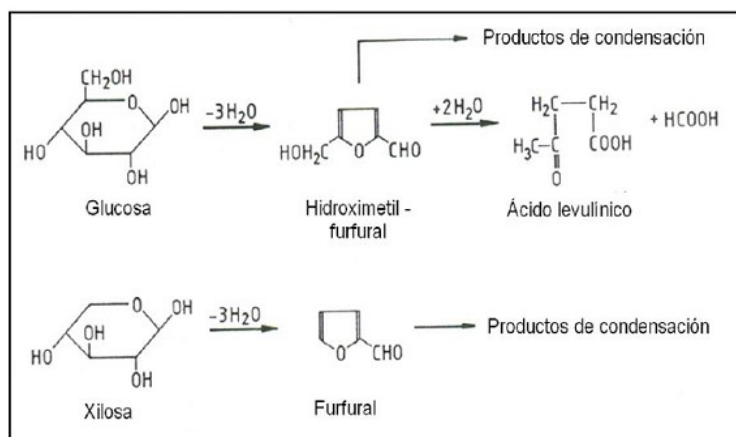


Figura 26. Formación de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico y ácido fórmico de los monosacáridos en medio ácido (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

Los ácidos carboxílicos representan aproximadamente el 90%, mayormente ácido acético, seguido por ácido fórmico, algo de compuestos fenólicos, grasas, ácidos resinosos, y pequeñas cantidades de furanos (Alén *et al.*, 2002). La principal fuente de ácido fórmico liberado durante el tratamiento se origina de los ésteres formiato en la madera, y los ácidos acéticos de los ésteres acetato en el metilglucoronoxilano (Sundqvist *et al.*, 2006).

En harina de madera de *Robinia pseudoacacia* libre de extraíbles, sometida a un tratamiento térmico por 24 horas a 120 °C, se detectó una disminución del contenido de hidrógeno y nitrógeno, influenciada por la formación de ácido acético que hidroliza las hemicelulosas y elimina moléculas de agua, además de una disminución en el contenido de carbono y una ligera disminución en la relación O/C, lo que sugiere una pérdida de los grupos hidroxilo en la forma de agua (Chen *et al.*, 2012). El tratamiento térmico en reactores sellados permite la acumulación de productos de degradación, que pueden afectar los cambios químicos tomando lugar en la madera, habiendo también un aumento en la presión en el reactor. Rangos de temperatura de 150 a 230 °C son generalmente usados, debido a que la hidrólisis es muy lenta a bajas temperaturas (Hill, 2006).

La producción de ácidos durante el tratamiento térmico de la madera significa que el equipo donde se lleva a cabo el tratamiento debe ser construido de acero inoxidable resistente a ácidos, y necesita un sistema de lavado, donde los productos de degradación sean absorbidos (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

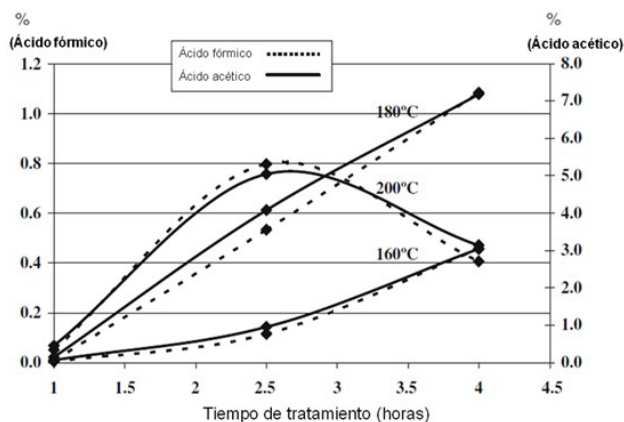


Figura 27. Formación de ácido acético y fórmico (peso de ácidos/peso de la madera seca) durante el tratamiento hidrotérmico de madera de *Betula pubescens* (Modificado de Sundqvist *et al.*, 2006).

2.2.1.2. Carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno

La madera se compone principalmente de un 50% de carbono, 43% de oxígeno y un 6% de hidrógeno (Fengel y Wegener, 1989), además de pequeñas cantidades de nitrógeno provenientes del contenido de proteína y azufre, pudiendo obtenerse del contenido de ceniza.

Un cambio en los carbohidratos y en la lignina de la madera tratada térmicamente, puede conducir a un mayor porcentaje de carbono y un menor porcentaje de oxígeno (Ding *et al.*, 2011a). De acuerdo a Chaouch *et al.* (2010), la disminución del contenido de oxígeno se debe a la desacetilación durante la degradación térmica de la madera. Inari *et al.* (2006, 2009) afirman que la relación oxígeno/carbono en la celulosa es alrededor de 0,8, en las hemicelulosas de 0,8 y en la lignina de 0,3.

Boonstra y Tjeerdsma (2006) e Inari *et al.* (2006) mencionan que el mayor contenido de carbono en los carbohidratos remanentes en la madera tratada térmicamente, se debe a las reacciones de deshidratación y descarboxilación que ocurren durante el tratamiento, lo que resulta en un menor contenido de hidrógeno y oxígeno. Leves variaciones en los contenidos de carbono, oxígeno e hidrógeno, después del tratamiento térmico en vapor con y sin presión, indican que sólo una pequeña parte de los polímeros de la madera se degradan a compuestos orgánicos volátiles de bajo peso molecular, por lo que el grado de la degradación es modesto (Ding *et al.* 2011a).

El aumento de la temperatura de 180 a 225 °C y del tiempo de 4 a 8 horas, durante el tratamiento térmico de la madera en una atmósfera de vapor, produce un incremento de la porción de carbono y una disminución de la porción de oxígeno e hidrógeno, debido a que los compuestos alifáticos ricos en oxígeno, son más sensibles a varias reacciones de degradación que los compuestos pobres en oxígeno, y principalmente las fracciones aromáticas conteniendo fragmentos de lignina (Alén *et al.*, 2002).

Mohareb *et al.* (2012) reportaron después de un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 240 °C, de la madera de *Pinus patula*, un aumento del contenido de carbono de 50,1 a 53,4%, así como una disminución del contenido de hidrógeno de 5,9 a 5,6%, de oxígeno de 44,0 a 40,9% y de la relación oxígeno/carbono de 0,7 a 0,6%, lo cual se debe a las numerosas reacciones de deshidratación producidas por la temperatura. Ding *et al.* (2011a) en madera de *Pinus sylvestris* var. Mongólica, tratada térmicamente a 205 °C por 1,5 horas, informaron de una disminución del contenido de oxígeno de 46,6 a 44,9%, al tratarse con vapor sin presión, y a 44,0% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, y del contenido de hidrógeno de 6,5 a 6,4% al tratarse con vapor sin presión, y a 6,2% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, mientras que el contenido de carbono aumentó de 50,1 a 52,5% al tratarse con vapor sin presión, y a 52,9% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, lo cual se debe a la degradación de los carbohidratos.

2.2.1.3. Hemicelulosas

El término hemicelulosas o poliosas define todos aquellos polisacáridos que se encuentran en la madera asociados a la celulosa. En general, la cantidad de hemicelulosas es mayor en latifoliadas que en coníferas. La diferencia entre coníferas y latifoliadas se extiende además a la constitución química de las hemicelulosas. En el caso de latifoliadas, se presentan principalmente pentosas (xilanos), mientras que, en coníferas, predominan las hexosas (glucomananos) (Fengel y Wegener, 1989).

Los grupos xilano de las latifoliadas se estructuran de cadenas, que en promedio se componen de 200 moléculas de xilosa. Por cada 10 unidades de xilosa, se presentan alrededor de 7 unidades de acetilo y ácido metilglucurónico, en forma de cadenas laterales. En general, la cantidad de xilanos en las latifoliadas varía entre 10 y 35%. Los xilanos de las coníferas probablemente no se encuentran acetilados, pero presentan ácido metilglucurónico y arabinosa como cadenas laterales. La proporción en

que participa el ácido es de aproximadamente 2 moléculas por cada 10 unidades de xilosa, mientras que la arabinosa se presenta en una menor proporción. En general, la cantidad de este tipo de hemicelulosas varía entre un 8 y un 12% (Fengel y Wegener, 1989).

Los glucomananos de las latifoliadas son cadenas moleculares con un largo promedio de 70 unidades, compuestas por manosa y glucosa, en una proporción de 1,5:1. Su cantidad en la madera fluctúa entre 3 y 5%. En las coníferas los galactoglucomananos corresponden a cadenas que se componen de manosa y glucosa, en proporciones de 3:1. Las cadenas tienen en promedio 100 unidades y están débilmente acetiladas. Como cadenas laterales aparecen pequeñas cantidades de galactosa. Si la proporción entre la cadena principal y la lateral es de aproximadamente 4:1, el galactoglucomanano es soluble en agua. Si esta proporción es de 4:0,1 el compuesto no es soluble en agua. La cantidad de los solubles en agua varía entre 5 y 10%, mientras que los insolubles fluctúan entre 10 y 15% (Fengel y Wegener, 1989).

Al aplicar a la madera un tratamiento con temperatura en presencia de agua, se provoca una descomposición termohidrolítica, ante la cual las hemicelulosas son notablemente más inestables que la celulosa (Runkel, 1951). El tratamiento térmico produce cambios en los componentes poliméricos de la pared celular, principalmente la degradación de las hemicelulosas (Windeisen *et al.*, 2007; Dubey, 2010), debido a que son ramificadas y unidades poliméricas sustituidas, con una estructura amorfa (Windeisen *et al.*, 2007). La degradación de las hemicelulosas forma productos volátiles o falsa lignina en gran medida (Nuopponen *et al.*, 2004a).

Durante el proceso de vaporizado, la mayoría de las hemicelulosas se hidrolizan y se convierten en solubles en agua (Košíková *et al.*, 1990). La holocelulosa está compuesta de celulosa y hemicelulosas, y debido a que la estabilidad térmica de la celulosa cristalina es mucho mayor que la de

las hemicelulosas, la disminución del porcentaje de holocelulosa se debe principalmente a la degradación de las hemicelulosas, donde la mayoría de los grupos hidroxilo están localizados (Ding *et al.*, 2011a).

Las hemicelulosas son los primeros componentes estructurales en ser térmicamente afectados, incluso a bajas temperaturas (Tjeerdsma *et al.*, 1998; Nuopponen *et al.*, 2004a). La termólisis de las hemicelulosas comienza entre 100 y 200 °C, y la descomposición térmica a 255 °C (Wienhaus, 2005). La degradación comienza por desacetilación y la liberación de ácido acético, que actúa como un catalítico de despolimerización, que además incrementa la descomposición del polisacárido (Tjeerdsma *et al.*, 1998; Nuopponen *et al.*, 2004a), con la disminución de los grupos hidroxilo (Weiland y Guyonnet, 2003).

Dependiendo de la concentración de ácido y la temperatura aplicada, las hemicelulosas, como el componente más reactivo de los componentes de la madera, será hidrolizada en estructuras oligoméricas y monoméricas (Klauditz y Stegmann, 1955; Carrasco y Roy, 1992). Subsecuentemente, las unidades de azúcares monoméricas serán deshidratadas a aldehídos, de los cuales el furfural se forma de las pentosas, y el hidroximetilfurfural de la deshidratación de las unidades de azúcar hexosas (Nuopponen *et al.*, 2004a).

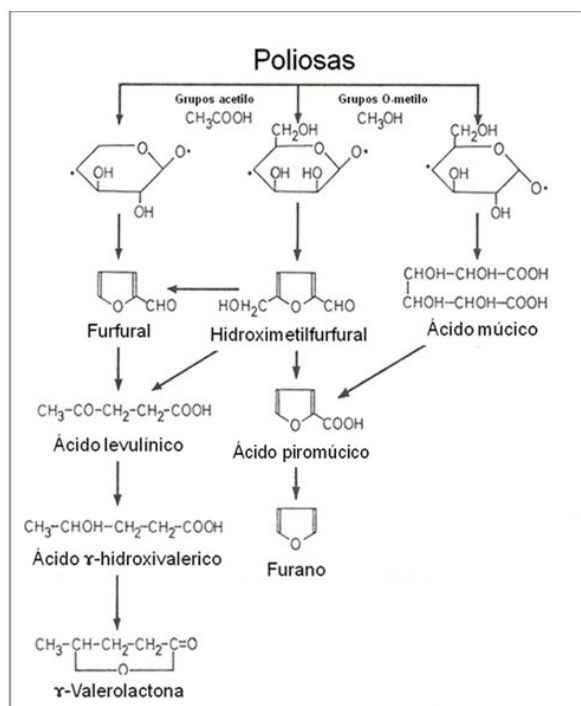


Figura 28. Probable vía de formación de productos de degradación volátiles de las poliosas durante el tratamiento térmico (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

El contenido de carbohidratos disminuye con la severidad del tratamiento, y depende de la especie de madera (Esteves y Pereira, 2009). A 230 °C el contenido de xilosa y manosa en la madera disminuye, y la arabinosa y galactosa desaparece (Jämsä y Viitaniemi, 2001). Kocaefe *et al.* (2008a) encontraron que, durante el tratamiento térmico, la estructura química de *Betula papyrifera* fue más afectada que la de *Populus tremuloides*, debido al mayor contenido de hemicelulosa en la madera de *Betula papyrifera*.

Kürschner y Melcerová (1965a, b) al tratar térmicamente la madera de *Fagus sylvatica*, informaron que a 80 °C por 24 horas se produce una

disminución de las pentosas, aumentando la disminución del contenido de pentosas a medida que el tratamiento térmico se hace más intenso, en cuanto a la temperatura y tiempo. Estos autores determinaron un contenido inicial de pentosanos de 25,8%, mientras que después de 28 días a 160 °C se determinó sólo un 9,4%, mientras que la participación de la holocelulosa en la madera tuvo una tendencia similar, aunque menos marcada.

Sin embargo, Fengel (1966b) al estudiar las hemicelulosas de *Picea abies*, determinó que en esta especie no se producían cambios apreciables en los pentosanos hasta la aplicación de 150 °C, mientras que, al elevar la temperatura de tratamiento, se produjo una notable reducción de estos compuestos, la cual se hizo aún más pronunciada a medida que el tratamiento térmico fue más severo.

Runkel y Wilke (1951) prensaron partículas de *Picea abies* y *Fagus sylvatica* a 193,5 °C durante 4 minutos, informando que la cantidad global de hidratos de carbono, holocelulosa, se redujo de 77,0 a 54,2% en *Fagus sylvatica*, mientras que en *Picea abies* la reducción fue menor, de 75,6 a 55,2%, reportando además que a medida que se reducía la cantidad de holocelulosa, se producía un aumento de los compuestos solubles, lo cual indica que al romperse las cadenas de hemicelulosa quedan transformadas en compuestos de menor largo, los cuales pueden ser extraídos.

La misma tendencia fue encontrada por Klauditz y Stegmann (1955), quienes afirman que en madera de *Populus marilandica* tratada por 60 minutos a 200 °C, la cantidad de pentosanos disminuyó de 19,8 a 15,8%.

En madera de *Fraxinus excelsior*, Melcer *et al.* (1982) encontraron una clara tendencia a disminuir la cantidad de holocelulosa y pentosanos, a medida que aumenta la temperatura o el tiempo de tratamiento, a 60 °C por 8 horas se determinó la presencia de 81,5% de holocelulosa y 16,7% de pentosanos, en tanto que a 130 °C disminuyeron a 67,1 y 14,5%, res-

pectivamente. Poblete (1983) estudio el efecto de un tratamiento menos severo a los reportados anteriormente ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) en partículas de madera, reportando cambios en los pentosanos que se resumen en el cuadro 3.

Cuadro 3. Cambio en la cantidad de pentosanos en partículas de *Fagus sylvatica* y *Picea abies* sometidas a un tratamiento térmico a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 y 16 horas (Poblete, 1983).

Tipo de tratamiento	Contenido de pentosanos (%)	
	<i>Fagus sylvatica</i>	<i>Picea abies</i>
Sin tratamiento, madera fresca	22,22	10,12
7 días a temperatura ambiente	21,56	9,68
2 horas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	21,14	9,50
16 horas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	21,08	9,47

En la madera de *Grevillea robusta* tratada térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 horas, Mburu *et al.* (2007) afirman que las hemicelulosas se degradan y que los grupos acetilos, principalmente presentes en las hemicelulosas, desaparecen totalmente.

Según Gosselink *et al.* (2004) en madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente en un horno mufla a $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos, aproximadamente el 70% de las hemicelulosas y ácidos urónicos son removidos por la evaporación de los productos volátiles de degradación, o convertidos a productos de polimerización hidrofóbicos similares a la lignina, reportándose una disminución de las hemicelulosas de 25,5 a 7,2%.

Yildiz *et al.* (2006) reportaron que el contenido de hemicelulosa disminuyó de 21,4 a 10,3% en la madera de *Picea orientalis*, después de un tratamiento térmico a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dos horas en un horno a presión atmosférica en presencia de aire. Sin embargo, Yilgör y Kartal (2010) afirman que el tratamiento térmico de la madera de albura de *Cryptomeria japonica* en un horno bajo presión atmosférica sin gas nitrógeno ni vapor de agua

por 2 horas, causó un leve aumento de las hemicelulosas a 180 °C, mientras que a 220 °C la degradación fue severa.

El tratamiento térmico a 150 °C en un horno a presión atmosférica en presencia de aire, produjo una leve disminución del contenido de holocelulosa en madera de *Pinus sylvestris* de 72,3 a 72,0% a 2 horas, y a 71,7% a 10 horas, y en madera de *Abies nordmanniana* subesp. *Bornmuelleriana* de 71,8 a 71,5% a 2 horas, y a 69,7% a 10 horas, lo cual se debe a la degradación de las hemicelulosas (Akgül y Korkut, 2012). Mohareb *et al.* (2012) también informaron que el tratamiento térmico de la madera de *Pinus patula* a 240 °C en una atmósfera de nitrógeno, produjo una disminución del contenido de holocelulosa de 57,8 a 48,8%.

Nguila Inari *et al.* (2007) afirman que el tratamiento térmico a una temperatura de 240 °C en una atmósfera de nitrógeno, disminuyó el contenido de holocelulosa en madera de duramen de *Fagus sylvatica* de 77,0 a 60,5% y en la madera de albura de *Pinus sylvestris* de 76,8 a 52,5%. Así mismo, Ding *et al.* (2011a) en madera de *Pinus sylvestris* var. mongólica tratada térmicamente a 205 °C por 1,5 horas, reportaron una disminución del contenido de holocelulosa de 65,8 a 59,8% al tratarse con vapor sin presión, y a 57,4% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa.

En madera de arce, haya, fresno, abeto Douglas, pino y picea, se detectó una progresiva disminución del contenido de hemicelulosa, con el aumento de la intensidad del tratamiento térmico en autoclave bajo una atmósfera de nitrógeno y presión (Hofmann *et al.*, 2008). En partículas de *Laureliopsis philippiana* higrótermicamente tratadas en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, Crespo *et al.* (2013) reportaron una ligera disminución de la cantidad de holocelulosa de 63,0 a 62,8%, lo cual, al relacionarlo a la cantidad de celulosa y holocelulosa de las partículas no tratadas de 53,3 y 63,0% (10,3%), respectivamente, y de las partículas tratadas de 59,0 y 62,8% (3,8%), respectivamente, indica que la degradación de las hemicelulosas fue de un 6,5%, lo cual se debió

a la temperatura y la presión del vapor generada en el autoclave.

Crespo et al. (2020) después de tratar higrotérmicamente fibras de madera *Laureliopsis philippiana* a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, informaron de una disminución del porcentaje de holocelulosa de 62,7 a 60,2%, y luego de relacionarlo con el porcentaje de celulosa y holocelulosa, de 57,4 y 62,7% (5,3%) de las fibras no tratadas, y de las fibras tratadas de 64,1 y 60,2% (3,9%), respectivamente, se reportó una disminución de las hemicelulosas de 1,4%.

El tratamiento térmico de la madera de *Picea abies*, *Pinus sylvestris* y *Betula pendula*, en vapor saturado a 160 y 170 °C y en vapor sobrecalentado a 170, 185 y 212 °C, produjo una mayor cantidad de furfural en la madera tratada en vapor saturado que en vapor supercalentado, encontrándose mayormente hidroximetilfurfural que furfural en las maderas tratadas (Karlsson *et al.*, 2012b).

Karlsson *et al.* (2012b) informaron también que en el agua usada en el proceso de tratamiento con vapor saturado, se encontró furfural y sólo trazas de hidroximetilfurfural, afirmando además que mayores contenidos de carbohidratos solubles en agua se hallaron en las maderas tratadas en vapor saturado, detectándose después de la modificación en vapor saturado, que partes sustanciales de carbohidratos solubles en agua se debieron a los monosacáridos, en tanto que sólo trazas de monosacáridos fueron encontrados en las maderas tratadas en vapor sobrecalentado.

2.2.1.4. Celulosa

En la madera, la pared celular está compuesta por aproximadamente un 50% de celulosa. Este compuesto es un glucosano que por hidrólisis da cuantitativamente glucosa. Vale decir, es un polisacárido constituido por una cadena lineal de anillos de beta-dextro-glucopiranosos, unidos

por medio de un átomo de oxígeno entre el carbono 1 y el carbono 4 del anillo siguiente (Fengel y Wegener, 1989).

La cantidad de unidades de glucosa que se encuentran en esta cadena es de aproximadamente 3000, a lo cual se denomina grado de polimerización. Esta cadena se ve afectada por los cambios de temperatura, acortándose y dando origen a otros compuestos químicos (Fengel y Wegener, 1989).

Jayme y Fengel (1963) en observaciones microscópicas, encontraron que basta con una pérdida de agua a temperatura ambiente para que se produzcan cambios estructurales irreversibles en la pared celular. Este fenómeno ya había sido reconocido por Jayme (1944), quien lo describió como un colapso de las fibras. Roffael (1979) estudió este cambio en celulosa secada a temperatura ambiente, determinando cambios en la capacidad de retención de agua de este polímero.

Al tratar térmicamente la madera, la celulosa es menos afectada por la temperatura, probablemente debido a su naturaleza cristalina (Esteves y Pereira, 2009; Yilgör y Kartal, 2010) y a su alto grado de polimerización, lo que hace más difícil su descomposición que el de las hemicelulosas (Yilgör y Kartal, 2010).

Sin embargo, se ha comprobado que con temperaturas de 60 °C ya se provocan cambios químicos en la celulosa de la pared celular (Melcer *et al.*, 1982).

Fengel (1967) estudió el comportamiento de la celulosa en madera de *Picea abies* ante diferentes tratamientos térmicos, determinando que luego de la aplicación de 100 °C se presentan cambios químicos y estructurales, demostrando que la cantidad promedio de rompimiento de enlaces por molécula de celulosa depende de la temperatura, alcanzando su máximo a 120 °C (figura 29).

Por su parte, Klauditz y Stegmann (1955) luego de tratar la celulosa de *Populus marilandiza* a 200 °C durante 60 minutos, informaron que el grado de polimerización se reduce de 3000 a 600.

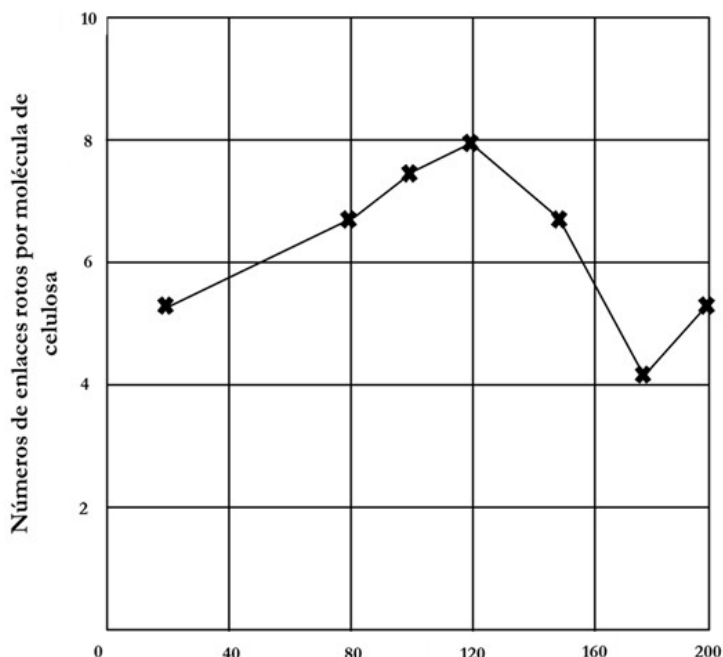


Figura 29. Cantidad promedio de enlaces rotos por molécula de celulosa y su dependencia de la temperatura. Duración del tratamiento 24 horas (Modificado de Fengel, 1967).

La cristalinidad de la celulosa incrementa debido a la degradación de la celulosa amorfa, en lugar de cualquier incremento de la cantidad de celulosa más ordenada, resultando en una disminuida accesibilidad de los grupos hidroxilo para las moléculas de agua (Wikberg y Maunu, 2004; Bhuiyan e Hirai, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006), lo cual contribuye a una disminución del contenido de humedad de equilibrio en la madera, además del mayor efecto causado por la degradación de las hemicelulosas (Esteves y Pereira, 2009).

De acuerdo con Boonstra *et al.* (2007a), la celulosa cristalina con su estructura altamente ordenada y rígida, podría romperse más fácilmente que la celulosa amorfa que parece ser más flexible, por lo que un incremento en la cantidad de celulosa cristalina puede tener un impacto negativo sobre la resistencia a la tensión.

La concentración de centros activos en el volumen libre de la celulosa de algodón disminuye regularmente durante el tratamiento térmico, lo que sugiere cambios en la estructura de la celulosa incluso a bajas temperaturas, mientras los principales cambios comienzan a una temperatura superior a 180-200 °C. Sobre 200 °C la movilidad de las macromoléculas de celulosa de algodón incrementa, debido a la desvitrificación de una significativa fracción de la fase amorfa del polímero, la cual provee condiciones favorables para la mutua aproximación de las macromoléculas y la deshidratación intermolecular, con la formación de enlaces en cruz (Smotrina *et al.*, 2004).

Smotrina *et al.* (2004) puntualizan también que la presencia de fuertes ligaduras entre cadenas, provee la estabilidad de la resultante cuasi red microestructural y, por lo tanto, baja movilidad de la sorción de agua incluso a relativas altas presiones de vapor. Similares resultados fueron obtenidos para la celulosa de la madera, con la diferencia que la movilidad del agua absorbida en la celulosa de la madera es algo menor comparada a la celulosa de algodón, y la estabilización de la microestructura es observada a bajas temperaturas, la cual es causada por la más baja estabilidad térmica de la celulosa de la madera en comparación con la celulosa de algodón.

La cristalinidad de la celulosa cambia con la temperatura (Esteves y Pereira, 2009). Hasta 200 °C la cristalinidad incrementa, debido a la degradación de las partes menos ordenadas (Fengel y Wegener, 1989). Sin embargo, Dwianto *et al.* (1996) mencionan que la cristalinidad de la celulosa en madera de *Cryptomeria japonica* tratada térmicamente, disminuyó

con la temperatura. De acuerdo con Roffael y Schaller (1971), el incremento de la cristalinidad de la celulosa entre 120 y 160 °C es seguido por una disminución, lo que puede explicar los resultados contradictorios.

El incremento de la cristalinidad es altamente influenciado por la humedad (Esteves y Pereira, 2009). Bhuiyan e Hirai (2000) obtuvieron el doble de cristalización bajo alta humedad que bajo condición seca al horno. Yildiz y Gümüşkaya (2007) mencionan que la cristalinidad de la celulosa incrementa con el tratamiento térmico. Sin embargo, Ates *et al.* (2010) indican que un cambio no significativo en la cristalinidad de la celulosa, se presentó en madera de *Castanea sativa* tratada térmicamente a 130, 180 y 230 °C.

Los grupos hidroxilo en la celulosa se degradan en el orden de región amorfa, semicristalina y cristalina (Mitsui *et al.*, 2008). Debido a la emergencia de agua entre las moléculas de celulosa, la celulosa en su conjunto se vuelve más ácido resistente, por una disminución de las superficies interiores. El número de enlaces en la celulosa resistente a álcali, más fáciles de romperse aumentan. Las fases de alto orden en la celulosa forman la parte más térmicamente estable, así como la más resistente a la hidrólisis (Fengel, 1967).

Según Smotrina *et al.* (2004), la sorción limitante en las áreas amorfas de la celulosa de algodón y la energía característica de sorción, permanecen incambiables hasta una temperatura de tratamiento de aproximadamente 175 °C, y luego decrece regularmente. Esto causa que la constancia del calor de sorción, es decir, la energía de la interacción del agua con el polímero, sea constante hasta 175 °C y luego disminuye. La disminución puede ser causada por los cambios en la estructura química de la celulosa, por ejemplo, por la formación de grupos carboxilo.

La celulosa muestra una fuerte descomposición sobre los 230 °C, en donde el cambio diferencial de la masa es notable. Las reacciones de división

de las cadenas y la deshidratación, conducen a una variedad de compuestos con grupos hidroxilos alcohólicos y carbonilo, con la formación de levoglucosano. Reacciones secundarias conducen a la eliminación de los grupos funcionales con los productos volátiles, y para formar sistemas de anillos condensados en el residuo sólido de carbón, que permanece posteriormente con un rendimiento relativamente bajo (Wienhaus, 2005).

El principal producto de la degradación térmica de la celulosa es el levoglucosano, encontrándose también pequeñas cantidades de 1,6 anhidroglucopiranos (Sandermann y Augustin, 1963, 1964).

Smotrina *et al.* (2004) afirman que la rigidez de la estructura de la celulosa de algodón, determinada por la movilidad de la macromolécula, disminuye con el incremento de la temperatura de 150 a 170 °C, lo cual puede ser causado por la transición de la celulosa a un estado de más equilibrio. A mayores temperaturas, incrementa la movilidad de la macromolécula, causada por el comienzo de los procesos de deshidratación y oxidación térmica, los cuales están acompañados por la formación de grupos carboxilo y la rotura de los enlaces intramoleculares de hidrógeno.

Klyuev y Grebennikov (1999) afirman que los mayores valores de sorción y menores valores de movilidad de la celulosa de la madera, sugieren mayor resistencia de los enlaces de las moléculas de agua con los grupos activos del polímero.

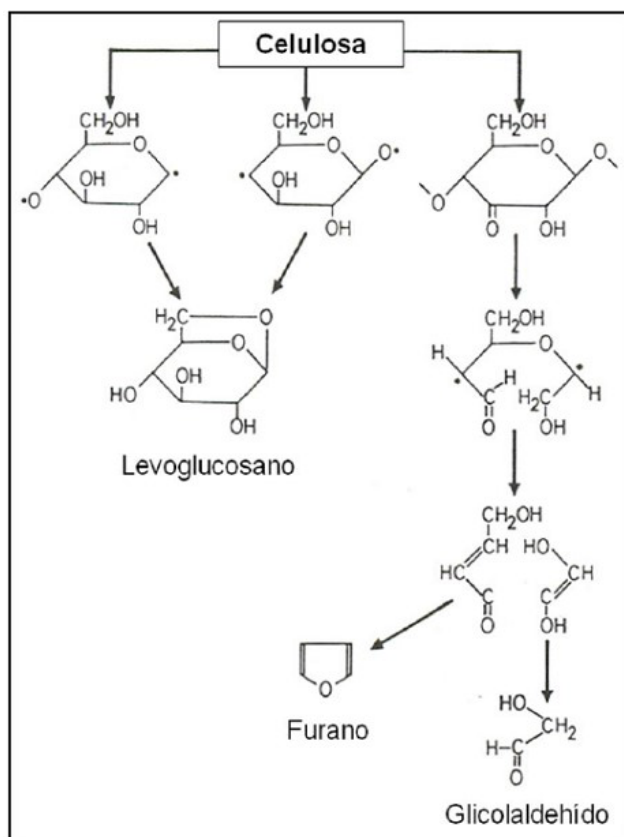


Figura 30. Probable vía de formación de productos de degradación volátiles de la celulosa durante el tratamiento térmico (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

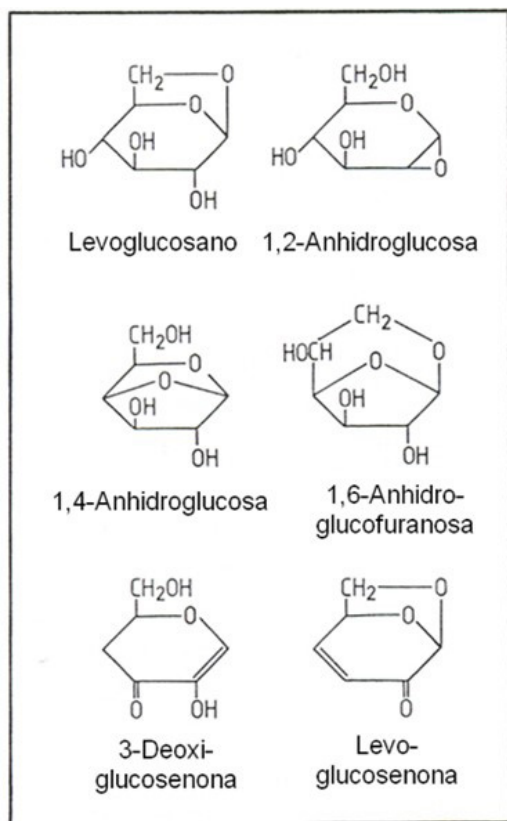


Figura 31. Anhidroglucosas y enonas como productos de la degradación térmica de la celulosa (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

Kürschner y Melcerová (1965a, b) trataron térmicamente madera de *Fagus sylvatica* a 160 °C por 28 días, informando que la cantidad de celulosa se redujo en un 49,6%. Coincidentemente, Runkel y Wilke (1951) reportaron una disminución del contenido general de carbohidratos, lo cual está directamente relacionado con el aumento de la temperatura, afirmando que a medida que disminuyen los carbohidratos, aumenta la cantidad de solubles, lo cual es un indicador del rompimiento de las cadenas de glucosa que conforman la celulosa.

Gosselink *et al.* (2004) informaron de una leve disminución en el contenido de celulosa de 41,4 a 39,3%, en la madera de *Pinus sylvestris* tratada a 275 °C por 15 minutos en un horno mufla. Coincidentemente Yilgör y Kartal (2010) después de un tratamiento térmico por 2 horas en un horno sin gas nitrógeno ni vapor de agua, reportaron una disminución de la celulosa en madera de *Cryptomeria japonica* de 42,5 a 42,3% a 180 °C, y a 39,7% a 220 °C. Sin embargo, Yildiz *et al.* (2006) afirman que el tratamiento térmico de la madera de *Picea orientalis* en un horno a 150 °C por 2 horas en presencia de aire, produjo un aumento del contenido de celulosa de 54,1 a 56,6%.

Después del tratamiento higrotérmico de partículas y fibras de *Laureliopsis philippiana* en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo 430 kPa de presión, se produjo un incremento de la cantidad de celulosa de 53,3 a 59,0%, para las partículas, y de 57,4 a 64,1%, para las fibras, atribuyéndose este incremento a la relativa mayor degradación de las hemicelulosas, y no a un incremento del contenido de celulosa en sí (Crespo *et al.*, 2013; 2020).

La celulosa de la madera de *Fagus sylvatica* y *Pinus sylvestris* sufre pocas transformaciones a temperaturas de tratamiento térmico de 165 y 185 °C, en condiciones húmedas y secas con gas nitrógeno (Tjeerdsma y Militz, 2005), y debido a que la celulosa tiene una gran influencia en las propiedades de resistencia de la madera, estas pocas transformaciones indicarían una menor disminución de la resistencia de la madera (Tjeerdsma *et al.*, 1998).

Mburu *et al.* (2007) indican que después de un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 4 horas, en la madera de *Grevillea robusta* se producen modificaciones estructurales de los polímeros de la madera, debido probablemente, a que comienza a destruirse la estructura de la celulosa amorfa, que puede ser el origen del aumento de la cristalinidad de la celulosa.

2.2.1.5. Lignina

La lignina es un polímero tridimensional que se compone de unidades de fenilpropano unidas de diversas maneras. Ejemplos de este tipo de estructuras han sido presentados por Freudenberg (1964). El contenido de lignina en la pared celular depende principalmente de la especie (Fengel y Grosser, 1975). Las coníferas presentan en promedio 28 a 30% de lignina, en tanto que en las latifoliadas varía entre 20 y 22% (Fengel y Wegener, 1989). Se ha indicado que los enlaces entre la lignina y los carbohidratos en la madera se romperían ante tratamientos termohidrolíticos (Runkel y Wilke, 1951; Fengel y Przyklenk, 1970; Poblete, 1983).

La lignina es el componente de la madera menos reactivo, pero a altas temperaturas, los enlaces entre el complejo lignina se rompen, resultando en una mayor concentración de grupos fenólicos (Runkel, 1951; Kollmann y Fengel, 1965, Marton *et al.*, 2003). Este estado de aumento de la reactividad de la lignina expone la ocurrencia de varias reacciones de condensación de los aldehídos y la lignina, y de autocondensación de la lignina (Tjeerdsma y Militz, 2005).

La presencia de agua, y en especial el agua absorbida, en la pared celular, tiene un considerable efecto en la tasa de las reacciones químicas de las moléculas de lignina, causada por el tratamiento térmico a bajas temperaturas, actuando como fuerza conductora para una reducción en la temperatura de ablandamiento de la madera (Yamauchi *et al.*, 2005).

A pesar del incremento en el porcentaje de lignina con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento, la lignina comienza a degradarse en el comienzo del tratamiento, pero a una tasa más baja que los polisacáridos (Windeisen *et al.*, 2007). De acuerdo a Kotilainen *et al.* (2000), hay incremento de los grupos carbonilo en la lignina de la madera de *Pinus sylvestris* y *Picea abies* tratada térmicamente. Según Tjeerdsma y Militz (2005), este incremento sólo podría darse debido a la lignina.

La ruptura de los enlaces éter, especialmente β -O-4, conduce a la formación de grupos hidroxilos fenólicos libres y grupos α - y β -carbonilos (Nuopponen *et al.*, 2004a), que son responsables de la formación, vía enlaces cruzados, de puentes metilénicos (Tjeerdsma *et al.*, 1998; Nuopponen *et al.*, 2004a; Wikberg y Maunu, 2004; Tjeerdsma y Militz, 2005). El contenido metoxilo disminuye, y los nuevos sitios reactivos en el anillo aromático pueden conducir a reacciones de condensación adicionales (Wikberg y Maunu, 2004).

El tratamiento térmico con vapor de la madera produce una parcial despolimerización en la lignina, por la hidrólisis de los enlaces arilo, involucrando los C-4 de las unidades guayacilo y siringilo, lo cual conduce a la formación de grupos hidroxilo fenólicos libres y grupos carbonilo α - y β - (Wikberg y Maunu, 2004).

Wikberg y Maunu (2004) indican que, en la lignina de las especies latifoliadas tratadas térmicamente con vapor, no se produce condensación ni desmetoxilación, debido a que sólo las unidades guayacilo son condensadas por la formación de enlaces carbono-carbono en las posiciones C-5 y C-3, y esos enlaces no pueden ser formados entre las unidades siringilo porque un grupo metoxilo ocupa las posiciones C-5 y C-3, mientras es más extenso el rompimiento de los enlaces β -O-4.

Sin embargo, en las coníferas se produce rompimiento de los enlaces β -O-4 y desmetoxilación, que incrementa los sitios disponibles para reaccionar, conduciendo a una estructura más condensada de la lignina (Wikberg y Maunu, 2004).

Por su parte, Košíková *et al.* (1990) aseguran que una apreciable cantidad de lignina es extraída con solventes orgánicos durante el proceso de vaporizado (Košíková *et al.*, 1990).

Tjeerdsma et al. (1998) afirman que ocurren algunas rupturas en el C α y O-4, y se cree se produce aldehído en las unidades de lignina C γ . La autocondensación de la lignina, a través de los productos desprendidos, carga positivamente el C α bencílico para formar algunos puentes metileno, incrementándose el número de sitios reactivos libres en el anillo aromático de algunas unidades de lignina. Se produce también autocondensación de la lignina mediante la formación de puentes metileno, conectando los anillos aromáticos. Los sitios de los núcleos aromáticos son liberados por desmetoxilación, y a través de los productos desprendidos del C α bencílico cargados positivamente.

Ocurren reacciones de algunos de los grupos aldehídos, formados durante el tratamiento térmico en atmósfera húmeda, con los sitios de los núcleos para conectar los anillos aromáticos mediante puentes metileno. El grado de estas reacciones es leve, pero, no obstante, conducen a un incremento de la reticulación, con el consecuente mejoramiento de la estabilidad dimensional y disminución de la higroscopicidad de la madera (Tjeerdsma *et al.*, 1998).

Tjeerdsma y Militz (2005) manifiestan que, si se expone la madera a altas temperaturas bajo condiciones secas, después de haberla tratado térmicamente a altas temperaturas en condiciones húmedas, se producen reacciones de esterificación, los ésteres formados están principalmente ligados al complejo lignina, considerando la presencia de grupos carbonilos formados en la madera tratada térmicamente.

La esterificación contribuye a una disminución de la higroscopicidad de la madera y, consecuentemente, mejora su estabilidad dimensional y durabilidad. Sin embargo, el rol de la esterificación en la disminución de la higroscopicidad se cree es menor, comparado con la influencia de las reacciones de reticulación que ocurren durante el tratamiento térmico (Tjeerdsma y Militz, 2005).

En madera de *Betula maxinowicziana*, se determinó que el punto de plastificación de la lignina se encuentra entre 170 y 210 °C (Funakoshi *et al.*, 1979). Por su parte, Wienhaus (2005) indica que la lignina se ablanda y se funde entre 120 y 130 °C, y que, a temperaturas más altas, el ablandamiento es asociado con reacciones de condensación, que afectan a la liberación y a las propiedades de reacción.

En estado aislado, la lignina se ablanda incluso a temperaturas inferiores a 100 °C. Si la temperatura se incrementa por encima de 250 °C se producen divisiones de los enlaces libres que forman mono, di y polifenoles, así como recombinaciones con la liberación de calor y la formación de carbón (Wienhaus, 2005).

La hidrólisis ácida de la lignina altera los enlaces éter para formar iones carbonio que inducen, además, reacciones de condensación que son catalizadas por la temperatura y la presencia de ácido acético (Weiland y Guyonnet, 2003). El contenido de lignina incrementa sobre 140 a 150 °C, incluso aunque es el componente más estable de la madera, lo cual es probablemente debido a la eliminación de las hemicelulosas durante la degradación térmica (Nuopponen *et al.*, 2004a; Yilgör y Kartal, 2010).

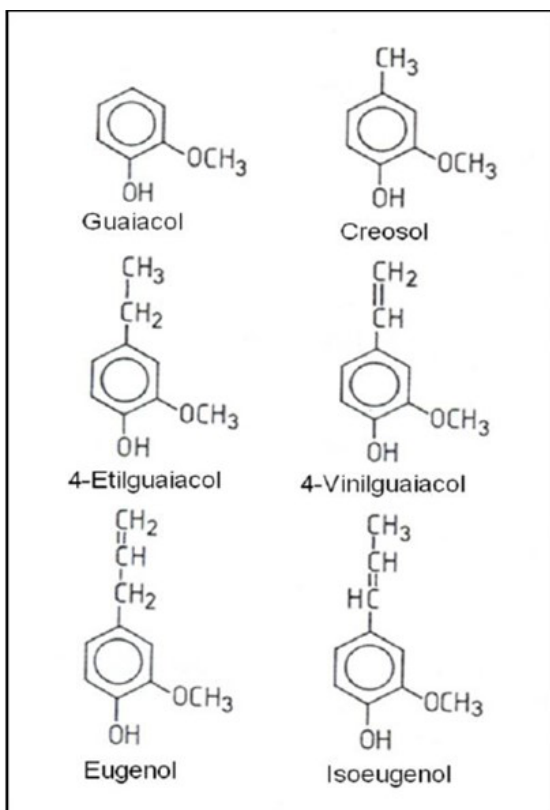


Figura 32. Productos de degradación térmica de la lignina (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

Niemz *et al.* (2003b) afirman que en madera de *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa*, *Quercus robur* y *Pinus radiata*, la lignina permanece constante hasta una temperatura de tratamiento térmico de 100 a 150 °C, lo cual significa que es muy estable en este rango de temperatura. A 200 °C hay un aumento significativo en lignina, debiéndose el incremento en el porcentaje de lignina, a la degradación de la celulosa y la hemicelulosa, que a aumenta la cantidad de lignina relativa.

En madera de *Fagus sylvatica*, Kürschner y Melcerová (1965a, b) informaron que la proporción de lignina se reduce a medida que aumenta la temperatura o el tiempo de calentamiento, reportándose a temperaturas sobre 100 °C una pérdida de lignina, desde un contenido inicial de 23,8% a una disminución máxima luego de 28 días a 160 °C, de 0,7%, mientras que la madera tratada a temperaturas inferiores a 100 °C presentó pequeños aumentos. Los aumentos que se registran al aplicar temperaturas inferiores a 100 °C corresponden a un aumento proporcional, causado por la pérdida de otros componentes menos estables. Similares tendencias fueron encontradas por otros investigadores (Runkel y Wilke, 1951; Klauditz y Stegmann, 1955; Melcer *et al.*, 1982).

Košíková *et al.* (1990) indican que se observa a la lignina en la superficie de las fibras como partículas globulares, después de un tratamiento térmico con vapor de agua a 200 °C por 15 minutos de astillas de *Fagus* sp., las cuales desaparecen después de la extracción con acetona, mientras que en las astillas de *Populus* sp., que fueron tratadas con vapor de agua bajo presión de 4,3 MPa a 225 °C por 55 segundos con explosión, además de las partículas esféricas de lignina, la red fibrilar de las hemicelulosas es visible, la cual, junto con una parte de glóbulos de lignina, puede ser removida durante la extracción en agua a 70 °C por 2 horas, lo cual indica una disolución de los fragmentos lignina-carbohidratos. La posterior extracción en acetona remueve todas las partículas de lignina esféricas remanentes después de la extracción en agua.

Al aumentar la intensidad del tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, la cantidad de fenoles totales aumentó progresivamente en la madera de arce, haya, fresno, abeto Douglas, pino y picea (Hofmann *et al.*, 2008). En harina de madera de *Robinia pseudoacacia* libre de extraíbles, sometida a un tratamiento térmico por 24 horas a 120 °C, se presentaron rupturas de las estructuras β -O-4 en la lignina, lo que produjo una disminución de las unidades de lignina eterificadas y un incremento de las estructuras fenólicas. Se

formaron además extensas estructuras conjugadas, tales como quenonas y quinonas insaturadas, debido a la ruptura de las unidades de lignina. La formación de quinonas puede ser atribuida a la presencia de oxígeno durante el tratamiento térmico, lo que conduce a la formación de nuevos grupos cromóforos por la oxidación y condensación de la lignina (Chen *et al.*, 2012).

En madera de duramen de *Larix leptolepis* con un contenido de humedad de 8,2%, tratada térmicamente en un recipiente abierto colocado en un horno por 22 horas a temperaturas de 70 a 180 °C, Yamauchi *et al.* (2005) encontraron cambios a partir de 120 °C, que fueron mayores con el incremento de la temperatura, atribuible a la disminución de los grupos C=O y C=C en la estructura de los alcoholes coniferaldehído y coniferilo, lo que indica reacciones de condensación de las moléculas de lignina.

Además, informaron de posibles cambios químicos en las cadenas laterales de los anillos de benceno con la condensación, y la formación de derivados de estilbeno.

Después de un proceso de fiberización, se reportó en fibras de madera de *Picea abies*, un aumento en la cantidad de lignina insoluble en ácido de 27,0 a 28,7% a una temperatura de 171 °C, y a 27,4% a 188 °C, mientras que a 202 °C disminuyó a 26,3%, en tanto que en fibras de *Pinus sylvestris*, se informó de una reducción de 27,0 a 24,5% a 171 °C, y a 26,2% a 188 °C, además con el aumento de la temperatura, la frecuencia de los enlaces β -O-4 declinó, mientras que los grupos hidroxilos fenólicos incrementaron (Widsten *et al.*, 2001).

Crespo *et al.* (2013; 2020) después de tratar higrrotérmicamente partículas y fibras de *Laureliopsis philippiana* en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo 430 kPa de presión, informaron de un leve aumento en la cantidad de lignina Klason en las partículas de 29,5 a 30,4%, y en las fibras de 24,4 a 29,6%, lo cual se produjo por la relativa baja temperatura

y corto tiempo de tratamiento empleados durante el proceso de modificación higrotérmica.

La cantidad de lignina Klason aumentó considerablemente de 25,3 a 34,4%, en la madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente a 275 °C por 15 minutos en un horno mufla, lo que indicó la formación de productos de polimerización insolubles en ácido (Gosselink *et al.*, 2004). Sin embargo, de acuerdo a Yilgör y Kartal (2010) el contenido de lignina en la madera albura de *Cryptomeria japonica*, tratada térmicamente en un horno sin gas nitrógeno ni vapor de agua por 2 horas, disminuyó levemente de 35,7 a 35,4% a 180 °C, mientras que a 220 °C aumentó a 37,6%.

Después de un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 4 horas, en madera de *Grevillea robusta* se reportó pocos cambios en la lignina (Mburu *et al.*, 2007). Por su parte, Mohareb *et al.* (2012) informaron de un aumento del contenido de lignina de 38,5 a 44,9%, en madera de *Pinus patula* tratada térmicamente a 240 °C en atmósfera de nitrógeno.

El tratamiento térmico a 150 °C en un horno en presencia de aire, produjo una leve disminución del contenido de lignina en madera de *Pinus sylvestris*, de 26,9 a 25,1% a 2 horas, y a 25,9% a 10 horas, igual tendencia se presentó en madera de *Abies nordmanniana* subesp. *Bornmuelleriana*, de 28,4 a 27,6% a 2 horas, mientras que a 10 horas se reportó un aumento a 29,0% (Akgül y Korkut, 2012). Yildiz *et al.* (2006) informaron de un incremento del contenido de lignina en la madera de *Picea orientalis*, de 24,4 a 28,1%, después de un tratamiento térmico en un horno a 150 °C por 2 horas en presencia de aire.

En madera de *Picea abies* tratada térmicamente en una atmósfera de vapor, la cantidad de lignina aumentó de 27,5 a 28,0%, a 180 °C por 4 horas, y a 32,7%, a 225 °C por 6 horas (Alén *et al.*, 2002). Nuopponen

et al. (2004a) también reportaron un incremento gradual de la lignina Klason con el aumento de la temperatura, de 26,2% a 100 °C a 28,8% a 140 °C, a 30,9% a 160 °C, a 35,6% a 220 °C y a 41,9% a 240 °C, en madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente con vapor por 3 horas. Por su parte, Košíková *et al.* (1990) afirman que el tratamiento térmico con vapor bajo presión de 4,3 MPa, a 225 °C por 55 segundos con explosión, en astillas de madera de *Populus* sp., produce un mayor rompimiento de los enlaces α - y β -aril éter, que el tratamiento en vapor de agua a 200 °C por 15 minutos, de astillas de madera de *Fagus* sp.

Ding *et al.* (2011a) en madera de *Pinus sylvestris* var. *Mongólica*, tratada térmicamente a 205 °C por 1,5 horas, informaron de un incremento del contenido de lignina Klason de 26,7 a 28,6%, al tratarse con vapor sin presión, y a 31,7%, al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, afirmando que el incremento del contenido de lignina se debe a la disminución del contenido de holocelulosa.

Košíková *et al.* (1990) afirman que existe una correlación entre los cambios en la ultraestructura y la extractabilidad de la lignina, durante el tratamiento térmico con vapor bajo presión de 4,3 MPa a 225 °C por 55 segundos con explosión, de astillas de madera de *Populus* sp., y con vapor de agua a 200 °C por 15 minutos, de astillas de madera de *Fagus* sp., mientras que en ambos tratamientos se produce una alta accesibilidad a la madera causada por el hinchamiento de la subcapa S₂ de la pared secundaria de la pared celular, y una baja extractabilidad de la lignina, debido a la formación de fracciones de alto peso molecular.

La lignina determinada usando los métodos estándar en las muestras de madera térmicamente tratada no es probablemente lignina pura, ya que las reacciones de policondensación con otros componentes de la pared celular resultan en más enlaces cruzados, contribuyendo al incremento en el contenido de lignina aparente (Tjeerdsma y Militz, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006).

2.2.1.6. Extraíbles

En el plan leñoso se encuentran como sustancias acompañantes de los compuestos principales, otros compuestos denominados extraíbles o accesorios. Estos elementos son posibles de solubilizar, encontrándose en la pared celular y en los lúmenes celulares. Los extraíbles pueden ser clasificados en dos grupos principales: primarios, que participan en todas las actividades de intercambio fisiológico del árbol, y secundarios, que aparecen concentrados en algunas zonas de árbol, y cuya presencia depende de la especie (Roffael y Stegmann, 1983).

Los extraíbles determinan en gran parte las propiedades físicas y químicas de la madera, siendo un elemento importante en la definición de las posibilidades de uso de ella (Poblete y Zarate, 1986). Según Gäumann (1928), la cantidad de extraíbles depende de la especie, sitio, edad del árbol, época del año, y posición de la muestra en el árbol. Popper *et al.* (2006) manifiestan que la cantidad y calidad de los extraíbles es altamente dependiente de la especie de madera y del tipo de tejido (duramen o albura).

Los extraíbles de la madera consisten de compuestos volátiles de bajo peso molecular y polímeros de alto peso molecular (Ding *et al.*, 2011a).

La capacidad de que los accesorios cambien sus estructuras químicas, al tratar la madera en un medio húmedo y con temperatura, depende principalmente del tipo de extraíble. Dietrichs (1964) determinó que, al dejar madera a temperatura ambiente, se produce una disminución de algunos compuestos, almidones y sacarosa, mientras que otros aumentan, fructosa y glucosa.

La aplicación de técnicas modernas, ha permitido determinar cuantitativamente el cambio que sufren los extraíbles primarios al ser sometidos a tratamientos térmicos. En el cuadro 4 se presenta la variación de estos

azúcares luego de 7 días a temperatura ambiente, para el caso de partículas de una latifoliada y una conífera.

Cuadro 4. Cambio del contenido de azúcares extraíbles en madera de *Fagus sylvatica* y *Picea abies* luego de tratarlas a temperatura ambiente por 7 días (Poblete, 1983).

Especie	Tratamiento	Contenido de azúcares (%)*					
		Ram.	Man.	Ara.	Gal.	Xil.	Glu.
<i>Fagus sylvatica</i>	Ninguno	0,2	0,2	-	2,0	0,4	28,5
	7 días a temperatura ambiente	0,3	0,4	-	2,6	0,4	33,7
<i>Picea abies</i>	Ninguno	0,7	4,0	1,7	3,7	1,2	4,6
	7 días a temperatura ambiente	0,1	3,7	2,4	5,7	0,2	16,2

*: Calculado en base a cantidad de sólidos en el extracto.

Ram. = Ramnosa; Man. = Manosa; Ara. = Arabinosa; Gal. = Galactosa;

Xil. = Xilosa; Glu. = Glucosa.

Al tratar la madera con temperaturas sobre 200 °C, se producen importantes cambios físico-químicos, que son detectables en la cantidad de extraíbles de la madera. Mburu *et al.* (2007) manifiestan que los extraíbles de la madera térmicamente modificada sufren una importante degradación. La mayoría de los extraíbles desaparecen o degradan durante el tratamiento térmico, especialmente los más volátiles (Esteves y Pereira, 2009; Ding *et al.*, 2011a), pero nuevos compuestos que pueden ser extraídos de la madera aparecen, resultantes de la degradación de los componentes estructurales de la pared celular (Esteves y Pereira, 2009), por lo que el incremento de los extraíbles en la madera tratada térmicamente, indica la formación de nuevos compuestos extraíbles durante el tratamiento (Ding *et al.*, 2011a).

De acuerdo a Nuopponen *et al.* (2003), grasas y ceras se mueven a lo largo de las células del parénquima axial hacia la superficie de la albura,

y sobre 180 °C ya no se detectan en la madera. González-Peña *et al.* (2004) afirman que los extraíbles no tienen un efecto significativo en la degradación de la madera durante el tratamiento térmico. Sin embargo, los extraíbles pueden influir en la absorción de agua de la madera tratada térmicamente, ya que de acuerdo con Boehme y Hora (1996), las diferencias en la habilidad de absorción de agua, puede depender fuertemente de los extraíbles de la madera. Además, Chen (1970) afirma que la extracción de los extraíbles, mejora significativamente la adhesión de la madera.

El tratamiento térmico de la madera de *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa*, *Quercus robur* y *Pinus radiata*, produjo un incremento de los extraíbles en agua caliente a 100 °C, mientras que a 150 y 200 °C el incremento fue muy superior, debido a la hidrólisis ácida de la celulosa (Niemz *et al.*, 2003b). Luego de tratar higrotérmicamente en un autoclave de partículas y fibras de *Laureliopsis philippiana*, a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, se reportó un aumento de la cantidad de extraíbles en agua fría y en agua caliente de 80,5% y de 73,9% para las partículas, respectivamente (Crespo *et al.*, 2013), y de 95,8% y de 91,2% para las fibras, respectivamente (Crespo *et al.*, 2020).

De acuerdo a Widsten *et al.* (2001), los extraíbles en agua generados por la fiberización a 171-202 °C de astillas de madera *Pinus sylvestris* y *Picea abies*, presentaron cantidades significativas de hemicelulosas, la cual aumentó con el incremento de la temperatura, además, se reportó que la cantidad de compuestos aromáticos, ricos en grupos hidroxilos fenólicos y bajos en enlaces β -O-4, extraíbles en agua, incrementaron con el aumento de la temperatura, lo cual se asoció con el rompimiento de los enlaces éter en la lignina.

Por su parte, Košíková *et al.* (1990) afirman que el tratamiento térmico con vapor de agua a 200 °C por 15 minutos, de astillas de madera de *Fagus sp.*, y con vapor bajo presión de 4,3 MPa a 225 °C por 55 segundos,

en astillas de madera de *Populus* sp., produjo en los extractos de agua a 70 °C por 2 horas, además de las hemicelulosas, fracciones de lignina de bajo peso molecular (1300-2100), siendo mayor la relación de hexosanós/pentosanos (1:10) y lignina/sacáridos (1:2), en las astillas de madera de *Populus* sp.

Akgül y Korkut (2012) informaron de una disminución de la cantidad de solubles en agua caliente, después de un tratamiento térmico a 150 °C en un horno a presión atmosférica en presencia de aire, de la madera de *Pinus sylvestris* de 5,3 a 4,7% a 2 horas, y a 3,6% a 10 horas, y en la madera de *Abies nordmanniana* subesp. *Bornmuelleriana* de 3,6 a 3,0% a 2 horas, y a 2,9% a 10 horas, afirmando que la disminución de los solubles en agua caliente se debe principalmente a cambios en la estructura química de la madera.

Sin embargo, Yilgör y Kartal (2010) reportaron un aumento del contenido de extraíbles en agua caliente, en madera de albura de *Cryptomeria japonica* tratada térmicamente en un horno bajo presión atmosférica, sin gas nitrógeno ni vapor de agua, de 2,8 a 2,9% a 180 °C, y a 3,7% a 220 °C, a un tiempo de tratamiento de 2 horas. Widsten et al. (2001) también determinaron un aumento en la cantidad de extraíbles en agua, en fibras de madera de *Picea abies* de 6,1% a 171 °C, 11,7% a 188 °C, 13,0% a 196 °C y 15,5% a 202 °C, y en fibras de *Pinus sylvestris* de 6,3% a 171 °C y 14,3% a 188 °C, después de un proceso de desfibrilación.

Fengel (1966c) sometió madera de *Picea abies* a tratamientos de 24 horas, con temperaturas que variaron entre 20 y 200 °C, determinando que a partir de 80 °C aumentan los extraíbles en agua caliente, mientras que los extraíbles en agua fría aumentan a partir de los 120 °C. Esta tendencia se encuentra graficada en la figura 33.

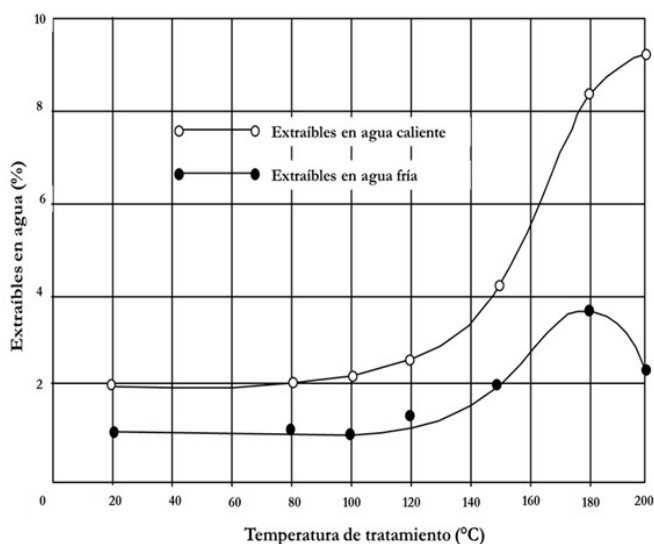


Figura 33. Extraíbles en agua caliente y fría en madera de *Picea abies* en dependencia de la temperatura de tratamiento, a un tiempo de tratamiento de 24 horas (Modificado de Fengel, 1966c).

La fracción de extraíbles en acetona y su estabilidad frente a la temperatura fue estudiada por Stegmann (1959), quien encontró que en madera de *Picea abies* tratada en una autoclave con agua, a 100 °C por 4 horas, los extraíbles en acetona alcanzaban a un valor de 0,5%, en tanto que al aumentar la temperatura a 180 °C se produjo un incremento a 4,4%.

En madera de *Grevillea robusta* secada al horno a 103 °C por 48 horas, y tratada térmicamente a 240, 250 y 260 °C por 0,5, 1, 5, 7 y 15 horas, en una atmósfera de nitrógeno, la cantidad de extraíbles en diclorometano disminuyó de 5,2 a 1,6%, apareciendo un 5% de extraíbles lipofílicos después de 250 °C por 4 horas (Mburu *et al.*, 2007).

El aumento de la intensidad del tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, provocó en la madera de

arce, haya, fresno, abeto Douglas, pino y picea aumentó progresivo en contenido de extraíbles en etanol tolueno (Hofmann *et al.*, 2008).

El tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a 240 °C, de la madera de *Pinus patula*, produjo un aumento de los extraíbles en etanol tolueno de 3,7 a 6,3% (Mohareb *et al.*, 2012). De igual manera, en madera de *Pinus sylvestris* var. *mongólica* tratada térmicamente a 205 °C por 1,5 horas, el contenido de extraíbles en etanol benceno incrementó de 2,8 a 3,2%, al tratarse con vapor atmosférico, y a 3,5% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, lo cual indica que la madera tratada con vapor presurizado sufrió una mayor degradación térmica (Ding *et al.*, 2011a).

Del mismo modo, el contenido de extraíbles en etanol en la madera de albura de *Cryptomeria japonica*, tratada térmicamente un horno bajo presión atmosférica, sin gas nitrógeno ni vapor de agua por 2 horas, aumentó de 0,5 a 0,8% a 180 °C, y a 1,3% a 220 °C (Yilgör y Kartal, 2010). La cantidad de extraíbles en etanol tolueno, en partículas de *Laureliopsis philippiana* higrotérmicamente tratadas en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, incrementó de 2,6 a 5,5% (Crespo *et al.* 2013). En fibras de madera de esta misma especie, bajo las mismas condiciones de tratamiento, Crespo *et al.* (2020) reportaron un aumento de 0,8 a 8,4%, en el porcentaje de extraíbles en etanol tolueno.

Wilke (1951) determinó que los extraíbles solubles en agua y etanol, de aserrín de madera, aumentan considerablemente luego de un tratamiento térmico en una prensa, informando que al prensar el aserrín de *Picea abies* y *Fagus sylvatica* a 193,5 °C por 4 minutos, los extraíbles en agua caliente aumentaron de 2,5 a 11,4%, en *Fagus sylvatica*, y de 2,8 a 13,4% en *Picea abies*, indicando además que la cantidad de sustancias extraídas con etanol también aumentaron para *Fagus sylvatica* y *Picea abies*, de 1,4 a 8,8% y de 2,1 a 3,2%, respectivamente. Todos estos aumentos se deben principalmente a que parte de las hemicelulosas y de la celulosa, se descomponen y se incorporan a la fracción de sustancias extraíbles.

Lo anterior se ve corroborado por los resultados expuestos en el cuadro 4, donde se destaca el incremento de la glucosa en los extractos.

De acuerdo con Yilgör y Kartal (2010), el tratamiento térmico de la madera de albura de *Cryptomeria japonica* en un horno bajo presión atmosférica, sin gas nitrógeno ni vapor de agua por 2 horas, produjo un aumento de los extraíbles en 1% de NaOH, de 7,2 a 10,2% a 180 °C, y a 17,1% a 220 °C, lo cual probablemente se debe a la degradación de carbohidratos de bajo peso molecular.

En madera de *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa*, *Quercus robur* y *Pinus radiata*, los extraíbles en 1% de NaOH incrementan levemente a temperaturas de tratamiento térmico de 100 y 150 °C, mientras que a 200 °C el incremento fue más drástico (Niemz *et al.*, 2003b). Crespo *et al.* (2013) en partículas y Crespo *et al.* (2020) en fibras de *Laureliopsis philippiana* higrotérmicamente tratadas en un autoclave, a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, informaron de un aumento en la cantidad de extraíbles en 1% de hidróxido de sodio (0,25 N) de 12,1 a 20,5%, para las partículas, y de 13,3 a 33,1%, para las fibras.

Kürschner y Melcerová (1965a, b) luego de tratar térmicamente la madera de *Fagus sylvatica* a 160 °C por 28 días, informaron de un aumento en la cantidad de extraíbles en agua caliente, alcohol-benceno e hidróxido de sodio al 1%.

En la figura 34 se puede apreciar la estructura química de algunos compuestos aromáticos, que resultan luego de la deshidratación de los azúcares presentes en la madera en un medio ácido.

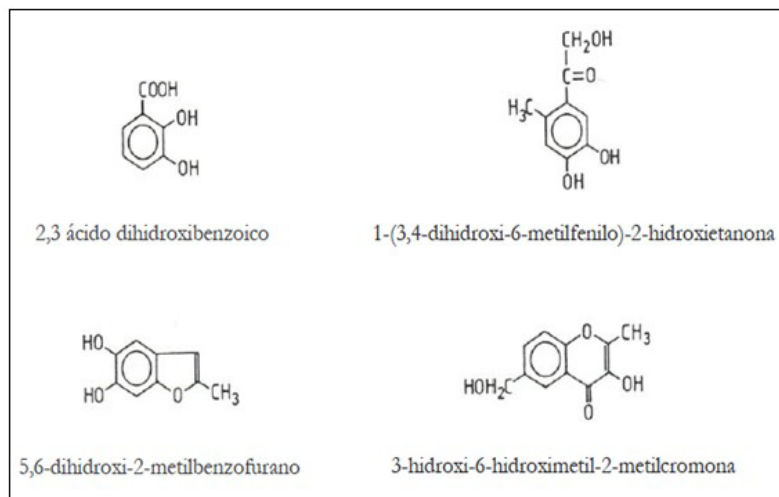


Figura 34. Compuestos aromáticos resultantes de la deshidratación de azúcares en medio ácido (Modificado de Fengel y Wegener, 1989).

El estudio de la resina de varias especies también ha permitido determinar que la cantidad de estos compuestos depende de la temperatura. Assarsson y Croon (1963a, b) verificaron la disminución de la proporción de resina, con el sólo hecho de mantener la madera al aire, dependiendo del tiempo y la temperatura. Poblete (1983) afirma que la reducción de los terpenos es de un 50% luego de 7 días a 20 °C.

De la literatura citada anteriormente, se puede concluir que, durante el tratamiento de la madera con temperatura, cambia el contenido de extraíbles. Los extraíbles primarios como almidones y grasas disminuyen, mientras que otras fracciones se ven incrementadas por la alteración de la constitución de los compuestos accesorios y por la destrucción de las cadenas de hemicelulosa, y en menor grado por la descomposición de la celulosa de la pared celular. En el caso de tratar la madera en agua con temperatura, estos compuestos son extraídos, produciéndose un lavado del tejido lignocelulósico.

2.2.1.7. Compuestos orgánicos volátiles

Después de un tratamiento térmico en autoclave bajo una atmosfera de nitrógeno y presión, la mayoría de los compuestos formados de las latifoliadas son fenoles simples, mientras que los aldehídos son los compuestos más abundantes en las coníferas, y el incremento en la cantidad de fenoles es menor. Los fenoles simples pueden contribuir al color y tienen efectos fungicidas, incrementando así la durabilidad biológica de la madera térmicamente modificada (Hofmann *et al.*, 2010).

Akgül y Korkut (2012) afirman que la madera tratada térmicamente no causa ninguna emisión de compuestos volátiles peligrosos para la salud, tales como tolueno o xileno. Poblete y Roffael (1985) indican que, durante el proceso de prensado, en la producción de tableros de partículas, las partículas liberan diferentes cantidades de ácidos volátiles, dependiendo de la especie de madera y de la localización de las partículas de madera en la estera durante el ciclo de prensado, asegurando que la acción del tratamiento térmico es agravada en presencia de un endurecedor y formaldehído.

Wetzig *et al.* (2012b) afirman que al aplicar en un autoclave de tratamiento térmico un vacío previo de 400-600 mbar por 10-30 minutos, seguido de una primera fase de calentamiento a 100 °C por 1,5 a 2,5 horas, con un aumento de la presión hasta 4 bares, precedida por una segunda fase de calentamiento sostenida a 170-180 °C por 5-7 horas, a una presión de vapor de 1-4 bares mantenida por 1 a 3 horas, seguido por un enfriamiento a 100 °C por 3-6 horas, con un posterior acondicionamiento (apertura de la cámara) de 5-15 horas, se produce una reducción significativa de las emisiones de ácidos, lo cual sugiere una menor degradación de los componentes de la madera, y simultáneamente aumentan las propiedades mecánicas, en tanto que la emisión de formaldehído aumenta.

Según Wetzig *et al.* (2012b), el cambio en la producción de ácidos está estrechamente asociada con las propiedades físicas y mecánicas de la madera térmicamente modificada, indicando que la optimización sustancial de las emisiones de compuestos volátiles está fuertemente influenciada por los parámetros del tratamiento.

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles de la madera tratada térmicamente son inferiores a los de la madera seca al aire, debido a que la emisión de terpenos tales como pineno, campeno y limoneno, durante el secado de la madera (1490 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$), es mayor que para la del pino tratado (110 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$) (Mayes y Oksanen, 2002).

La emisión de compuestos orgánicos volátiles de madera de *Pinus sylvestris* seca al aire, es aproximadamente ocho veces mayor que la de la madera tratada térmicamente, y consiste de α -pineno, 3-careno, hexanal, 2-furano carboxialdehído, ácido acético y 2-propanona (Manninen *et al.*, 2002). Furfural y 5-metilfurfural son los principales productos de emisión de la madera tratada (Peters *et al.*, 2008).

Los compuestos gaseosos condensables liberados del tratamiento térmico de madera de picea, son ácido acético, furfural, dimetilglioxal, hidroxiacetona, tolueno y varios terpenos, especialmente α -pineno. Las fracciones solubles en acetona incluyen varios terpenos, α -pineno, limoneno, β -pineno, δ -careno, 4-hidroxi-4-metil-pentanona, ácido acético, y furfural. Los terpenos son liberados a lo largo de todo el proceso, lo cual podría permitir la reutilización de esos productos (Graf *et al.*, 2003).

De acuerdo a Graf *et al.* (2005), el 80% de los productos emitidos durante el tratamiento térmico de madera de picea, abeto, alerce, roble, fresno y robinia, fueron ácido acético, furfural y compuestos derivados del furfural, aunque las coníferas liberaron cantidades significativas de mono, sesqui y diterpenos. Estos autores indican que la recuperación de esos compuestos no es aún rentable, debido al bajo precio del furfural y del

ácido acético, y a la demanda de un alto grado de pureza de terpenos, que tendría grandes inversiones para las compañías que aplican tratamiento térmico.

La madera tratada a altas temperaturas tiene siempre un fuerte olor inmediatamente después del tratamiento, el cual se atribuye al furfural, después de pocos días tal olor disminuye en intensidad, pero puede permanecer por muchos meses (Vernois, 2001). Niemz *et al.* (2004b) expresan que la madera tratada térmicamente en autoclave bajo una atmósfera de vapor, presenta el típico olor de la madera tratada en atmósferas con oxígeno y nitrógeno.

Las altas concentraciones de compuestos orgánicos en las aguas residuales de los tratamientos térmicos, no tienen solo aspectos tecnológicos (problemas de corrosión), sino también plantean el manejo de desechos (neutralización, tratamiento de aguas residuales) y problemas ambientales (toxicidad). Por otro lado, los abundantes sub productos orgánicos pueden también, posiblemente ser considerados con extraíbles de la madera, conteniendo componentes valiosos en altas concentraciones (Hofmann *et al.*, 2013). De esta manera, las aguas de condensación pueden ser una materia prima interesante para procesos de biorrefinería, que originalmente tratan de producir químicos y/o combustibles lignocelulósicos de la madera (Poth *et al.*, 2011) y de los subproductos de las tecnologías de procesamiento de la madera, por ejemplo, la producción de pulpa (Aldaeus *et al.*, 2011).

Durante el tratamiento térmico de la madera, la mayoría de los sub productos terminan en las aguas de condensación, las cuales son altamente ácidas y concentradas, conteniendo un gran número de compuestos valiosos y posiblemente utilizables, algunos de ellos en altas concentraciones. La composición depende fuertemente de la especie de madera. Posibilidades para la biorrefinería de esas aguas de condensación deben ser investigadas en el futuro, campos de utilización para los valiosos

compuestos orgánicos individuales (aldehídos, fenoles, lactonas y ácidos) presentes en las aguas residuales necesitan ser encontrados, o la utilización de toda la mezcla de agua necesita ser realizada para incrementar la eficiencia de la tecnología, y también para reducir la carga ambiental (Hofmann *et al.*, 2013).

Todos los compuestos producidos por el tratamiento térmico de la madera tienen su campo de aplicación industrial específica en la industria química (Hofmann *et al.*, 2013). El furfural es considerado como un químico con un potencial especialmente alto en este aspecto (Dautzenberg *et al.*, 2011) y también lo son el ácido acético y el ácido fórmico. 5-metil-furfural, guaiacol, 2,6-dimetoxifenol y vainillina, son especialmente importantes para la industria alimenticia, lo que podría hacerlos utilizables en el futuro, siempre que los costos de extracción y los métodos de purificación para el procesamiento de estas aguas residuales, sean efectivos. Eugenol y metoxieugenol se ha reportado que tiene efectos fungicidas cuando se los aplica a la madera. Alternativamente, la utilización de la mezcla en su conjunto se podría considerar, especialmente ya que contiene grandes cantidades de compuestos fenólicos y aldehídos. Esto puede hacer que sea conveniente para la producción de resinas o de adhesivos a base de resinas (Hofmann *et al.*, 2013).

2.2.2. Efecto del tratamiento térmico en las propiedades físicas de la madera

Temperaturas inferiores a 140 °C dan como resultado menos cambio en las propiedades físicas, y sobre 300 °C resulta en una severa degradación de la madera (Ibach, 2010). Sobre 150 °C se alteran las propiedades físicas y químicas de la madera permanentemente (Syrjänen, 2001).

2.2.2.1. Color

El color es una propiedad muy importante de la madera para el consumidor final, y en algunos casos este es un factor determinante para la selección de una madera específica, debido a que el punto decorativo visual de la vista es a menudo prevaleciente. La mayoría de los estudios de color de la madera cuantifican el color por el método CIELAB, creado por la Comisión Internacional de Iluminación (Commission International de l'Éclairage) con un sistema de tres ejes: claridad (L^*) de 0% (negro) a 100% (blanco), a^* de verde (-a) a rojo (+a), y b^* de azul (-b) a amarillo (+b) (Esteves y Pereira, 2009).

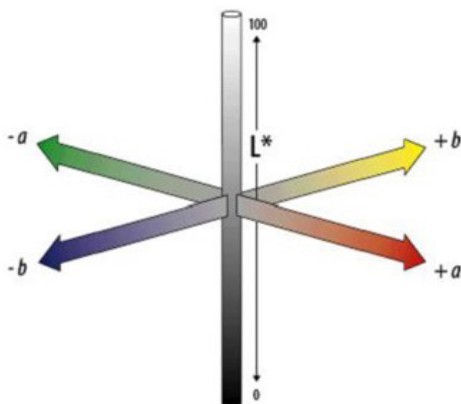


Figura 35. Sistema de coordenadas CIELAB mostrando los cambios de color en tres coordenadas (L^* , a^* y b^*) (Dubey, 2010).

El tratamiento térmico oscurece el color de la madera (Syrjänen, 2001; Niemz y Mohni, 2005; Poblete *et al.*, 2005; Bächle *et al.*, 2010; Akgül y Korkut, 2012; Karlsson *et al.*, 2012a; Mikleči *et al.*, 2012), disminuyendo la claridad y el color, e incrementando la cromaticidad (Karlsson *et al.*, 2012a). La madera tratada térmicamente se vuelve de un color marrón, mientras más alta la temperatura alcanzada y más prolongado el tiempo de tratamiento, más oscuro el producto final (Schneider, 1973; Vernois,

2001; Niemz, 2002; Bächle, 2004; Karlsson *et al.*, 2012a; Akgül y Korkut, 2012), dependiendo también del tipo de procesamiento (Bächle, 2004), siendo mayor el oscurecimiento en latifoliadas que en coníferas (Schneider, 1973). Este cambio de color es más pronunciado en la superficie que en el interior, lo que podría correlacionarse con la concentración de oxígeno en la madera (Niemz, 2002).

Mientras la decoloración de la madera durante el secado es indeseable, el oscurecimiento durante el tratamiento térmico puede ser una herramienta para lograr una madera más oscura, ricamente coloreada, con propiedades mejoradas, sin superficies agrietadas o dobladas (Akgül y Korkut, 2012). Esteves *et al.* (2008b) reportaron que cambios de color apreciables se pueden obtener a una pequeña pérdida de masa de 2-4%, pero el efecto depende de la extensión del tratamiento, y está relacionado a la composición química de la madera térmicamente modificada. La modificación térmica en una atmósfera de aire, produce alteraciones de color mayores y más rápidas que en vapor.

De acuerdo a Brauner y Conway (1964), la tasa y grado de cambio de color, que ocurre en la madera sometida a un vaporizado a alta temperatura, es dependiente de la temperatura, la humedad en la madera y del tiempo de exposición, afirmando que el oscurecimiento toma lugar uniformemente a través del ancho y profundidad de la madera, y que nunca es un fenómeno superficial o cercano a la superficie, indicando además que la madera en estado verde se oscurece más rápido que la madera seca al aire, sujetas a las mismas condiciones de tratamiento, debido a que el agua tiene un rol importante en los procesos químicos que causan el cambio de color.

Con el aumento de la intensidad del tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, la madera se vuelve notablemente más oscura, y si existe diferencia de color entre la albura y duramen, esta es eliminada por el tratamiento térmico (Niemz y Bächle,

2008). Por su parte, Niemz *et al.* (2004b) reportaron que en madera térmicamente tratada de picea en un autoclave con vapor, a una temperatura variable de 140 a 170 °C por 1 y 2 horas, la madera se vuelve de un color marrón claro después de una hora de tratamiento, oscureciéndose más al aumentar la temperatura, presentando la superficie un brillo mate sedoso, atribuible posiblemente a la filtración de resina, siendo este método muy adecuado para lograr un cambio de color en la madera.

En madera de *Euclayptus grandis*, Gonzalez de Cardemartori *et al.* (2013) informaron que el tratamiento térmico en un horno a 180, 200, 220 y 240 °C por 4 y 8 horas, produjo un comportamiento similar de las secciones radiales y tangenciales, siendo la sección radial menos susceptible al oscurecimiento que la tangencial. ermák y Dejmal (2013) en madera de *Quercus robur* tratada térmicamente a 180 y 230 °C por 2 y 4 horas, mediante el proceso Thermowood, también informaron de un oscurecimiento de la albura y duramen, indicando que en unidades CIELAB el cambio de color total incremento hasta 38,5 unidades en la dirección radial, y 37,7 unidades en la dirección tangencial.

Los cambios de color en la madera térmicamente modificada se originan de cambios químicos en los principales polímeros de la madera, principalmente por el oscurecimiento de algunos de los productos formados después de la degradación térmica de la lignina (González-Peña y Hale, 2009; Dubey, 2010), y la formación de productos de degradación coloreados de las hemicelulosas (Sehlstedt-Persson, 2003; Sundqvist, 2004; Dubey, 2010), debido a la hidrólisis de la hemicelulosa por una reacción similar a la reacción Maillard, el cual es un proceso bien conocido en la industria alimentaria (Sehlstedt-Persson, 2003). Esto, asociado con la generación de grupos cromóforos por oxidación, principalmente el incremento de los grupos carbonilos de la lignina, en particular la aparición de quinonas (Tjeerdsma *et al.*, 1998; González-Peña y Hale, 2009). Los extraíbles también parecen participar en la formación del color de la madera térmicamente tratada (Sundqvist y Morén, 2002).

De acuerdo a Kreber *et al.* (1999) y Sehlstedt-Persson (2003), el enriquecimiento de los carbohidratos solubles en agua durante el secado industrial, puede también influenciar el color por la formación de productos de reacción coloreados, a menudo llamados mancha marrón de horno. Karlsson *et al.* (2012a) afirman que la degradación de los monosacáridos migrados juega una parte importante en la formación del color de las superficies de la madera durante los tratamientos térmicos, pero probablemente no involucra al furfural producto de la degradación.

Coincidentemente, Dubey (2010) afirma que los compuestos degradados por el calor, junto con los extraíbles y otros compuestos tales como azúcares de bajo peso molecular y amino ácidos, tienden a migrar hacia la superficie de la madera durante el proceso de tratamiento térmico, lo cual también resulta en un oscurecimiento, principalmente de la superficie más que del interior.

De acuerdo con Matsuo *et al.* (2012), la celulosa es un componente importante que contribuye a los cambios de color en la madera, sin embargo, otros componentes de la madera tales como extraíbles, lignina, hemicelulosas y componentes menores, también tienen efectos en los cambios de color de la madera, especialmente sobre las características cromáticas. La oxidación térmica puede causar los cambios de color de la madera, así también como la celulosa, independientemente de las temperaturas de tratamiento. Los cambios de color de los materiales lignocelulósicos son debidos a los efectos múltiples y/o interactivos de sus componentes, los cambios de color de la celulosa ciertamente contribuyen a los de los materiales lignocelulósicos.

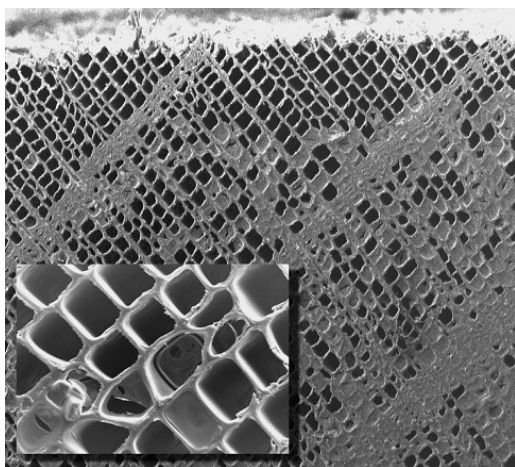


Figura 36. Lúmenes principalmente en traqueidas de madera temprana de *Pinus sylvestris* parcialmente llenos con azúcares modificados. Los lúmenes en las primeras 7-10 filas de células están vacíos hasta una profundidad de aproximadamente 2,2 mm (Wiberg *et al.*, 2000).

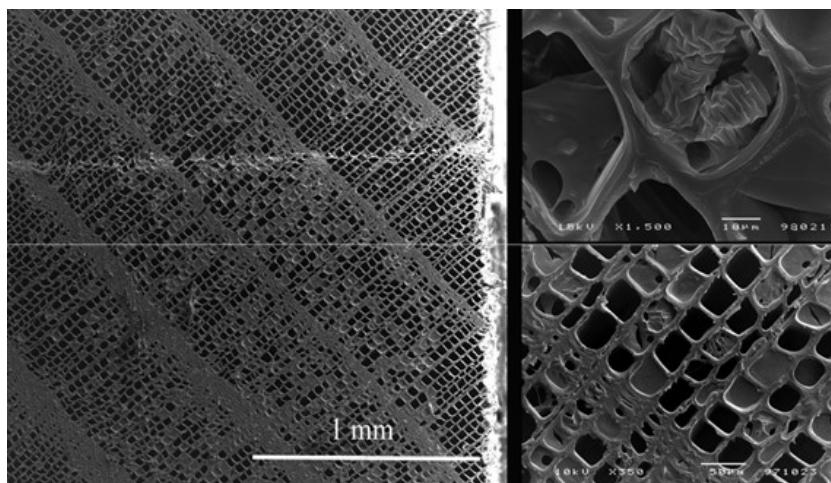


Figura 37. Fotos de microscopio electrónico de barrido de células más o menos llenas con sustancias amorfas de las zonas de manchas marrón de horno en albura de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente a 115 °C (Sehlstedt-Persson, 1998).

La formación de productos de condensación, el bajo peso molecular de las sustancias fenólicas, y los productos de oxidación en la lignina, resultan en un incremento de la absorción de la luz dentro de toda la región visible (Yao *et al.*, 2012). Por su parte Yongming *et al.* (2010), mencionan que la condensación de las moléculas de tanino y la oxidación de los grupos hidroxilos en moléculas flavonoides, constituyen la razón potencial de la formación de nuevas sustancias de color durante el tratamiento térmico, indicando que la eliminación de estos extraíbles puede frenar la disminución de reflexión de la luz y la variación de los parámetros de color durante el tratamiento.

El tratamiento térmico incrementa el contenido de fenoles, las concentraciones de radicales fenoxilo libres estables y las actividades antioxidantes. El incremento en los contenidos totales de fenoles y radicales fenoxilo, puede sólo ser explicado por la lignina y los extraíbles, debido a la capacidad donadora del hidrógeno de sus funciones fenólicas. Por su capacidad antioxidante, relacionada a su carácter aromático, la lignina y los extraíbles aplacan a los radicales inestables libres formados durante la degradación de las hemicelulosas, por reacciones de transferencia de radicales, para formar radicales fenoxilo estables. Hay una correlación entre las modificaciones del color de la madera inducidas por el tratamiento térmico y la concentración de esos radicales (Ahajji *et al.*, 2009).

Hofmann *et al.* (2013) aseguran que el contenido total de fenoles provee una información cuantitativa sobre la cantidad de todos los extraíbles fenólicos disolubles en la madera. Además de la ocurrencia natural de los compuestos fenólicos en los tejidos leñosos (flavonoides, taninos, lignanos, etc.), esas moléculas pueden también formarse del rompimiento térmico de la lignina, por lo tanto, el contenido total de fenoles puede también dar información sobre la transformación de la lignina durante el tratamiento térmico.

Chen *et al.* (2012) en harina de madera de *Robinia pseudoacacia* libre de extraíbles, sometida a un tratamiento térmico por 24 horas a 120 °C, reportaron una disminución del brillo y oscurecimiento de la madera, siendo más severo en el tratamiento con oxígeno que con nitrógeno, esto debido a la formación de sustancias absorbiendo más luz visible. Además, se produjo un enrojecimiento y un amarillamiento, lo que indica que sustancias absorbiendo en la región verde violeta del espectro visible se formaron durante el tratamiento térmico, consideradas como quinonas. Los grupos carbonilo en la estructura de la quinona en presencia de oxígeno pueden ser fácilmente oxidados, lo cual hace a la madera intensamente coloreada.

Crespo *et al.* (2013) y Crespo *et al.* (2020) informaron de un cambio de color de amarillo pálido a café, y de un oscurecimiento, en partículas y fibras de *Laureliopsis philippiana* higrotérmicamente tratadas en un autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, puntualizando que este cambio en el color pudo deberse al incremento de la cantidad de extraíbles, influenciando en menor grado la caramelización de los productos fraccionados provenientes de la relativa despolimerización de las hemicelulosas, así como por la formación de quinonas y la rotura de los enlaces éter β -O-4 en la estructura de la lignina.

En madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente en un horno mufla a 275 °C por 15 minutos, se produjo un cambio de color homogéneo de café a negro (Gosselink *et al.*, 2004). Sahin *et al.* (2011) también reportaron que el tratamiento térmico a 180 °C por 10 horas reduce la claridad, y produjo un oscurecimiento en la madera de *Acer trautvetteri*, *Ostrya carpinifolia*, y *Quercus petraea* ssp. *ibérica*. Según Widsten *et al.* (2001), al aumentar la temperatura de fibrilación de 171 a 202 °C, las fibras de madera se vuelven más oscuras, lo que indica un incremento de la frecuencia de grupos cromóforos, tales como radicales libres y estructuras quinónicas (formadas vía intermediarios de radical) sobre la superficie de las fibras.

El tratamiento higrotérmico de 105 a 150 °C por 6 a 72 horas, de la madera de *Cryptomeria japonica*, produjo un oscurecimiento en su tonalidad, la cual, luego del tratamiento térmico a 150 °C por 24 horas, fue cerca de un 75% del valor inicial (Momohara *et al.*, 2003). En madera de *Fagus sp.* sometida a un tratamiento higrotérmico a 170, 190 y 210 °C por 4 horas, Todorovic *et al.* (2012) reportaron un oscurecimiento de la albura y duramen, el cual es más severo con el incremento de la temperatura de tratamiento.

Kaygin *et al.* (2009) aseguran que el color de la madera térmicamente modificada de *Paulownia elongata* a 160, 180 y 200 °C por 3, 5 y 7 horas, se oscureció, influenciado por la temperatura y tiempo de tratamiento. Del mismo modo, Gunduz y Aydemir (2009) indicaron que en madera de *Carpinus betulus*, tratada térmicamente a temperaturas de 170, 190 y 210 °C durante 4, 8 y 12 horas, se produjo un oscurecimiento influenciado por la temperatura de tratamiento.

También Guller (2012) en madera de *Pinus nigra* tratada térmicamente a temperaturas de 190, 200, 212 y 225 °C y 60, 120 y 180 minutos, afirmó que el color se volvió uniformemente más oscuro con el incremento del tiempo y temperatura de tratamiento. Por su parte, Gunduz *et al.* (2009) reportaron un oscurecimiento de la madera de *Pyrus elaeagnifolia*, luego de ser sometida a un tratamiento térmico a 160, 180 y 200 °C por periodos de 3, 5 y 7 horas. Oliveira *et al.* (2010) manifiestan que el tratamiento térmico en madera de *Araucaria angustifolia* a temperaturas superiores a 160 °C, oscureció el duramen y la albura, debido a la degradación química a altas temperaturas.

En madera de nogal sometida a un vaporizado a altas temperaturas, Brauner y Conway (1964) informaron que, en la madera de albura, la tasa de color aumentó rápidamente entre 100 a 110 °C, y sobre 110 °C no se detectó un incremento, indicando que la exposición al vapor a cualquier temperatura, incrementa rápidamente la cantidad o grado de

cambio de color en las primeras 4 a 6 horas, y después de 6 horas sólo se produce un ligero incremento en el oscurecimiento. Además, estos autores reportaron que el cambio de color en el duramen se produjo lenta y ligeramente a 100 °C, pero exhibió un incremento significativo en la tasa y cantidad de cambio a medida que la temperatura aumentó, cambiando de púrpura en estado verde o seco al aire, a un color café chocolate.

El color de la madera es una propiedad crucial para el consumidor final. La tonalidad oscura de la madera es a menudo favorecida, debido a la función decorativa (Yongming *et al.*, 2010). El color es una de las características más atractivas para la industria moderna de la madera. Aun cuando la madera es elegida por sus cualidades estructurales, colores decorativos y atractivos son usualmente un factor importante. En muchas aplicaciones como muebles, productos decorativos, chapas decorativas y pisos, coincidencias precisas del color de diferentes muestras son requeridas. El cambio de color de la madera incrementa a medida que se aumenta la temperatura, debido a la hidrólisis y oxidación de los componentes de la madera, siendo las latifoliadas las más susceptibles a bajas temperaturas que las coníferas (Sandoval-Torres *et al.*, 2010).



Figura 38. Muestras de madera de haya antes y después de tratamientos a diferentes temperaturas (Modificado de Windeisen *et al.*, 2007).

La madera tratada a alta temperatura, después de pocas semanas de exposición al sol y a los rayos ultra violeta se vuelve gris, siendo este color gris más homogéneo que para la madera no tratada (Vernois, 2001). Coincidentemente, Ayadi *et al.* (2003) reportaron que las variaciones de color de la madera tratada térmicamente expuesta a radiación ultravioleta, después de 835 horas de exposición, fueron más pequeñas que la variación de la madera no tratada, de 18 a 7, de 28 a 11, de 25 a 5 y de 26 a 8, para *Fagus sylvatica*, *Populus* sp., *Fraxinus* sp. y *Pinus pinaster*, respectivamente. Los cambios fueron explicados por el incremento de los grupos fenólicos y la estabilización de la lignina durante el tratamiento térmico.

2.2.2.2. Pérdida de masa

Una propiedad de la madera que es claramente alterada durante el tratamiento térmico es el peso, y así, la densidad de la madera (Boonstra *et al.*, 2007a). La pérdida de masa es una de las características más importantes en la madera tratada, y que comúnmente es referida como una indicación de calidad. La pérdida de masa por el tratamiento térmico depende de la especie de madera, medio de calentamiento, temperatura y tiempo de tratamiento (Esteves y Pereira 2009). Dependiendo de la temperatura y tiempo, los tratamientos térmicos en nitrógeno y vacío causan casi la misma tasa de pérdida de masa, pero significativamente menos que en nitrógeno (Rusche, 1973b).

De acuerdo a Poblete *et al.* (2005), Mburu *et al.* (2007) y Stanzl-Tschegg *et al.* (2009), la pérdida de masa en la madera tratada térmicamente incrementa con el tiempo y la temperatura de tratamiento, debido probablemente a la degradación de las hemicelulosas. Según Esteves *et al.* (2007b) e Ibach (2010), la pérdida de masa es mayor para latifoliadas que para coníferas bajo las mismas condiciones de tratamiento. Schneider y Rusche (1973) reportaron que la cantidad de la relativa pérdida de sustancia reveló que la estabilidad térmica de la madera de picea (conífera)

fue extraordinariamente mayor que la madera de haya (latifoliada). Por su parte Rowell *et al.* (2010) afirman que mientras más pérdida de peso en el proceso de tratamiento térmico, más durable es la madera tratada térmicamente.

La densidad aparente disminuye por el tratamiento térmico de la madera (Bächle, 2004; Niemz y Mohni, 2005). Las principales razones para la disminución de la densidad de la madera después del tratamiento térmico son la degradación de sus componentes, principalmente las hemicelulosas, en productos volátiles que se evaporan durante el tratamiento, la evaporación de los extraíbles, y el menor contenido de humedad de equilibrio, debido a que la madera térmicamente tratada es menos hidrofóbica (Boonstra *et al.*, 2007a). Kocaefe *et al.* (2007) afirman que, a altas temperaturas, la densificación de la madera se lleva a cabo como resultado de la reticulación entre sus constituyentes, así también como entre los constituyentes y los subproductos formados por los procesos de degradación, los cuales comienzan lentamente a la temperatura usada para el tratamiento térmico.

Aunque una menor densidad después del tratamiento térmico implica disminución de las propiedades de resistencia (Winandy, 1996; Winandy y Rowell, 2005), esta conclusión puede ser prematura. La degradación de los principales componentes de la madera, con su correspondiente pérdida en material leñoso y peso, disminuye las propiedades de resistencia, debido a que las tensiones internas deben ser distribuidas en menos material molecular. Por otra parte, menores contenidos de humedad tienen un efecto positivo sobre las propiedades de resistencia, reduciendo el efecto de la pérdida de peso (Boonstra *et al.*, 2007a).

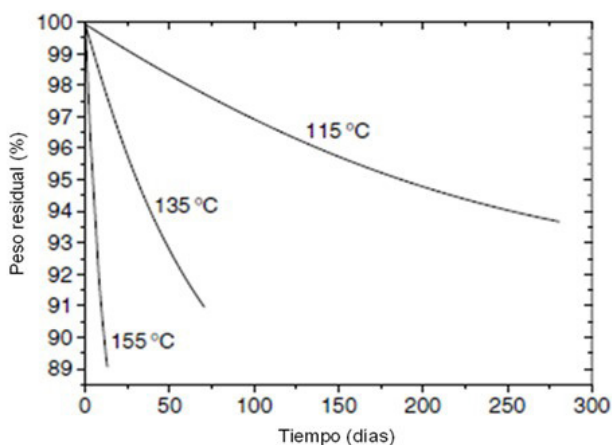


Figura 39. Efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento sobre la pérdida de masa (Modificado de Millett y Gerhards, 1972).

En madera de *Fraxinus excelsior* la aplicación de temperaturas inferiores a 200 °C causa un incremento en la densidad, mientras que mayores temperaturas causan disminuciones de la densidad (Wetzig *et al.*, 2012a).

Después de un tratamiento térmico en autoclave en atmósfera de nitrógeno a 10 bares de presión, Feist y Sell (1987) reportaron un aumento de la densidad anhidra en madera de *Picea abies* de 0,4 a 0,5 g/cm³ a 175 °C por 2 horas y a 0,4 g/cm³ a 185 °C por 3 horas, y una disminución en madera de *Fagus sylvatica* de 0,7 a 0,7 g/cm³ a 175 °C por 2 horas y a 0,7 g/cm³ a 185 °C por 3 horas. En el mismo estudio se reportó una pérdida de peso a 175 °C por 2 horas en madera de *Picea abies* de 5% y de *Fagus sylvatica* de 10%, y a 185 °C por 3 horas de 10% para *Picea abies* y de 15% para *Fagus sylvatica*.

Niemz *et al.* (2003b) afirman que hasta 150 °C se produce un ligero aumento de la densidad aparente en la madera de *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa* y *Quercus robur*, debido a la reducción

del volumen de la madera, siendo, por lo tanto, la reducción de volumen mayor que la pérdida de masa. A 200 °C, en la madera de *Pinus radiata* y *Laurelia sempervirens*, se produce a una reducción significativa en la densidad.

En madera térmicamente tratada de picea en un autoclave con vapor, a una temperatura variable de 140 a 170 °C por 1 y 2 horas, la densidad a 170 °C por 1 y 2 horas se redujo ligeramente, siendo esta pérdida de masa significativamente menor que en los tratamientos a temperaturas de 200 °C en una atmósfera de oxígeno (Niemz *et al.*, 2004b).

El tratamiento térmico con vapor en la madera de *Fagus sylvatica* a 120 °C y 1,1 bares de presión, incrementó la gravedad específica después de 16 y 24 horas de tratamiento, mientras que de 1 a 10 y de 48 a 96 horas, disminuyó (Schmidt, 1982). Por su parte Awoyemi y Jones (2011) informaron que el tratamiento térmico de *Thuja plicata* a 220 °C produjo una disminución, con el aumento del tiempo de tratamiento, de la densidad de 7,9% a 1 hora a 11,9% a 2 horas.

Korkut *et al.* (2009) luego de un tratamiento térmico de la madera de *Ostrya carpinifolia*, informaron de una reducción progresiva con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, de la densidad seca al horno de 7,0% a 120 °C por 2 horas y de 10,0% a 180 °C por 10 horas, en tanto que la densidad seca al aire disminuyó 8,3% a 120 °C por 2 horas y 10,2% a 180 °C por 10 horas. Coincidiendo con lo anterior, Guller (2012) en madera de *Pinus nigra* tratada térmicamente a temperaturas de 190, 200, 212 y 225 °C y 60, 120 y 180 minutos, reportó una disminución de la densidad de 2,6 a 12,6%, con el incremento de la temperatura y del tiempo de tratamiento.

El tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 170 °C en madera de *Picea abies*, y a 180 °C en madera de *Fagus sylvatica* y *Fraxinus excelsior*, produjo una reducción de la densidad aparente de hasta un 20% en *Fagus*

sylvatica y *Fraxinus excelsior*, mientras que en *Picea abies* incrementó un 9% (Krackler *et al.*, 2011).

Gunduz y Aydemir (2009) informaron que en madera de *Carpinus betulus* tratada térmicamente a temperaturas de 170, 190 y 210 °C durante 4, 8 y 12 horas, la densidad disminuyó. Así mismo, Gunduz *et al.* (2009) después de un tratamiento térmico en madera de *Pyrus elaeagnifolia* a 160, 180 y 200 °C por periodos de 2, 4 y 6 horas, aseguran que se produjo una disminución de la densidad, una reducción de la masa y una disminución del volumen, con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento. Coincidentemente Niemz *et al.* (2003a) reportaron en madera de *Pinus radiata* un descenso de la densidad de 427 a 390 kg/m³ después de un tratamiento a 200 °C, lo cual provocó una pérdida de masa considerable y una reducción importante de las propiedades mecánicas.

2.2.2.3. Hinchamiento, absorción de agua y estabilidad dimensional

El tratamiento térmico de la madera reduce la contracción e hinchamiento (Syrjänen, 2001) mejorando la estabilidad dimensional (Mouras *et al.*, 2002; González-Peña *et al.*, 2009). Se reducen los agrietamientos debido al movimiento dimensional, en comparación con la madera natural. Además, la tensión superficial de la madera es dramáticamente afectada después del tratamiento térmico (Vernois, 2001). Uno de los efectos más sorprendentes del tratamiento térmico es la reducción de la absorción de agua (Mouras *et al.*, 2002; Boonstra *et al.*, 2006e) y una significativa reducción de la adsorción de agua (Boonstra *et al.*, 2007a) mientras se mantiene la histéresis. Un efecto positivo de la histéresis es que pequeños cambios en la humedad relativa no resulta inmediatamente en un cambio del contenido de humedad de la madera térmicamente modificada. Esto contribuye a la estabilidad dimensional de la madera tratada, debido a que el hinchamiento y contracción se deben a la absorción y desorción de agua (Boonstra *et al.*, 2006e).

El tratamiento térmico en ambiente seco, con aire caliente o en vacío, provoca una pérdida en la resistencia y un considerable mejoramiento del comportamiento de la madera al hinchamiento (Burmester, 1973, 1975; Schneider, 1971). La capacidad de sorción de la madera tratada térmicamente en ausencia de aire, generalmente disminuye incrementalmente con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, presentándose el mismo efecto para tratamientos en presencia de aire a temperaturas inferiores a 200 °C, ya que a 200 °C un marcado reincremento en la higroscopicidad se produce, después de una disminución precedente en la capacidad de sorción. Debido a este comportamiento, la capacidad de sorción de la madera de picea y haya después de un tratamiento térmico a 200 °C a 96 horas en ausencia de aire, fue menor que bajo las mismas condiciones de tratamiento en presencia de aire, en tanto que, para los tratamientos en ausencia de aire a temperaturas de hasta 175 y 180 °C, fue mucho mayor (Schneider y Rusche, 1973).

La estabilidad dimensional, por una menor higroscopicidad, de la madera térmicamente tratada con vapor presurizado, es superior al de la madera tratada sin presión (Seborg *et al.*, 1953; Borrega y Kärenlampi, 2008a, b; Ding *et al.*, 2011b). Vorreiter (1949) señala que la madera después de un vaporizado registra leves disminuciones del hinchamiento, manifestando que al incrementar la presión del vapor, se logra un aumento en la estabilidad de la madera. Kollmann (1951) determinó que, con una presión de vapor de 2 bares por 60 minutos, se produjo una reducción del hinchamiento de un 20%. Por su parte Vorreiter (1949) afirma que, al aumentar la temperatura del vapor, se produce una reducción del punto de saturación de las fibras.

El hinchamiento disminuye significativamente por el tratamiento térmico, aumentando la disminución con el incremento de la duración del tratamiento (Niemz, 2002; Niemz y Bekhta, 2002). El tratamiento térmico de la madera en autoclave bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, reduce hasta un 60% el hinchamiento en dirección tangencial y radial,

sin embargo, el comportamiento anisotrópico del hinchamiento sigue permaneciendo después del tratamiento térmico (Niemz y Bächle, 2008).

En madera de picea, el hinchamiento disminuye en la dirección radial 88% después de 24 horas de tratamiento térmico a 200 °C, a 77% de humedad relativa (Niemz, 2002). Niemz y Bekhta (2002) afirman que el hinchamiento, después de 24 horas de tratamiento térmico de la madera de picea, determinado luego de un acondicionamiento a una humedad relativa de 65%, disminuye en la dirección tangencial un 68%, mientras que en la dirección radial se reduce un 77%. Bächle (2004) expresa que el tratamiento térmico de la madera puede reducir el hinchamiento en aproximadamente un 40% en la dirección tangencial, y un 50% en la dirección radial.

La disponibilidad y/o accesibilidad de los grupos hidroxilo libres de los carbohidratos de la madera juegan un rol importante en el proceso de la adsorción y desorción de agua (Boonstra y Tjeerdsma, 2006). La modificación de la madera tiene como objetivo alterar la estructura molecular de los componentes de la pared celular. Las propiedades de la madera pueden ser mejoradas considerablemente convirtiendo los grupos OH hidrofílicos en más grupos hidrofóbicos (Hill, 2006). El tratamiento térmico resulta en una reducción de los grupos hidroxilo libres accesibles, debido a la despolimerización de los carbohidratos, especialmente de las hemicelulosas, causando una reducción de la cantidad total de grupos hidroxilo, incluyendo los grupos hidroxilo libres (Burmester, 1975; Kollmann y Schneider, 1963), un incremento de la porción relativa de celulosa cristalina, en la cual los grupos hidroxilo no son fácilmente accesibles para las moléculas de agua (Tjeerdsma *et al.*, 1998), y la reticulación de la cadena de lignina, que podría dificultar la accesibilidad de los grupos hidroxilo libres para el agua (Burmester, 1975; Tjeerdsma *et al.*, 1998).

La madera tratada a alta temperatura tiene menos higroscopicidad que la madera natural, se estabiliza alrededor de 4 a 5% en humedad en vez

de 10 a 12%, siendo esta baja higroscopicidad de importancia en la durabilidad biológica (podrición, manchas, moho). Sin embargo, el material presenta una cierta porosidad, y cuando es sumergido en agua, puede absorber más de 20%, pero al secase, el agua puede salir con bastante facilidad. Tal comportamiento es de importancia para materiales de construcción (Vernois, 2001). Gosselink *et al.* (2004) indican que, durante la inmersión en agua, la madera tratada térmicamente alcanza casi el mismo contenido de humedad que la madera no tratada, debido a su estructura porosa abierta y la absorción de agua por capilaridad.

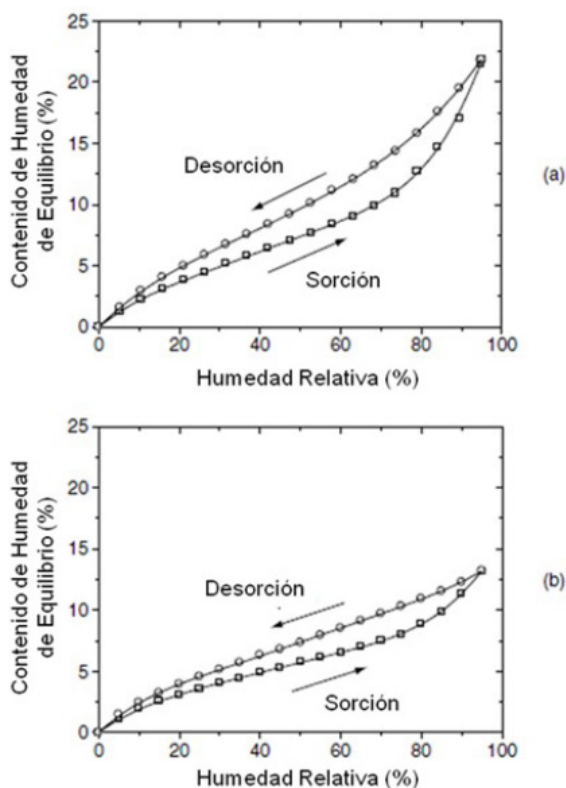


Figura 40. Comportamiento de sorción y desorción en madera no modificada (a) y modificada por un tratamiento térmico en nitrógeno a 250 °C por 2 horas (b) (Modificado de Hill, 2006).

La madera cambia de dimensión a medida que cambia su contenido de humedad, debido a que los polímeros de la pared celular contienen hidroxilos y otros grupos que contienen oxígeno, que atraen la humedad a través de enlaces de hidrógeno. Las hemicelulosas son principalmente responsables de la sorción de humedad, pero la celulosa accesible, celulosa no cristalina, lignina y la superficie de la celulosa cristalina, también juegan roles (Rowell *et al.*, 2010). Además de la mejor durabilidad, las ventajas de la madera térmicamente tratada son la reducción de la higroscopicidad y mejoras en la estabilidad dimensional (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

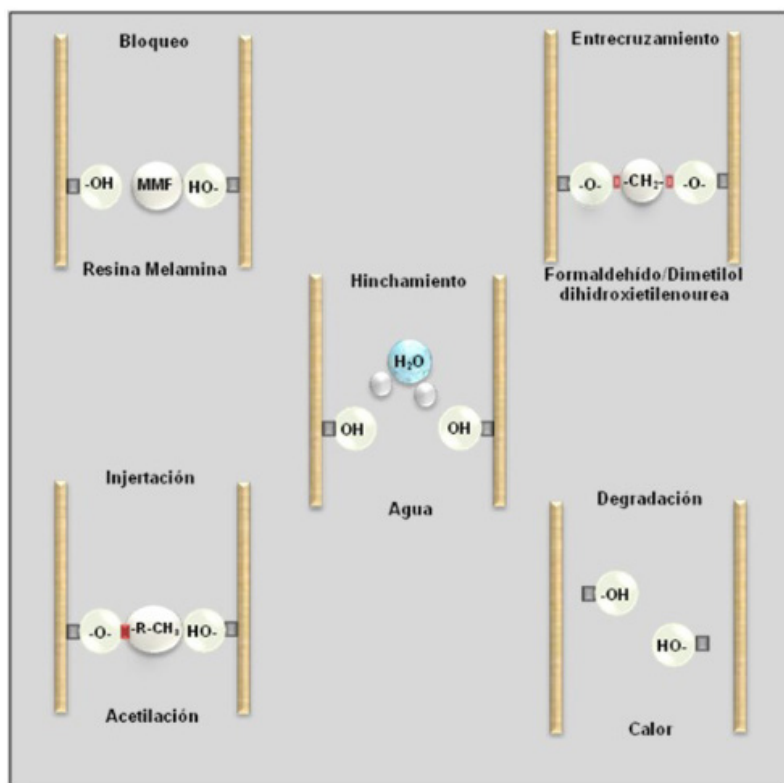


Figura 41. Mecanismo de los diferentes métodos de modificación para reducir el hinchamiento de la pared celular de la madera (Modificado de Rapp *et al.*, 2000).

La disminución del contenido de humedad de equilibrio de la madera debido al tratamiento térmico conduce a una mejora en su estabilidad dimensional, la cual se cuantifica usando el índice de Eficacia Anti Contracción (ASE). ASE representa la diferencia entre el hinchamiento de la madera tratada y la no tratada, siendo el hinchamiento calculado entre el estado seco y la humedad relativa bajo estudio. Por ejemplo, un 65% de ASE representa la diferencia en hinchamiento entre la madera tratada y no tratada, de sequedad a 65% de humedad relativa. La determinación de la estabilidad dimensional es usualmente hecha en atmósferas con humedad relativa que van de 30 a 90%, similar a las condiciones atmosféricas encontradas por la madera cuando está en uso (Esteves y Pereira, 2009).

La mejora de la estabilidad dimensional depende de la especie y de la dirección de la madera, siendo mayores los valores de ASE en la dirección tangencial que en la radial (Esteves y Pereira, 2009). A pesar de la sustancial mejora de la estabilidad dimensional en la dirección tangencial, la anisotropía del hinchamiento todavía permanece en la madera térmicamente tratada (Esteves *et al.*, 2007a, b; 2008a).

El incremento de la estabilidad dimensional de la madera tratada térmicamente se debe principalmente a la disminución de la higroscopicidad, producida por los cambios químicos a altas temperaturas (Esteves y Pereira, 2009). Probablemente la pérdida de los radicales metilo de algunas unidades de lignina guayacilo y siringilo, que conducen a un incremento de los grupos fenólicos y a un incremento de la proporción de unidades con posiciones orto libres, puede mejorar la estabilidad de la madera tratada térmicamente. Esos cambios químicos conducen a una mayor reactividad de la lignina, con la formación de varios enlaces cruzados, responsables del incremento de la estabilidad dimensional. Con el incremento de los enlaces cruzados, la molécula se vuelve menos elástica y las microfibrillas de la celulosa tienen menos posibilidad de expandirse y absorber agua, lo cual disminuye

el contenido de humedad de equilibrio y mejora la estabilidad de la madera. Los enlaces cruzados están unidos por puentes metilénicos ($-\text{CH}_2$) entre los compuestos fenólicos (Tjeerdsma *et al.*, 1998).

La razón para la mejora de la estabilidad dimensional no puede deberse exclusivamente a los enlaces cruzados, porque la madera tratada térmicamente se contrae en solventes orgánicos tales como piridina o dimetilsulfóxido (Weiland y Guyonnet, 2003), además se reportan valores idénticos para el hinchamiento en una solución básica antes y después del tratamiento (Kamdern *et al.*, 2002). De acuerdo a Feist y Sell (1987) y a Weiland y Guyonnet (2003), la estabilización dimensional de la madera térmicamente tratada a temperaturas de 100 a 200 °C puede explicarse por la selectiva degradación de las hemicelulosas que experimentan reacciones de deshidratación, con la destrucción de numerosos grupos hidroxilos, reduciéndose la cantidad de lugares polares libres disponibles para el agua. Además, Feist y Sell (1987) indican que los productos de descomposición volátiles tienen menos lugares polares libres de adsorción y son menos higroscópicos, respectivamente, que las hemicelulosas iniciales, siendo los pentosanos de las latifoliadas más susceptibles a la degradación que los hexosanos de las coníferas.

Para Runkel (1951) y Dwianto *et al.* (1996) la menor cantidad de grupos hidroxilos accesibles al agua con el incremento de la temperatura de tratamiento, puede ser explicada por la recristalización de la celulosa, que ocurre durante el tratamiento hidrotermal de la madera.

El tratamiento térmico no cambia la pendiente de las curvas contracción-contenido de humedad, demostrando que el tratamiento térmico afecta el dominio de las alteraciones en las propiedades de la madera, pero no el comportamiento dentro de este dominio (Almeida *et al.*, 2009). En la madera tratada térmicamente, a mayores contenidos de humedad de equilibrio y cerca del punto de saturación de la fibra en particular, la reducción de la higroscopicidad disminuye significativamente.

Esto puede ser explicado por el hecho de que el número de grupos hidrofílicos de la sustancia madera son reducidos por el tratamiento térmico (Feist y Sell, 1987). Por su parte, Kollmann y Schneider (1963) afirman que el sistema capilar de la pared celular no puede ser reducido, o incluso expandido, por el tratamiento térmico, por lo que la porción de condensación capilar que toma lugar a mayores niveles de sorción de agua, no es reducida en gran medida.

Luego de un tratamiento térmico empleando el proceso Bois Perdure, a 210 °C por 40 minutos, la madera de *Pinus banksiana* registró una disminución del hinchamiento a 24 horas de inmersión en agua de 3,7 a 1,3%, y de la absorción de agua a 24 horas de inmersión de 20,0 a 12,4%, en tanto que en madera de *Populus tremuloides* tratada a 200 °C por 40 minutos, se produjo una reducción del hinchamiento a 24 horas de inmersión en agua de 3,9 a 1,8% y de la absorción de agua a 24 horas de inmersión de 29,8 a 25,7% (Kocaefe *et al.*, 2008c).

El tratamiento térmico de *Thuja plicata* a 220 °C produjo una disminución, con el aumento del tiempo de tratamiento, de la absorción de agua a 24 horas de inmersión de 30,8% a 1 hora y de 50% a 2 horas, y del hinchamiento a 24 horas de inmersión de 16,5% a 1 hora y de 52,2% a 2 horas (Awoyemi y Jones, 2011). De acuerdo con estos investigadores, la menor captación de agua, a pesar de la abertura de las punteaduras aspiradas, demuestra que la relación madera-agua en la madera tratada térmicamente es más afectada por los cambios en la composición química que en la estructura anatómica de la madera, superando los efectos de la reducción de la higroscopicidad, debido a la degradación de los componentes químicos, al esperado incremento en la absorción de agua, debido al incremento de la permeabilidad, causada presumiblemente por la abertura de las punteaduras.

Charani *et al.* (2007) informaron después de un tratamiento hidrotérmico en madera de *Fagus orientalis*, una disminución de la absorción de agua

a 150 y 160 °C, la cual se relacionó con el efecto del tratamiento térmico en la estructura química, mientras que al incrementar la temperatura se causó algún daño en la estructura de la madera, lo que da origen el incremento de la absorción de agua. ivkovi *et al.* (2008) afirman que el tratamiento térmico a 190 y 210 °C en una atmósfera de vapor de agua de la madera de *Fraxinus* sp. y *Fagus* sp., produjo una mejora de hasta 60% en la estabilidad dimensional (ASE) y una reducción del 70% de la absorción de agua líquida y gaseosa, indicando que los mejores resultados se obtuvieron en *Fraxinus* sp., y que, con el incremento de la temperatura, se obtienen mayores efectos de estabilización.

En madera de *Fagus sylvatica* el tratamiento térmico con vapor a 120 °C y 1,1 bares de presión, produjo una mejora de la relación hinchamiento tangencial radial a periodos de tratamiento inferiores a 48 horas, en tanto que a mayores periodos de tratamiento esta se deterioró, siendo el periodo de 10 horas de tratamiento, el que causó el mayor efecto de igualdad en el hinchamiento diferencial (Schmidt, 1982). Por su parte Korkut *et al.* (2009) afirman que la madera de *Ostrya carpinifolia* tratada térmicamente, presentó una disminución progresiva, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, del hinchamiento radial de 26,1% a 120 °C y 2 horas, y de 48,7% a 180 °C por 10 horas; del hinchamiento tangencial de 19,5% a 120 °C por 2 horas y de 45,3% a 180 °C por 10 horas; y del hinchamiento longitudinal de 6,6% a 120 °C por 2 horas y de 35,1% a 180 °C por 10 horas.

Guller (2012) afirma que en madera de *Pinus nigra* tratada térmicamente a temperaturas de 190, 200, 212 y 225 °C y 60, 120 y 180 minutos, la estabilidad dimensional mejoró hasta un 66,0%, siendo principalmente dependiente de la temperatura de tratamiento. Después de un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a 170 °C, Krackler *et al.* (2011) informaron de un incremento en el volumen total de poros de 3,2% en *Fagus sylvatica* y de 23,4% en *Fraxinus excelsior*, mientras que en *Picea abies* el volumen total de poros disminuyó un 10%. Además,

el tratamiento térmico disminuyó la tasa de sorción hasta un 62% y el coeficiente de absorción de agua hasta un 76%, así también incrementó hasta un 574% el factor de resistencia al vapor de agua. Estos autores concluyeron que, la sorción y el comportamiento de difusión, no son dependientes del incremento en *Picea abies*, o la disminución en *Fagus sylvatica* y *Fraxinus excelsior*, de la densidad y de los cambios en la porción de volumen de los poros, sino que están influenciadas principalmente por la hidrofobicidad del tratamiento térmico.

Después de un tratamiento térmico empleando el proceso Thermowood en madera de *Pinus nigra* a 212 °C y *Abies bornmülleriana* a 190 °C por 2 horas, se reportó una mejora del hinchamiento y contracción en todas las direcciones, siendo en la madera de *Pinus nigra* el hinchamiento volumétrico y la contracción volumétrica reducidas un 63,9 y 51,8%, respectivamente, mientras que en la madera de *Abies bornmülleriana* las reducciones fueron de un 40,6% para el hinchamiento volumétrico y de 34,6% para la contracción volumétrica. La diferencia en los valores reportados en estas dos especies puede ser explicado por la mayor temperatura de tratamiento aplicada a la madera de *Pinus nigra* (Sahin Kol, 2010).

Popper *et al.* (2005) trataron térmicamente madera de *Pinus radiata*, *Pseudotsuga menziesii*, *Laurelia sempervirens*, *Castanea sativa* y *Quercus robur*, por 24 horas a 100, 150 y 200 °C, informando que la humedad de equilibrio y el hinchamiento, con una humedad relativa del aire variable entre 11 y 93% y una temperatura constante de 22 °C, disminuyeron, asegurando que cambios en la estructura celular, en la composición química y en la reticulación entre las moléculas de celulosa, serían las causas para esta reducción. Estos investigadores además reportaron que el hinchamiento diferencial tangencial es generalmente más sensible al tratamiento térmico que el hinchamiento radial.

2.2.2.4. Humedad de equilibrio

El principal efecto del tratamiento térmico es la disminución del contenido de humedad de equilibrio, siendo esto la base para todos los procesos de tratamiento térmico. Al igual que en la pérdida de masa, la mejora del contenido de humedad de equilibrio depende de la especie de madera, temperatura, tiempo y tipo de tratamiento (Esteves y Pereira, 2009). Niemz (2002) y Niemz y Bekhta (2002), afirman que el contenido de humedad de equilibrio disminuye significativamente por el tratamiento térmico, incrementándose la disminución con el aumento del tiempo de tratamiento.

Debido a que hay muchas variables que influyen el incremento del contenido de humedad de equilibrio, es difícil comparar la mayoría de los resultados reportados, sin embargo, el contenido de humedad de equilibrio disminuye hasta alcanzar un valor mínimo (Esteves y Pereira, 2009). Según Esteves *et al.* (2007a, b) la reducción en el contenido de humedad de equilibrio fue mejorada sólo hasta 4 a 6% de pérdida de masa, permaneciendo aproximadamente constante para mayores pérdidas de masa.

Edvardsen y Sandland (1999) afirman que, la diferencia entre el contenido de humedad de equilibrio de la madera tratada y no tratada, permanece cuando cambia la humedad del aire. Metsä Kortelainen *et al.* (2006) indican que el duramen de la madera tratada térmicamente absorbe menos agua que la albura. Wetzig *et al.* (2012a) asegura que el tratamiento térmico de la madera conduce a una progresiva reducción del contenido de humedad de equilibrio, y, consecuentemente, mejora la estabilidad dimensional de la madera tratada.

La disminución del contenido de humedad de equilibrio en la madera térmicamente tratada se debe a que menos cantidad de agua es absorbida por la pared celular, debido a los cambios químicos, especialmente la

disminución de los grupos hidroxilo (Jämsä y Viitaniemi, 2001). Es importante también la inaccesibilidad de los grupos hidroxilo para las moléculas de agua, debido al incremento de la cristalinidad de la celulosa (Wikberg y Maunu, 2004; Bhuiyan e Hirai, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006). Las reacciones de policondensación en la lignina resultan en más enlaces cruzados, que pueden contribuir a la disminución del contenido de humedad (Tjeerdsma y Militz, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006).

Por efecto del tratamiento térmico de la madera, el contenido de humedad de equilibrio se puede reducir hasta en un 50% (Bächle, 2004). En madera térmicamente modificada de picea, el contenido de humedad de equilibrio, a una humedad relativa del 95%, es aproximadamente 60% inferior que el de la madera no tratada (Niemz y Bekhta, 2002).

Por su parte, Rosen y Bodkin (1981) y Lenth y Haslett (2003) indican que, durante el tratamiento térmico con vapor presurizado, la madera puede tener un mayor contenido de humedad de equilibrio que la tratada en vapor atmosférico, lo que resulta en un más rápido acondicionamiento de la misma. Niemz y Bächle (2008) aseguran que, con el aumento de la intensidad del tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, disminuye el contenido de humedad de equilibrio y el hinchamiento de la madera, siendo estos cambios más pronunciados que los de las propiedades mecánicas. Estos investigadores encontraron una reducción del contenido de humedad de hasta aproximadamente 50%.

Después de un tratamiento térmico en autoclave en atmósfera de nitrógeno, a 10 bares de presión y 175 °C por 2 horas, Feist y Sell (1987) informaron de una reducción del contenido de humedad de equilibrio en madera de *Picea abies* de 30% (a 30 y 65% de humedad relativa) y de 28 y 18% (a 100% de humedad relativa), y de *Fagus sylvatica* a 185 °C por 3 horas de 45 y 59% (a 30 y 65% de humedad relativa) y de 42 y 53% (a 100% de humedad relativa). Coincidentemente, Ding *et al.* (2011a) reportaron en madera de *Pinus sylvestris* var. *mongolica* tratada térmica-

mente a 205 °C por 1,5 horas, una reducción del contenido de humedad de equilibrio de 9,4 a 7,2% al tratarse con vapor atmosférico, y a 6,1% al tratarse con vapor a una presión de 0,35 MPa, concluyendo que, la madera tratada en vapor presurizado, es más hidrofóbica por la mayor reducción de los grupos hidroxilo hidrofílicos localizados en los polisacáridos amorfos de la madera.

Sin embargo, de acuerdo a Schmidt (1982) el tratamiento térmico con vapor de la madera de *Fagus sylvatica*, a 120 °C y 1,1 bares de presión, produjo un incremento del contenido de humedad, mientras que a condiciones de humedad atmosférica de 40, 65 y 85%, se produjo una disminución del contenido de humedad de equilibrio.

En madera de *Fagus sylvatica*, *Populus* y *Fraxinus excelsior*, se informó de una progresiva reducción del contenido de humedad de equilibrio, lo que mejoró la estabilidad dimensional, después de un tratamiento térmico por deshidratación al vacío en una prensa, a temperaturas mayores y menores a 200 °C (Wetzig *et al.*, 2012a). Sin embargo, Mburu *et al.* (2007) informaron que el contenido de humedad de la madera de *Grevillea robusta*, tratada a 250 °C, incrementó de 97 a 111% a 0,5 horas y a 104% a 1 hora, y luego disminuyó a 88% a 5 horas, 78% a 7 horas y 49% a 15 horas. Según Karlsson *et al.* (2012a) el contenido de humedad de partículas de madera procedentes de madera tratada térmicamente, fue más bajo a una temperatura de tratamiento de 130 °C (3,8%) que a 110 °C (5,3%).

Por su parte Živkovi *et al.* (2008) afirman que el tratamiento térmico a 190 y 210 °C en una atmósfera de vapor de agua de la madera de *Fraxinus* sp. y *Fagus* sp., produjo una reducción de hasta 15% del punto de saturación de la fibra, y un contenido de humedad de equilibrio de 3,5 a 5% menor en condiciones normales, indicando que los mejores resultados se obtuvieron en el *Fraxinus* sp., incrementándose estas mejoras con el incremento de la temperatura.

2.2.2.5. Humectabilidad

Cuanto mayor sea la temperatura y el tiempo de exposición en un tratamiento térmico, menor será la cantidad de agua que se absorbe por parte de la madera (Poblete, 1983; Kartal *et al.*, 2007). La humectabilidad de la madera térmicamente modificada disminuye con tratamientos entre 130 y 210 °C, con un máximo a aproximadamente 190 °C (Esteves y Pereira, 2009). Por su parte Hakkou *et al.* (2005) afirman que no se requiere de temperaturas más altas que 130 a 160 °C para modificar la propiedad hidrofílica de la madera, indicando además que, las reacciones de degradación y la formación de extraíbles, no son las razones de las propiedades hidrofóbicas de la madera, sino que el cambio en la humectabilidad podría deberse al arreglo conformacional de los biopolímeros de la madera, resultante de la pérdida de agua residual o, más probablemente, de la plastificación de la lignina. Por su parte, Roffael y Kraft (2012) indican que la modificación térmica de la madera conduce a una notable disminución de la capacidad de retención de agua.

El pre vaporizado de la madera de *Abies alba* a 160 °C incrementa la permeabilidad, que puede relacionarse con la modificación de la estructura porosa y la total hidrólisis del torus de las punteaduras areoladas. La manera en que el vaporizado o tratamiento térmico puede afectar la permeabilidad de la madera, depende de las condiciones del tratamiento y de la estructura porosa de la madera. Este incremento en la permeabilidad, debido a modificación de la estructura porosa de la madera, facilita la transferencia de fluidos.

Además de la modificación de la estructura porosa, los materiales extraíbles también tienen un rol en el aumento de la permeabilidad, ya que antes del vaporizado los extraíbles son como capas continuas y, después del vaporizado, estas capas se fracturan y son discontinuas, así la capacidad de las paredes celulares aumenta con el movimiento del fluido (Dashti *et al.*, 2012). Sin embargo, Rousset *et al.* (2004) informaron que

el tratamiento térmico en madera de *Populus robusta* reduce la difusividad de masa, pero no cambia significativamente la permeabilidad de la madera.

El tratamiento térmico en madera de *Araucaria angustifolia* entre 120 y 200 °C, con incrementos de 5 °C por 8 horas, disminuyó significativamente la hidrofiliidad superficial, incluso sin un considerable efecto de la pérdida de masa, la cual fue constante con el incremento de la temperatura, estabilizándose los ángulos de contacto entre la gota de agua y la superficie de la madera, a temperaturas mayores a 150 °C (Oliveira *et al.*, 2010). Follrich *et al.* (2006) trataron térmicamente madera de *Picea abies* a 200 °C por 5, 30 y 60 minutos, informando de una disminución de la hidrofiliidad, medida por un incremento del ángulo de contacto entre una gota de agua destilada y la superficie de la madera no modificada, de 50 a 90° en la madera térmicamente modificada.

Del mismo modo, el estudio de las características de humectación dinámica realizado por Kocaefe *et al.* (2008b) en madera de *Fraxinus americana* y *Acer rubrum* térmicamente modificada, concluyó que el ángulo de contacto incrementó significativamente y, los ángulos de contacto de avance de una gota de agua, fueron mayores para la madera térmicamente tratada que para la madera no tratada.

Mburu *et al.* (2007) reportaron que el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno de madera de *Grevillea robusta* a 250 °C, disminuye la humectabilidad con agua, lo cual se determinó por el incremento del ángulo de contacto de 31 a 113° a 0,5 horas, 116° a 1 hora, 113° a 5 horas, 118° a 7 horas y 111° a 15 horas.

Hemingway (1969) informó que en tiras de madera de *Betula lutea* sometidas a temperaturas de 105, 160 y 220 °C en presencia de aire, se registró una marcada reducción de la humectabilidad superficial, la cual se relacionó a los constituyentes solubles en acetona de la madera, así

como a la considerable oxidación de los ácidos grasos insaturados y los esterres.

En partículas de *Laureliopsis philippiana* higrotérmicamente tratadas en un autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, Crespo *et al.* (2013) informaron de una disminución de la humectabilidad con el adhesivo ureaformaldehído, lo cual se constató por la estabilización, luego de 30 segundos, de los ángulos de contacto entre la superficie de la partícula y la gota de adhesivo, indicando que la disminución de la humectabilidad puede afectar la distribución del adhesivo en la producción de tableros y afectar el pintado de los mismos.

Del mismo modo, Roffael y Kraft (2012) informaron que después de un tratamiento térmico el valor de retención de agua, después de 72 horas en agua, se redujo en astillas de *Fagus sylvatica* de 55,5 a 40,5%, de *Fraxinus excelsior* de 75,2 a 60,6% y de *Picea abies* de 49,3 a 34,5%. En el mismo estudio se determinó una disminución del valor de retención de agua en astillas de *Fagus sylvatica* después de 24 horas en agua de 55,1 a 40,1%, y de 144 horas de 55,8 a 40,8%.

El secado excesivo de pulpa húmeda a 105 °C por 24 horas produjo una sustancial reducción del valor de retención de agua, aunque las fibras aun presentaron paredes celulares expandidas, mostrando una estructura laminar irregular, por lo que se asume que los grupos OH dentro de las fibrillas fueron parcialmente inactivados, por lo que la resistencia de la pared interior es adversamente afectada y la capacidad de retención de agua de la pared de la fibra extremadamente reducida (Jayme y Fengel, 1963).

Crespo *et al.* (2020) después de someter fibras de madera de *Laureliopsis philippiana* a un tratamiento higrotérmico en un autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, reportaron un valor promedio de aproximadamente 15,9% en la disminución de la capacidad de

retención de agua de las fibras térmicamente modificadas frente a las fibras no tratadas, lo cual implica que menos agua es absorbida y retenida, afirmando que desde un punto de vista práctico, esto puede afectar la distribución del adhesivo en la fabricación de tableros de fibras, así como también un efecto negativo en la pintabilidad de los mismos.

La propiedad de la superficie de la madera de absorber agua u otros líquidos tiene un efecto en su pintabilidad y capacidad de encolado (Petric *et al.*, 2007; Metsä-Kortelainen y Viitanen, 2012). La energía superficial libre disminuye ligeramente en la madera tratada térmicamente, lo cual se debe a la ligera modificación del componente Lifshitz-van der Waals y a la fuerte reducción sobre el componente base ácido después del tratamiento térmico (Gerardin *et al.*, 2007). En tanto que Vernois (2000) expresa que tratamientos térmicos sobre 200 °C, producen que la superficie de la madera se vuelva hidrofóbica, siendo la absorción de colas y barnices más lenta que en la madera no tratada, asegurando que la energía superficial de la madera es drásticamente afectada por la temperatura y, por lo tanto, los acabados normales no pueden ser usados con madera térmicamente tratada. Sin embargo, hay barnices y colas que pueden ser adaptados a este tipo de madera (Esteves y Pereira, 2009). Petric *et al.* (2007) investigaron la humectabilidad en madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente en aceite, con algún sistema comercial de transmisión acuosa, y concluyeron que, aunque el carácter hidrofóbico incrementó, los revestimientos exteriores acuosos exhibieron mejor humectación sobre la madera modificada.

En láminas de madera de *Picea abies* tratadas térmicamente a 180 y 220 °C por 3 horas, la humectabilidad con agua de la superficie de la madera disminuyó, lo que puede dificultar la adecuada humectación de la superficie por adhesivos transmitidos con agua. Sin embargo, la humectabilidad con el adhesivo fenolformaldehído no es afectada por el tratamiento térmico, ya que el ángulo de contacto del fenolformaldehído disminuyó con la severidad del tratamiento térmico. Además, se reportó

una ligera penetración efectiva del adhesivo fenolformaldehído con el incremento de la pérdida de masa de la madera térmicamente modificada (de 20,9 μm a 26,6 μm) (Kariz y Sernek, 2010).

La necesidad de una atención especial en el proceso de encolado de la madera tratada no es unánime. Pincelli *et al.* (2002) estudiaron la influencia del tratamiento térmico entre 120 y 180 °C en el proceso de encolado, usando tres colas comunes (fenol-resorcinol-formaldehído, acetato polivinilo modificado y ureaformaldehído) y no encontraron diferencias significativas entre la madera tratada y no tratada, con la excepción del esfuerzo de cizalle. La madera no falló en la línea de encolado, lo cual indica que esas colas pueden ser usadas en madera tratada.

En madera de *Pinus banksiana*, *Populus tremuloides* y *Betula papyrifera* térmicamente modificadas, la exposición al clima incrementa la humectabilidad por el agua. Los cambios en la humectabilidad durante la exposición al clima artificial difieren de acuerdo con el procedimiento de tratamiento térmico y la especie de madera, y son probablemente, debido a la combinación de cambios estructurales y químicos de las superficies. Se forman grietas debido a la degradación que tiene lugar durante la exposición al clima, y como resultado el agua tiene una entrada más fácil en la pared celular, lo cual consecuentemente incrementa la humectabilidad. La proporción OH/CH_2 de la madera térmicamente modificada es inversamente proporcional al ángulo de contacto, independientemente del tipo de especie de madera. La presencia de una capa rica en celulosa en la superficie de la madera, y el incremento de la cantidad de celulosa amorfa transformada de la celulosa cristalizada, debido a la exposición al clima, resulta en un incremento de los hidroxilos, aumentando la humectabilidad de la madera térmicamente modificada (Huang *et al.*, 2012).

2.2.3. Efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de la madera

El principal inconveniente de los tratamientos térmicos es la disminución de las propiedades mecánicas de la madera (Santos, 2000; Unsal y Ayırmis, 2005; Yildiz *et al.*, 2006; Mburu *et al.*, 2008; Korkut y Budakçı, 2009; Kocaefe *et al.*, 2010; Yapıcı *et al.*, 2010) tales como la resistencia al impacto, módulo de elasticidad (MOE), resistencia a la flexión (MOR), resistencia a la compresión, resistencia al corte y resistencia a la abrasión (Davis y Thompson, 1964; Stamm, 1964; Teichgräber, 1966; Rusche, 1973a; Bariska, 1983; Giebel, 1983).

El efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de resistencia de la madera es complejo, y algunos efectos pueden ser más o menos severos como resultado de factores adicionales, tales como periodo de exposición, temperatura, medio de calentamiento, contenido de humedad de la madera y presión (Fengel y Wegener, 1989). Las propiedades mecánicas se diferencian debido al tipo de proceso (Niemz y Wetzig, 2011). Dependiendo del tipo de tratamiento térmico, las propiedades de resistencia se reducen significativamente (Bächle, 2004). Con el aumento de la intensidad de tratamiento disminuye la resistencia a la flexión, mientras que el módulo de elasticidad en flexión estática varía sólo ligeramente, mientras que a una baja intensidad de tratamiento, incrementa ligeramente (Niemz y Wetzig, 2011).

Debido al gran número de parámetros que afectan la degradación, y a que los efectos son diferentes para cada especie, es difícil determinar un mecanismo definitivo que explique los cambios que ocurren en las propiedades mecánicas durante el tratamiento. En los tratamientos térmicos de la madera, hay una competencia entre dos reacciones: la degradación, la cual rompe las ligaduras químicas, y la reticulación, la cual crea nuevas ligaduras principalmente en la lignina, las cuales tienen un impacto significativo en las propiedades mecánicas (Kocaefe *et al.*, 2007).

Los tratamientos térmicos de la madera producen un aumento de la resistencia a la compresión y, posiblemente, de la fragilización, pérdida de la resistencia a la tracción, reducción de la fuerza dinámica, y una posible reducción de la resistencia a la flexión (Wienhaus, 2005). De acuerdo a Feist y Sell (1987) el tratamiento térmico de la madera a temperaturas de 100 a 200 °C produce una pérdida significativa de la dureza y de las propiedades de resistencia.

Las propiedades de resistencia de la madera están estrechamente ligadas a su composición química (Stamm, 1964; Winandy y Rowell, 2005), por lo que cualquier método de modificación química o térmica que afecte los componentes individuales de la madera y su interacción, afecta sus propiedades mecánicas (Rowell, 1995). Winandy y Rowell (2005) afirman que los principales componentes poliméricos de la pared celular (celulosa, hemicelulosa y lignina) contribuyen en diferentes grados a la resistencia de la madera, debido a que las propiedades mecánicas relacionadas a tensiones y presiones internas, son simplemente funciones de las resistencia de los enlaces químicos a nivel molecular (enlaces intra poliméricos covalentes y de hidrógeno), a nivel microscópico (enlaces covalentes y de hidrógeno inter poliméricos, y enlaces de la capa de la pared celular), y a nivel macroscópico (enlazamientos fibra a fibra con la lámina, media actuando como adhesivo).

Hay una directa relación entre la temperatura y la pérdida de resistencia, así como entre el tiempo de tratamiento y las propiedades de resistencia de la madera (Poblete *et al.*, 2005). Principalmente la degradación o cambios de las hemicelulosas tiene mayor impacto sobre la pérdida de la resistencia (Hillis, 1984; Feist y Sell, 1987; Wikberg y Maunu, 2004, Paul y Ohlmeyer, 2010) puesto que además de ser el principal recurso de sorción de agua, las poliosas también contribuyen a la visco elasticidad de la madera, la cual provee resistencia dinámica (Paul y Ohlmeyer, 2010). Wikberg y Maunu (2004) puntualizan que la degradación de la celulosa menos ordenada, y no el incremento de la cristalinidad de la ce-

lulosa, influyen en la pérdida de la resistencia. Vernois (2001) afirma que especies de alta densidad (mayormente latifoliadas) son más difíciles de procesar que maderas de baja densidad, debido a que el tratamiento térmico tiende a inducir agrietamientos, disminuyendo drásticamente las propiedades mecánicas.

Sweet y Winandy (1999) afirman que las fibras de madera pueden ser consideradas como un material compuesto, y una sola microfibrilla o un grupo de microfibrillas, no pueden explicar por completo la resistencia de una fibra de madera entera, indicando que los enlaces químico-mecánicos entre las microfibrillas de celulosa y la matriz lignina-hemicelulosa, permite compartir la carga entre las microfibrillas, por lo que las tensiones internas pueden ser distribuidas a través de la pared celular y en toda la fibra entera, si las microfibrillas de celulosa y la lignina-hemicelulosa actúan como un continuo. Según Cziple y Velez (2008) las hemicelulosas están estrechamente asociadas a las microfibrillas de celulosa, y al adherirse a la superficie de las microfibrillas, evitan el contacto directo entre las microfibrillas, pudiendo ligarse en una red cohesiva por vinculaciones físicas a nivel molecular, lo cual puede también contribuir a la distribución de las tensiones internas.

El agua ligada afecta fuertemente las propiedades de resistencia de la madera (Boonstra *et al.*, 2007a). Mayores cantidades de agua ligada interfieren y reducen los enlaces de hidrógeno entre los polímeros orgánicos de la pared celular, por consiguiente, disminuye las propiedades de resistencia de la madera, debido a que la resistencia está relacionada a los enlaces covalentes, pero también a los enlaces de hidrógeno intrapoliméricos (Fengel y Wegener, 1989; Winandy y Rowell, 2005). El tratamiento térmico, por lo tanto, tiene una contribución positiva para las propiedades de resistencia, debido a que la madera térmicamente tratada es menos hidrofóbica y la cantidad máxima de agua ligada es reducida (Boonstra *et al.*, 2007a).

Las propiedades de resistencia y rigidez son mayormente reducidas por el tratamiento (Homan y Jorissen, 2004; Kocaefe *et al.*, 2007). Los valores de resistencia y rigidez usados en la práctica son válidos para temperaturas por debajo de 60 °C, y debido a que la temperatura dentro de la madera aumenta durante el tratamiento térmico hasta a veces sobre 200 °C, dependiendo del tipo de modificación, estos valores no pueden ser usados. Incluso las relaciones entre las propiedades cambian, por lo que, consecuentemente, los valores de resistencia y rigidez deben ser determinados para cada especie de madera, así como para cada tratamiento. Debido a que esta actividad no se lleva a cabo aún, la madera modificada no puede ser usada estructuralmente (Homan y Jorissen, 2004). En la figura 42 se presenta la relación entre la durabilidad y resistencia a la flexión de la madera tratada térmicamente.

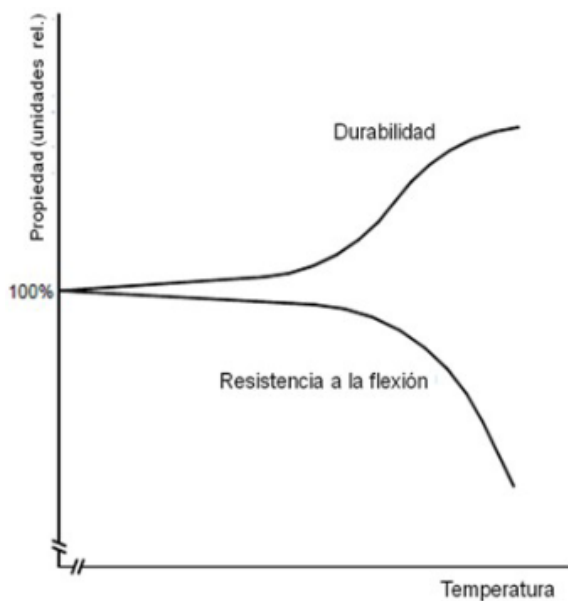


Figura 42. Interdependencia de la durabilidad y resistencia a la flexión con los tratamientos térmicos (Modificado de Homan y Jorissen, 2004).

Gosselink *et al.* (2004) indican que, la reducción de las propiedades mecánicas en la madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente en un horno mufla, a 275 °C por 15 minutos, se debe al fuerte incremento en la cantidad y tamaño de los poros por la contracción de las fibras, lo que reduce la superficie de contacto fibra-fibra. Por su parte, Boonstra *et al.* (2007a) expresan que los efectos de defectos naturales tales como nudos, bolsas de resina, pendiente anormal de la fibra y madera de reacción, sobre las propiedades de resistencia, parecen ser afectadas por el tratamiento térmico.

Feist y Sell (1987) afirman que, el tratamiento térmico de la madera en un autoclave bajo presión incrementa la fragilidad, reduciendo las propiedades de resistencia a través de la fibra. Sin embargo, Ding *et al.* (2011b) atribuyen las bajas resistencias de la madera tratada en vapor presurizado a la mayor degradación de sus componentes químicos, siendo limitada la degradación de los componentes de la pared celular a una temperatura de tratamiento de alrededor de 200 °C, indicando que la más baja higroscopicidad y mayor cristalinidad de la madera tratada en vapor presurizado, juega un rol positivo en su desempeño mecánico, afirmando que, la combinación de esos factores, dan como resultado que las propiedades mecánicas de la madera tratada en vapor presurizado sean estadísticamente iguales a las de la madera tratada en vapor sin presión.

Mantener la reducción de la resistencia y el incremento de la fragilidad bajo control son dos de los mayores retos de los tratamientos térmicos. Algunos procesos están fuera de la fase de ampliación y entraron en la etapa de la producción comercial para uso no estructural. Se necesita investigación adicional antes que el uso estructural sea posible (Homan y Jorissen, 2004). Boonstra *et al.* (2007a) afirman que una reducción de las propiedades mecánicas puede limitar el rango de posibles aplicaciones para tecnologías de tratamiento térmico para madera y productos de madera, por lo tanto, es importante que un proceso bien balanceado

sea aplicado para mejorar la durabilidad biológica y/o la estabilidad dimensional, sin o con sólo poca pérdida de las propiedades mecánicas.

2.2.3.1. Resistencia a la flexión estática (módulo de elasticidad y módulo de ruptura)

Una de las principales limitaciones de la madera térmicamente modificada es la disminución de la resistencia mecánica, por lo que este material es inadecuado para la mayoría de las aplicaciones estructurales (Esteves y Pereira, 2009). En los ensayos de flexión, las probetas son cargadas con una fuerza incremental durante varios minutos hasta que la falla se produce. Las tensiones internas que se producen en la probeta durante la flexión son una combinación de tensiones compresivas en la parte superior, fuerzas de tracción en la parte inferior, y tensiones de corte en la parte media. Después del tratamiento térmico de *Pinus sylvestris*, la disminución de la resistencia a la tracción y, probablemente de la resistencia al corte, fueron bastante mayores, mientras que la resistencia a la flexión sólo mostró una ligera reducción, por lo que, la influencia de los tipos de tensiones primarias individuales sobre la resistencia a la flexión parece ser limitada, mientras que el módulo de elasticidad incrementa en la madera tratada térmicamente (Boonstra *et al.*, 2007a).

Dos de las propiedades mayormente afectadas son la resistencia a la flexión estática (MOR) (Borrega y Kärenlampi, 2008a; Kocaefe *et al.*, 2008c; Mburu *et al.*, 2008; Esteves y Pereira, 2009) y las pruebas dinámicas (flexión en impacto) (Boonstra *et al.*, 2007a; Esteves y Pereira, 2009; Niemz y Wetzig, 2011), dependiendo la reducción de la especie de madera y las condiciones del proceso. De acuerdo a Kubojima *et al.* (2000a) los efectos del tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas son similares para la madera húmeda y seca. El módulo de elasticidad parece incrementar en tratamientos suaves y disminuye en tratamientos más severos (Esteves y Pereira, 2009). Elevar la temperatura efectiva de tratamiento y/o incrementar el tiempo de tratamiento durante la etapa de

la hidrotermólisis, resulta en una mayor disminución de la resistencia a la flexión (Boonstra *et al.*, 2007c). Condiciones de procesamiento más severas durante la hidrotermólisis resulta en una mayor degradación de las hemicelulosas (Boonstra y Tjeerdsma, 2006).

El mayor factor influenciando la pérdida de la resistencia mecánica en la madera tratada térmicamente es la degradación de las hemicelulosas, afectando especialmente la resistencia a la flexión (LeVan *et al.*, 1990; Winandy, 1995; Boonstra *et al.*, 2007a) y a la tracción, pudiendo tener también un rol importante la cristalización de la celulosa amorfa (Boonstra *et al.*, 2007a). Debido a que las hemicelulosas son el componente más termo-químico sensible de la madera (Kollmann y Fengel, 1965), cambios en su contenido y estructura, son los responsables primarios de la pérdida inicial de la resistencia a la flexión (Sweet y Winandy, 1999; Winandy y Lebow, 2001). Sin embargo, la pérdida inicial de la resistencia causada por la reducción del grado de polimerización de las hemicelulosas, significa una degradación de la cadena principal, por lo que las hemicelulosas deben contribuir directamente a la resistencia de las fibras de madera, más de lo que previamente se asumió. Es, por lo tanto, hipotético si un polímero de tal corto grado de polimerización y situado alrededor de las microfibrillas de celulosa amorfa, puede contribuir en esta forma a la resistencia de las fibras de madera (Boonstra *et al.*, 2007a).

La degradación de las hemicelulosas y la ruptura de sus cadenas laterales dentro de la matriz lignina-hemicelulosas, afectan la capacidad de compartir la carga de esta matriz y, por lo tanto, puede ser responsable de la pérdida de resistencia (LeVan *et al.*, 1990; Boonstra *et al.*, 2007a), mientras que un incremento de la cantidad de celulosa cristalina puede contribuir al incremento del MOE. El aumento de la reticulación de la red de lignina probablemente también afecta el MOE, debido a que se espera que un incremento de la reticulación mejore la estructura rígida alrededor de las microfibrillas/fibrillas de celulosa, y las características de resistencia de la lámina media (Boonstra *et al.*, 2007a). Parece que la

celulosa y la lignina no son afectadas hasta que la pérdida de resistencia excede 30-40% (Sweet y Winandy, 1999; Winandy y Lebow, 2001). Además, la madera tratada térmicamente es menos higroscópica, conteniendo menos agua ligada en la pared celular, lo cual afecta el MOE, haciendo a la madera menos flexible (Boonstra *et al.*, 2007c). Winandy y Lebow (2001) y Esteves *et al.* (2008a) afirman que existe una estrecha relación entre el contenido de hemicelulosas y la resistencia a la flexión.

La viscosidad y plasticidad, y no la elasticidad, son los factores principales que contribuyen a la reducción del trabajo necesario para la ruptura (Kubojima *et al.*, 2000b). Otro fenómeno que puede afectar las propiedades de resistencia de la madera después del tratamiento térmico son las propiedades termoplásticas de la madera (Goring, 1963; Hillis y Rozsa, 1985). Sobre una cierta temperatura, 127-235 °C para las hemicelulosas, 167-217 °C para la lignina, y 231-253 °C para la celulosa, las propiedades físicas cambian a un estado elástico o plástico (Hillis y Rozsa, 1978). La amplitud del rango de la temperatura es, en parte, debida a diferencias en la composición química y no a la proporción de humedad, y a la existencia de grupos flexibles que reducen el empaquetamiento de las fibras del polímero (Salmen, 1982).

El ablandamiento térmico de la madera, en conjunto, se produce a temperaturas superiores a 200 °C, aunque el vaporizado disminuye el punto de ablandamiento a 180 °C, debido a que el agua actúa como un plastificante. El comportamiento térmico de la lignina y las hemicelulosas parece estar restringido por interacciones, debido a enlaces secundarios intramoleculares con la celulosa (Hillis y Rozsa, 1978).

La degradación de las hemicelulosas durante la etapa de la hidrotermólisis afecta esos enlaces secundarios, lo cual posibilita la plastificación de las hemicelulosas remanentes y la lignina. En la fase de enfriamiento, esos componentes se vuelven rígidos de nuevo, y la estructura molecular del polímero puede ser cambiada (Boonstra y Blomberg, 2007). Esto

probablemente afecta la interacción entre los principales componentes de la madera, afectando las propiedades de resistencia (Boonstra *et al.*, 2007a).

El módulo de Young, la resistencia a la flexión y la flexión de impacto, incrementan al comienzo del tratamiento y luego disminuyen, siendo más notorio para tratamientos en aire que en nitrógeno. El trabajo necesario para la ruptura disminuye constantemente con el tiempo de tratamiento, más en tratamientos en nitrógeno que en aire (Kubojima *et al.* 2000b). El tratamiento de la madera en una atmósfera en vapor de agua saturado, produce una mayor disminución del MOR, mientras que, en una atmósfera sin vapor de agua, se produce un mayor aumento del MOE, influenciando también la temperatura y tiempo de tratamiento (Mouras *et al.*, 2002).

El módulo de Young incrementa con el incremento de la cristalinidad de la celulosa y con la disminución de la humedad de la madera, prevaleciendo al principio del tratamiento térmico, pero con la degradación térmica posterior este disminuye (Kubojima *et al.*, 1998). Por su parte, Boonstra *et al.* (2007a) afirman que, en la madera térmicamente tratada, el bajo contenido de humedad de equilibrio puede afectar positivamente las propiedades de resistencia, pero este efecto es sustituido por la degradación de los compuestos químicos, ya que la degradación de las hemicelulosas en productos volátiles y la evaporación de los extraíbles, disminuyen la densidad de la madera tratada térmicamente. De acuerdo con Borrega y Kärenlampi (2008a) y Poncsák *et al.* (2006), una mayor disminución del MOR se registra con el incremento de la pérdida de masa.

La madera tratada térmicamente presenta fallas abruptas durante el ensayo de flexión, siendo más graduales en la madera no tratada (Boonstra *et al.*, 2007a). Con el aumento de temperatura por encima de 150 °C, se produce una pérdida significativa de la resistencia, debido a la fragilización del material, lo cual para propósitos estructurales es una reducción

muy notable de la calidad (Niemz, 2002; Niemz y Bekhta, 2002). La fragilidad de la madera térmicamente modificada provoca que el alargamiento del patrón de rotura en los ensayos de flexión disminuya (Niemz y Bächle, 2008; Niemz y Wetzig, 2011). Además, la energía consumida hasta la fractura total es menor en la madera tratada que en la madera no tratada, por lo que las fuerzas externas que la madera tratada térmicamente puede soportar después de la falla, son mucho menores que para la madera no tratada. Paredes celulares rotas perpendiculares a la fibra parecen ser la causa para este fenómeno, aunque los cambios en los principales componentes de la madera pueden también estar involucrados, especialmente la degradación de los carbohidratos y/o la cristalización de la celulosa amorfa, haciendo a la madera más frágil (Boonstra *et al.*, 2007a).

La relativa mayor disminución de la resistencia a la flexión del *Pinus radiata* después del tratamiento térmico puede estar relacionada a la aparición de una relativa mayor cantidad de madera juvenil (Hillis y Rozsa, 1985), debido a que la composición química de la madera juvenil difiere de la madera madura, con un mayor contenido de hemicelulosas y lignina (Hillis 1984).

La composición de las hemicelulosas también cambia de la médula hacia la corteza, sobre los primeros 20 anillos de crecimiento, disminuyendo el contenido de galactosa, xilosa y arabinosa, e incrementándose el contenido de manosa. Un mayor contenido de hemicelulosas y/o una diferente composición de las hemicelulosas, afectan los mecanismos de reacción química durante el tratamiento térmico y subsecuentemente las propiedades de resistencia pueden ser afectadas. Diferencias en las características anatómicas y ultraestructurales, entre la madera juvenil y madura, pueden también resultar en diferentes propiedades de resistencia después del tratamiento térmico (Boonstra *et al.*, 2007a). El mayor ángulo microfibrilar de la madera juvenil resulta en una mayor contracción longitudinal y una menor contracción transversal, pudiendo causar esfuerzos internos en la madera, afectando las propiedades de

resistencia, especialmente si se aplica una etapa de curado, en donde las probetas que se obtienen están casi completamente secas (contracción máxima) (Hillis, 1984).

En madera de *Fraxinus excelsior*, la aplicación de temperaturas inferiores a 200 °C causa un incremento en la resistencia a la flexión, mientras que mayores temperaturas, disminuye (Wetzig *et al.*, 2012a). El tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmósfera de nitrógeno y presión, disminuye el MOE en madera de arce y haya, mientras que aumenta para la madera de fresno. El MOR aumenta significativamente con el aumento de la intensidad de tratamiento (Niemz y Bächle, 2008).

El tratamiento térmico de *Thuja plicata* a 220 °C en una atmósfera seca, produjo una disminución, con el aumento del tiempo de tratamiento, del MOR de 2,3% a 1 hora y de 34,4% a 2 horas (Awoyemi y Jones, 2011). En madera de *Pinus pinaster* tratada térmicamente a 180 y 210 °C con vapor y al aire, el MOE incrementó ligeramente hasta una pérdida de masa de 4%, disminuyendo para mayores pérdidas de masa, siendo mayor la disminución del MOE para el tratamiento en aire (Esteves *et al.*, 2007b).

Reafirmando lo anterior, Ates *et al.* (2010) trataron térmicamente madera de *Castanea sativa* a 130, 180 y 230 °C, por 2 y 8 horas, bajo presión atmosférica y presencia de aire, e informaron de una disminución en la compresión paralela a la fibra, del módulo de elasticidad en flexión y de la resistencia a la flexión, indicando que, a 130 °C por 2 horas de tratamiento, se obtuvieron propiedades mecánicas aceptables. Estos autores indican que la disminución en las propiedades de resistencia puede ser explicada por la tasa de degradación térmica, y pérdida de sustancia después del tratamiento térmico.

El tratamiento térmico de *Grevillea robusta* en una atmósfera de nitrógeno a temperaturas entre 220 y 250 °C, produjo una reducción del MOE y MOR con el incremento de la pérdida de peso, a pérdidas de peso

menores a 16% el MOE se redujo insignificadamente, mientras que la reducción del MOR fue más significativa, en tanto que a 16% o más de pérdida de peso, hubo una significativa reducción del MOE, informándose que la temperatura de tratamiento térmico no es el único factor contribuyendo a la reducción del MOR, sino que el factor más importante influenciando las propiedades mecánicas es la pérdida de peso, ya que la madera tratada a 220 °C, con una pérdida de peso de 16%, mostró valores de MOR similares a aquella tratada a 240 °C, con la misma pérdida de peso (Mburu *et al.*, 2008).

Todorovic *et al.* (2012) en madera de *Fagus* sp. tratada higrotérmicamente por 4 horas, determinaron un ligero aumento del MOR a 170 °C, y una drástica disminución a temperaturas de tratamiento de 190 y 210 °C. Sin embargo, el MOE incremento ligeramente a 170 y 190 °C, mientras que a 210 °C disminuyó. Gosselink *et al.* (2004) informaron que en madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente en un horno mufla a 275 °C por 15 minutos, la resistencia a la flexión, a 50% de humedad relativa, es mucho más baja que la madera no tratada, mientras que a 90%, la resistencia a la flexión de la madera tratada es comparable a la de la madera no tratada, así, la madera tratada puede ser especialmente conveniente para aplicaciones exteriores, donde las propiedades mecánicas son menos críticas.

Boonstra *et al.* (2007a) afirman que el tratamiento hidrotérmico de la madera de *Picea abies* en un reactor a 165 °C bajo una presión de 8 a 10 bares por 30 minutos, seguido de un secado a 50-60 °C, y un posterior tratamiento térmico en un horno en una atmósfera seca usando vapor súper calentado o gas nitrógeno para excluir el oxígeno y sin presión, a 180 °C por 6 horas, produjo en la madera de *Pinus sylvestris* una disminución de la resistencia a la flexión de 88,7 a 85,9 N/mm², mientras que el módulo de elasticidad aumentó de 9660 a 10660 N/mm², y en la madera de *Picea abies* una disminución de la resistencia a la flexión de 57,2 a 39,3 N/mm², y un aumento del módulo de elasticidad de 10669 a 11225 N/mm², se reportó, además, algo de fragilidad y fallas abruptas

a un desplazamiento de 10 a 24 mm, mientras que la madera no tratada mostró una disminución más gradual, fallando a un desplazamiento de 24 a 40 mm, y fue más resistente.

Kocaefe *et al.* (2008c) informaron de una reducción del MOR luego de un tratamiento térmico, usando el proceso Bois Perdure a 210 °C por 40 minutos, en madera de *Pinus banksiana*, de 70,6 a 58,0 MPa, mientras que el MOE incrementó, de 7610 a 9520 MPa, en tanto que, en la madera de *Populus tremuloides* tratada a 200 °C por 40 minutos, el MOR disminuyó de 72,9 a 71,3 MPa, y el MOE aumentó de 9640 a 11200 MPa.

Según Korkut *et al.* (2008a) luego de un tratamiento térmico a 120, 150 y 180 °C por 2, 6 y 10 horas, la madera de *Pinus sylvestris* presentó una disminución, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, de la resistencia a la flexión de 0,8% a 120 °C por 2 horas, y de 32,7% a 180 °C por 10 horas, mientras que el módulo de elasticidad disminuyó 7,4% a 120 °C por 2 horas y 32,1% a 180 °C por 10 horas. Coincidiendo con lo anterior, Korkut *et al.* (2008b) en un estudio similar en madera de *Acer trautvetteri* reportaron una disminución de la resistencia a la flexión de 2,1% a 120 °C por 2 horas, y de 31,8% a 180 °C por 2 horas, en tanto que el módulo de elasticidad disminuyó 0,7% a 120 °C por 2 horas, y 28,3% a 180 °C por 10 horas.

Del mismo modo, Korkut *et al.* (2009) luego de tratar térmicamente la madera de *Ostrya carpinifolia* afirman que se produce una disminución de la resistencia a la flexión de 2,1% a 120 °C por 2 horas y de 45,5% a 180 °C por 10 horas, en tanto que el módulo de elasticidad disminuyó 4,0% a 120 °C por 2 horas y 42,5% a 180 °C por 10 horas. Sahin Kol (2010) en madera de *Pinus nigra* tratada térmicamente por el método Thermowood a 212 °C por 2 horas, reportó una reducción del MOE de 13,1% y del MOR de 59,5%, mientras que en madera de *Abies bornmülleriana*, tratada a 190 °C por 2 horas, el MOR se redujo 10,5% y el MOE 9,5%. Del mismo modo, Gunduz *et al.* (2009) en madera de *Pyrus elaeagnifolia* luego de un

tratamiento térmico, aseguran que el MOR disminuyó con el incremento de la temperatura y el tiempo de tratamiento, mientras que el MOE aumentó ligeramente a temperaturas de tratamiento de 160 °C por 2 y 4 horas, y luego disminuyó a temperaturas de 160 °C, por 6 horas, y 180 °C, por 2, 4 y 8 horas.

Sin embargo, Awoyemi *et al.* (2009) reportaron un aumento del MOR en madera de *Pinus sylvestris* a una temperatura de tratamiento térmico de 160 °C por 2 horas, de 63,9 a 68,2 MPa, y en madera sometida a un pretratamiento en agua hirviendo a 100 °C por 20 minutos, antes del tratamiento térmico a 160 °C por 2 horas, de 62,9 a 67,2 MPa. Por su parte Shi *et al.* (2007a) también reportaron un ligero aumento del MOR en madera de *Betula* spp. después de un tratamiento térmico a 200 °C por 3 horas, de 6% (de 94,5 a 100,2 MPa).

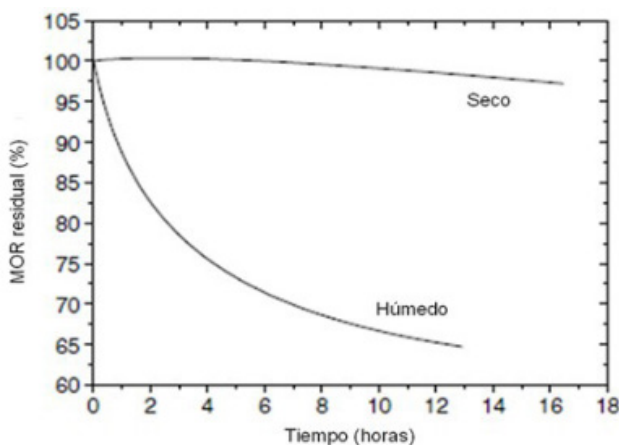


Figura 43. Cambios en el MOR como un resultado de tratamientos térmicos húmedos y secos (Modificado de Mitchell, 1988).

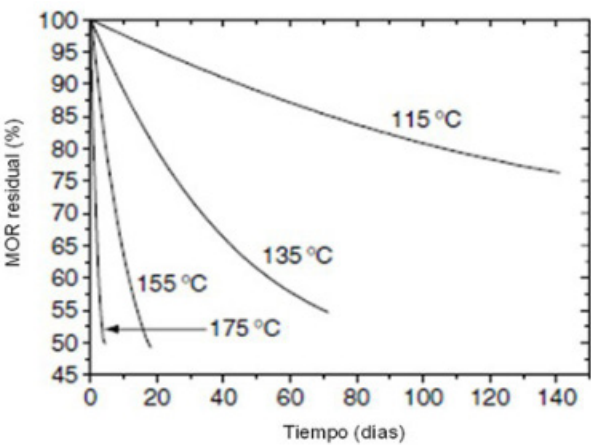


Figura 44. Cambios en el MOR como un resultado de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos (Modificado de Millett y Gerhards, 1972).

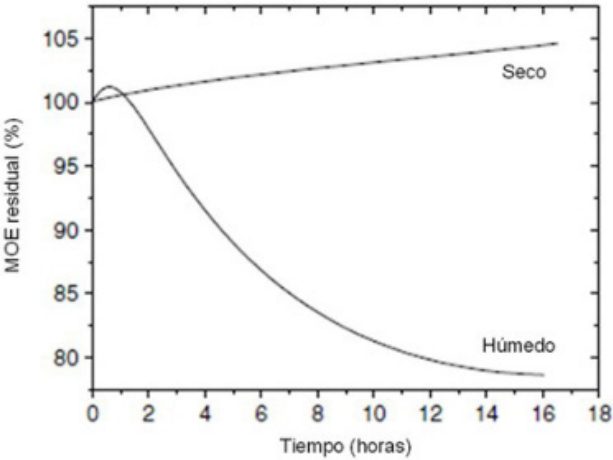


Figura 45. Cambios en el MOE como un resultado de tratamientos térmicos húmedos y secos (Modificado de Mitchell, 1988).

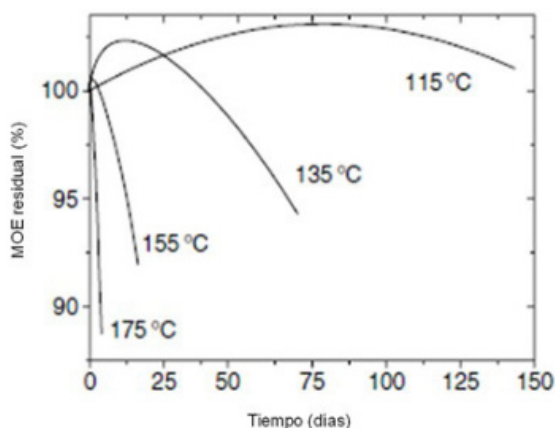


Figura 46. Cambios en el MOE como un resultado del tratamiento térmico a diferentes temperaturas y periodos de tiempo (Modificado de Millett y Gerhards, 1972).

2.2.3.2. Resistencia al impacto

La tenacidad es la propiedad mecánica más sensible al tratamiento térmico, debido a que la integridad mecánica de la madera contribuye a la integridad del enlace adhesivo (Christiansen, 1997). El aumento de la intensidad de tratamiento disminuye la resistencia al impacto (Niemz y Mohni, 2005; Niemz y Wetzig, 2011).

En la prueba de resistencia al impacto las muestras son cargadas durante unos pocos milisegundos con una fuerza más alta. El tratamiento térmico produce una mayor reducción de la resistencia al impacto, especialmente cuando se compara con la disminución de la resistencia a la flexión (Boonstra *et al.*, 2007a), siendo la degradación de las hemicelulosas la principal responsable de la disminución de la tenacidad (Davis y Thompson, 1964). La interacción entre la celulosa y las hemicelulosas está basada en enlaces secundarios, por lo que, la rotura de estos enlaces por efecto del tratamiento térmico, debe ser la que determina la resistencia al impacto. La mayor disminución de la resistencia al impacto indica

que debe también producirse la rotura de enlaces covalentes durante el tratamiento térmico, pudiendo estar involucrados la rotura de los enlaces covalentes entre las hemicelulosas y la lignina, así también entre las microfibrillas y fibrillas de celulosa (despolimerización).

Un incremento de la cantidad de celulosa cristalina, debido a la degradación y/o cristalización de la celulosa amorfa, puede tener también un efecto negativo sobre la resistencia al impacto (Boonstra *et al.*, 2007a).

De acuerdo a Christiansen (1997) los cambios en la tenacidad de la madera sometida a un tratamiento térmico en un horno se correlacionan con la alteración del contenido de humedad de equilibrio, las diferencias en la reflectancia de la superficie y la pérdida de masa, mientras que hay una ligera, o no hay, correlación a cualquier gravedad específica y humectabilidad de la madera tratada.

Christiansen (1997) asegura que el tratamiento térmico de chapas de *Liriodendron tulipifera* a 170 °C por 224 minutos, disminuye la tenacidad ligeramente, mientras que mayores temperaturas tienen mayor efecto, a 220 °C disminuyó aproximadamente un 50% entre 26 y 46 minutos de tratamiento. Davis y Thompson (1964) afirman que la tenacidad del *Pinus palustris*, *Quercus falcata* y *Pseudotsuga menziesii*, disminuyó después de 20 a 60 minutos de tratamiento térmico en un horno a temperaturas de entre 150 y 200 °C. Por su parte Schneider (1971) reportó que la pérdida de tenacidad del *Pinus* spp. y *Fagus sylvatica* es menor a 150 °C, mientras que a 200 °C se reduce generalmente por al menos 25%, mientras que después de 1 día de tratamiento térmico, la tenacidad comienza a disminuir a 130 °C para *Pinus* spp. y a 150 °C para *Fagus sylvatica*, en tanto que, a 200 °C por 6 horas, la tenacidad del *Pinus* spp. y *Fagus sylvatica* se reduce más de 60%.

En madera de *Larix kaempferi* sometida a un secado a 130 °C por 48 horas, Takaeda y Nakashima (2005) informaron de una significativa baja resis-

tencia al impacto, principalmente en la madera del duramen, en comparación con la madera secada al aire por un año.

Después de un tratamiento térmico, la madera *Pinus sylvestris* presentó una disminución de la resistencia a la flexión de impacto de 3,2% a 120 °C por 2 horas, y de 42,4% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2008a). En un estudio parecido en madera de *Acer trautvetteri*, también se informó de una disminución de la resistencia a la flexión de impacto a 120 °C por 2 horas de 1,0%, y a 180 °C por 10 horas de 43,0% (Korkut *et al.*, 2008b). Así mismo, la resistencia a la flexión de impacto en la madera de *Ostrya carpinifolia* tratada térmicamente disminuyó 58,8% a 120 °C por 2 horas, y 72,5% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2009).

2.2.3.3. Tracción

La resistencia a la tracción es mayormente afectada por el tratamiento térmico, al menos a niveles últimos de resistencia (Boonstra *et al.*, 2007a). Se piensa que la celulosa es la principal responsable de la resistencia a la tracción de la madera, y en particular de las fibras de madera (Stamm, 1964; Kollmann, 1968). Cuando se presentan tensiones de tracción en la madera, las microfibrillas y/o las fibrillas se deslizan y arrastran una de otra, lo cual debe requerir el rompimiento de los enlaces covalentes (Boonstra *et al.*, 2007a).

El tratamiento térmico resulta en una pequeña, pero notable, degradación de la celulosa amorfa, causando alguna alteración y/o despolimerización del polímero de celulosa, lo cual puede ser la razón de la disminución de la resistencia a la tracción (Ifju, 1964; Winandy y Rowell, 2005; Boonstra y Tjeerdsma, 2006; Boonstra *et al.*, 2007a). Sin embargo, las tensiones internas están distribuidas entre varias microfibrillas/fibrillas de celulosa (Stamm, 1964). Además, el efecto del largo del polímero de celulosa sobre la resistencia está limitado, debido a que la resistencia a la tracción no es cambiada a grados de polimerización de sobre 300. Sí

o no la cristalización de la celulosa amorfa está involucrada no es claro. La celulosa cristalina, con su estructura altamente ordenada y rígida, puede romperse más fácilmente que la celulosa amorfa, la cual parece ser más flexible, por lo tanto, un incremento de la cantidad de celulosa cristalina puede tener un impacto negativo sobre la resistencia a la tracción (Boonstra *et al.*, 2007a).

La degradación de las hemicelulosas durante el tratamiento térmico puede también estar involucrada en la disminución de la resistencia a la tracción. Los principales efectos de la degradación de las hemicelulosas parecen ser la rotura de los enlaces secundarios (enlaces de hidrógeno y Van der Waals, entrelazamiento físico) dentro del polímero hemicelulósico, rotura de los enlaces secundarios entre las hemicelulosas y celulosa, y rotura de los enlaces covalentes entre las hemicelulosas y la lignina. Esos efectos afectan la capacidad de dispersión de la carga de la matriz hemicelulosas-lignina, en la cual las microfibrillas y/o fibrillas de celulosa están incrustadas (LeVan *et al.*, 1990). Una microfibrilla/fibrilla de celulosa no puede, o en menor medida, compartir fuerzas con la próxima microfibrilla/fibrilla.

Los cambios en la lignina durante el tratamiento térmico de la madera parecen no estar involucrados en la disminución de la resistencia a la tracción (Boonstra *et al.*, 2007a). La estructura de los carbohidratos debe ser la que causa las fallas, debido a que la resistencia de la cadena de lignina es lo suficientemente alta para resistir las tensiones internas (Winandy y Rowell, 2005). Además, la reticulación de la cadena de lignina, probablemente incrementa la resistencia de este polímero (Boonstra *et al.*, 2007c).

La madera tratada térmicamente presenta efectos limitados sobre la macroestructura, dependiendo de las especies de madera usadas y el método de proceso o condiciones aplicadas (Boonstra *et al.*, 2006a). Paredes celulares rotas perpendiculares a la fibra producen rupturas transversa-

les en especies de coníferas y latifoliadas tratadas térmicamente, durante las pruebas de resistencia a la flexión y tracción, lo cual puede conducir a un comportamiento de falla considerablemente diferente (Boonstra *et al.*, 2007a).

Luego de ser sometida a un tratamiento térmico, la madera de *Pinus sylvestris* registró una disminución de la resistencia a la tensión perpendicular a la fibra a 120 °C por 2 horas de 11,7%, mientras que a 180 °C por 10 horas fue de 46,2% (Korkut *et al.*, 2008a). En tanto que en madera de *Acer trautvetteri*, la disminución de la resistencia a la tensión perpendicular a la fibra fue de 4,4% a 120 °C por 2 horas, y de 46,6% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2008b). Por su parte, en madera de *Ostrya carpinifolia* térmicamente modificada, se reportó una disminución de la tensión perpendicular a la fibra de 5,7% a 120 °C por 2 horas, y de 43,6% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2009).

Yapıcı *et al.* (2010) afirman que, en madera de *Pinus sylvestris*, el tratamiento térmico disminuye de 8,26 N/mm² la resistencia a la tracción a 4,85 N/mm² y 3,29 N/mm², y a 3,08 N/mm² y 2,13 N/mm², a temperaturas de tratamiento de 150 y 170 °C por 2 y 6 horas, respectivamente. Sahin Kol (2010) obtuvo una reducción de la tracción en madera de *Pinus nigra* de 63,1% a 190 °C por 2 horas, y en madera de *Abies bornmülleriana* de 10,5% a 212 °C por 2 horas, después de haberlas sometido a un tratamiento térmico empleando el proceso Thermowood.

La adhesión entre la madera y el adhesivo depende de una serie de factores, incluyendo la humectabilidad de la superficie, rugosidad, penetración, humedad, presencia de extraíbles, higroscopicidad, composición química y pH (Sahin Kol *et al.*, 2009). La modificación química, física y propiedades estructurales de la madera tratada térmicamente, pueden afectar los procesos de unión con adhesivos (Kariz y Sernek, 2010). En láminas de madera de *Picea abies* tratadas térmicamente a 180 y 220 °C por 3 horas, y pegadas con fenolformaldehído, Kariz y Sernek

(2010) informaron de una reducción en la resistencia al corte, la que se atribuye a una disminución de la resistencia de la madera en sí, causada por el tratamiento térmico, y también a otros efectos inducidos por la exposición de la madera a elevadas temperaturas, como la pérdida de masa y la disminución del contenido de humedad. Los cambios en la humectabilidad y en la penetración de adhesivo, no influyen significativamente el proceso de unión de la madera térmicamente tratada con el adhesivo fenolformaldehído.

Phetkaew *et al.* (2009) en hojuelas de *Hevea brasiliensis* pre tratadas en agua hirviendo a 100 °C por 30 minutos, y posteriormente sometidas a un tratamiento térmico en horno con aire caliente a 190 °C por 30 minutos, reportaron una mayor resistencia a la tracción, dureza y una mayor cantidad de calor endotérmico para la descomposición de la estructura cristalina modificada, que las hojuelas que sólo fueron pre tratadas mediante un secado en horno a 103 ± 2 °C, y las que fueron climatizadas a 20 °C y 65% de humedad relativa. Este incremento en la resistencia a la tracción y a la dureza por el pre tratamiento en agua hirviendo de las hojuelas tratadas térmicamente, se debe al fortalecimiento de los cristalitos de celulosa para formar una región de celulosa cristalina, reforzada y ampliada, por la lignina modificada hidrotérmicamente y las moléculas de hemicelulosa.

En madera de *Picea abies* sometida a un tratamiento térmico a 200 °C por 5, 30 y 60 minutos, y pegada con polietileno, Follrich *et al.* (2006) reportaron una significativa reducción de la hidrofiliidad de la superficie de la madera, lo que produjo un aumento significativo, con el incremento del tiempo de tratamiento, de la fuerza inicial de rotura y de la energía de fractura del ensamblaje madera-adhesivo termoplástico, mientras que la resistencia al corte no fue afectada. Este resultado confirma que el tratamiento térmico incrementa la adhesión entre la madera y termoplásticos hidrofóbicos. Sernek *et al.* (2008) en vigas laminadas fabricadas con madera de *Picea abies*, *Pseudotsuga Menziesii*, *Populus* sp., *Betula pendula*

y *Alnus glutinosa*, térmicamente modificadas por el proceso Plato, determinaron que el tratamiento térmico disminuye la resistencia al corte y la delaminación de las láminas pegadas con adhesivos transmitidos por el agua, melamina ureaformaldehído y fenol resorcinol formaldehído, mientras que las pegadas con poliuretano rindieron mejores resultados. Se indicó que, el bajo valor de pH y la humectabilidad de la madera térmicamente modificada, son las principales razones para esta diferencia.

2.2.3.4. Dureza

La dureza depende de la especie de madera, en latifoliadas incrementa como resultado del tratamiento térmico, mientras que en coníferas disminuye, principalmente a causa de la degradación de la madera (Kocaeffe *et al.*, 2007). A una baja intensidad de tratamiento incrementa ligeramente la dureza (Niemz y Wetzig, 2011), mientras que con el aumento de la intensidad de tratamiento disminuye (Bächle, 2004; Niemz y Mohni, 2005; Niemz y Wetzig, 2011), lo que debe considerarse, especialmente en el manejo y procesamiento. Se trata de una fragilización, que se manifiesta en el procesamiento mecánico (Bächle, 2004). El tratamiento térmico a altas temperaturas por largos periodos de tiempo en madera de *Styrax tonkinensis* incrementa la fragilidad, debido a la degradación de los polisacáridos amorfos. A 160 °C se reportó un incremento en la fragilidad sin ningún cambio en el peso, el cual posiblemente es causado por la reubicación de las moléculas de la lignina, además de la degradación térmica de las partes amorfas (Phuong *et al.*, 2007).

El tratamiento térmico produjo que la dureza Janka en la madera de *Pinus sylvestris* disminuya en la sección transversal 16,6% a 120 °C por 2 horas, y 41,0% a 180 °C por 10 horas; en la sección radial 0,9% a 120 °C por 2 horas, y 27,4% a 180 °C por 10 horas; en la sección tangencial 4,0% a 120 °C por 2 horas, y 39,0% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2008a). Coincidentemente, Korkut *et al.* (2008b) en una investigación similar en madera de *Acer trautvetteri*, informaron de una reducción de la dureza

Janka en la sección transversal de 23,2% a 120 °C por 2 horas, y de 31,3% a 180 °C por 10 horas; en la sección radial de 45,6% a 120 °C por 2 horas, y de 54,2% a 180 °C por 10 horas; y en la sección tangencial de 43,5% a 120 °C por 2 horas, y de 51,2% a 180 °C por 10 horas.

El tratamiento térmico de la madera de *Ostrya carpinifolia* produjo una disminución de la dureza Janka en la sección transversal de 15,1% a 120 °C por 2 horas, y de 23,4% a 180 °C por 10 horas; en la sección radial de 32,2% a 120 °C por 2 horas, y de 51,9% a 180 °C por 10 horas; y en la sección tangencial de 36,0% a 120 °C por 2 horas, y de 45,3% a 180 °C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2009). En madera de *Pinus nigra var. pallasiana* térmicamente tratada se produjo una disminución de la dureza Janka en la sección transversal de 4,3% a 120 °C por 2 horas, y de 32,4% a 180 °C por 10 horas; en la sección radial de 18,6% a 120 °C por 2 horas, y de 38,9% a 180 °C por 10 horas; y en la sección tangencial de 1,5% a 120 °C por 2 horas, y de 24,2% a 180 °C por 10 horas (Gündüz *et al.*, 2008).

Čermák y Dejmal (2013) trataron térmicamente madera de *Quercus robur* empleando el proceso Thermowood, reportando una disminución de la dureza Janka a 180 °C por 2 horas en la madera de albura radial de 0,5%, y tangencial de 5,7%; a 230 °C por 2 horas de 20,9% en la radial y 19,1% en la tangencial; y a 230 °C por 4 horas de 14,0% en la radial y de 18,8% en la tangencial, mientras que en la madera de duramen radial a 180 °C por 4 horas 2,0% y tangencial a 180 °C por 2 horas de 0,9%; a 230 °C por 2 horas en la radial de 25,2% y 24,3% en la tangencial; y a 230 °C por 4 horas de 15,9% en la radial y 24,0% en la tangencial.

Estos autores reportaron también un aumento de la dureza Janka en madera de albura a 180 °C por 4 horas de 1,6% en la dirección radial, y de 3,2% en la dirección tangencial, en tanto que, en la madera de duramen, aumentó 2,5% en la dirección radial a 180 °C por 2 horas, y 1,0% en la dirección tangencial a 180 °C por 4 horas.

Niemz y Bächle (2008) afirman que la dureza Brinell de la madera disminuye en la dirección radial y tangencial con el aumento de la intensidad del tratamiento térmico en autoclave, bajo una atmosfera de nitrógeno y presión. Niemz y Wetzig (2011) informaron de una reducción de la dureza de 19,5 a 17,6 N/mm², en madera de picea tratada térmicamente en autoclave, bajo una atmosfera de nitrógeno.

2.2.3.5. Resistencia a la compresión

Notable es el efecto anisotrópico de la madera tratada térmicamente sobre la resistencia a la compresión y dureza, incrementando claramente estas variables en la dirección longitudinal, mientras en la dirección radial disminuye y en la tangencial incrementa levemente (Boonstra *et al.*, 2007a). La presencia de diferentes tipos de enlaces fuertes y rígidos a lo largo del eje de la cadena, enlaces secundarios débiles y flexibles actuando en direcciones transversales, y la orientación de las moléculas de polímero en la madera, tales como ángulo microfibrilar de la celulosa cristalina y/o una estructura bastante regular de la cadena del polímero lignina, se creen son las principales causas para esta diferencia anisotrópica (Winandy y Rowell, 2005). El incremento de la resistencia a la compresión en la dirección longitudinal puede deberse a la menor cantidad de agua ligada en la madera térmicamente tratada, sin embargo, se espera que la cantidad de agua ligada debe ser mayor para afectar las propiedades de resistencia (Boonstra *et al.*, 2007a).

Durante el tratamiento térmico, la cantidad de celulosa cristalina altamente ordenada incrementa, debido a la degradación y/o cristalización de la celulosa amorfa. Puesto que la celulosa cristalina muestra una anisotropía significativa, su estructura dura y rígida puede ser la responsable del incremento de la resistencia a la compresión longitudinal, y de la disminución de la resistencia a la compresión radial y tangencial (Boonstra *et al.*, 2007a). Sin embargo, el incremento de la celulosa cristalina después del tratamiento térmico en dos etapas es más bien pequeño, y su

efecto sobre la resistencia a la compresión puede ser limitado (Boonstra y Tjeerdsma, 2006).

Cambios dentro de la matriz lignina-hemicelulosas después del tratamiento térmico pueden tener un mayor efecto sobre la resistencia a la compresión en direcciones transversales. La degradación de las hemicelulosas, reduciendo la capacidad de repartición de la carga de la matriz lignina-hemicelulosas, probablemente tiene un impacto negativo sobre la resistencia a la compresión (Boonstra *et al.*, 2006a). Por su parte, un incremento de la reticulación, resultante de las reacciones de policondensación de la lignina, tiene un efecto positivo, principalmente en la dirección longitudinal (Boonstra *et al.*, 2007a), sin embargo, parece que el efecto de tales cambios es más bien limitado, debido a que la resistencia a la compresión y dureza no es cambiada después del tratamiento térmico, al menos en la dirección tangencial (Boonstra *et al.*, 2006a).

La lignina actúa como un refuerzo de las microfibrillas/fibrillas de celulosa (Sweet y Winandy, 1999) y un incremento de la reticulación de este polímero parece prevenir o limitar el movimiento perpendicular a la fibra, el cual ocurre durante la carga de compresión paralela a la fibra (Boonstra *et al.*, 2007c). Además, la lignina es el principal componente de la lámina media (Fengel y Wegener, 1989) y un incremento de la reticulación de la cadena polimérica de lignina mejora la resistencia de la lámina media, lo cual subsecuentemente afecta las propiedades de resistencia de la pared celular. Esto puede ser una indicación de que la cadena polimérica de la lignina contribuye directamente a la resistencia de la madera (Boonstra *et al.*, 2007a), ya que se espera que la estructura regular dentro de la cadena polimérica de la lignina, agregue una contribución constructiva a la resistencia de la madera (Banoub y Delmas, 2003).

La disminución de la resistencia a la compresión radial puede ser causada por pequeñas fisuras radiales, como las que fueron reportadas en *Pinus sylvestris* después del tratamiento térmico (Boonstra *et al.*, 2006a).

Yildiz *et al.* (2006) informaron que la resistencia a la compresión paralela a la fibra, en madera de *Picea orientalis* tratada térmicamente en un horno en presencia de aire a presión atmosférica, disminuye con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, siendo más drástica la disminución a temperaturas de tratamiento mayores a 180 °C.

Takaeda y Nakashima (2005) en madera de *Larix kaempferi* sometida a un secado a 130 °C por 48 horas, informaron que el módulo Young en compresión y la resistencia a la compresión, de la madera secada a alta temperatura y de la secada al aire por un año, fueron casi iguales, mostrando leves incrementos el de la madera secada a altas temperaturas.

De acuerdo a Çolak *et al.* (2007b) el vaporizado de la madera de picea a 60 °C por 12 horas, produjo una considerable disminución de las propiedades de resistencia, siendo la menos afectada la resistencia a la compresión paralela, con un 5% de disminución, en tanto que la resistencia a la flexión estática y la resistencia al impacto, disminuyen un 21%. Gündüz *et al.* (2008) en madera de *Pinus nigra* var. *pallasiana* informaron de una reducción de la resistencia a la compresión paralela a la fibra de 4,6% a 120 °C por 2 horas, y de 27,2% a 180 °C por 10 horas. Por su parte Sahin Kol (2010) afirma que en madera de *Pinus nigra* tratada térmicamente por el método Thermowood a 212 °C por 2 horas, se produjo un incremento de la compresión paralela a la fibra de 4,2%, mientras que en la madera de *Abies bornmülleriana* tratada a 190 °C por 2 horas, aumentó un 17,0%.

En madera de *Pinus sylvestris* térmicamente tratada a 120, 150 y 180 °C por 2, 6 y 10 horas, se reportó una disminución, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, de la resistencia a la compresión paralela a la fibra de 2,9% a 120 °C por 2 horas, y de 25,4% a 180°C por 10 horas (Korkut *et al.*, 2008a). En un estudio similar en madera de *Acer trautvetteri*, Korkut *et al.* (2008b) informaron de una disminución de la resistencia a la compresión paralela a la fibra a 120 °C por 2 horas de 2,0%, y a 180 °C por 10 horas de 32,3%. En tanto que Korkut *et al.* (2009)

en madera de *Ostrya carpinifolia* tratada térmicamente, afirman que la resistencia a la compresión paralela a la fibra se redujo 6,8% a 120 °C por 2 horas, y 48,3% a 180 °C por 10 horas.

2.2.3.6. Resistencia al corte

Después del tratamiento térmico de la madera, la resistencia al corte disminuye, lo cual se debe a la parcial conversión de las hemicelulosas, las cuales representan alrededor del 20% de la lámina media, en polímeros furfural (Stamm, 1964). La degradación de las hemicelulosas reduce la capacidad de repartición de la carga entre las microfibrillas/fibrillas de celulosa, por lo que es probable que tenga un impacto negativo en la resistencia al corte. Por otro lado, un incremento de la reticulación dentro de la cadena del polímero lignina puede tener un efecto positivo sobre la resistencia al corte, debido a que la lignina es el principal componente de la lámina media, la cual juega un importante rol en la resistencia al corte (Boonstra *et al.*, 2007a).

En el nivel macroestructural, hay una indicación que el tratamiento térmico debe afectar la resistencia al corte (Boonstra *et al.*, 2006a). Especies coníferas, con anillos anuales estrechos, y/o una abrupta transición de madera temprana a madera tardía, fueron sensibles a grietas tangenciales en la sección de madera tardía. Además, se apreciaron grietas radiales, principalmente en especies de madera con una estructura impermeable, tal como el abeto noruego. Tales defectos pueden conducir a una aceleración o un incremento de la falla, cuando fuerzas externas, causando tensiones de corte internas, son aplicadas sobre la madera (Boonstra *et al.*, 2007a).

2.2.3.7. Rugosidad superficial

La madera con superficies rugosas requiere de un proceso de lijado más severo, comparado con la madera con superficies lisas, lo cual conduce

a una disminución del espesor del material, incrementando las pérdidas por el proceso de lijado (Dundar *et al.*, 2008a). Los valores de rugosidad superficial de la madera y chapas de madera tratadas térmicamente, disminuyen con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento (Unsal y Ayrilmis, 2005; Gündüz *et al.*, 2008), lo cual se atribuye a cambios en la lignina a un estado termoplástico con temperaturas superiores a 160 °C, que producen densificación y compactación de la superficie de la madera (Folrich *et al.*, 2006; Ayrilmis y Winandy, 2009). Sin embargo, Unsal *et al.* (2005) afirman que el secado de chapas de madera de *Fagus orientalis* a 100, 115 y 130 °C, no tuvo un efecto significativo sobre la rugosidad superficial de las chapas.

Otro aspecto importante a considerar es que la rugosidad superficial de la madera es uno de los factores más importantes de la resistencia a la adhesión, ya que la resistencia a la adhesión disminuye cuando la rugosidad superficial de la madera incrementa (Dundar *et al.*, 2008a). De acuerdo a Faust y Rice (1986) las chapas de madera con superficies más lisas presentan una resistencia adhesiva 33% mayor que las chapas con superficies rugosas.

Después de un tratamiento térmico en madera de *Ostrya carpinifolia*, Korkut *et al.* (2009) informaron de una disminución, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, de la rugosidad superficial de 0,5% a 120 °C por 2 horas, y de 21,5% a 180 °C por 10 horas. Estos autores aseguran que este incremento en la lisura es muy importante para varias aplicaciones de la madera sólida, además, las pérdidas producidas en la máquina de cepillado son reducidas, y superficies con alta calidad son obtenidas, atribuyéndose esta mejora en la rugosidad superficial a la plastificación de las superficies de la madera sólida por el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico a 120, 150 y 180 °C por 2, 6 y 10 horas, disminuyó la rugosidad superficial, con el incremento de la temperatura y tiem-

po de tratamiento, en la madera de *Corylus colurna*, obteniéndose una disminución a 120 °C por 2 horas de 3,2%, y a 180 °C por 10 horas de 36,4% (Korkut *et al.*, 2008c), en la madera de *Acer trautvetteri* con una disminución de 5,1% a 120 °C por 2 horas, y de 15,1% a 180 °C por 10 horas (Korkut y Guller, 2008) y en la madera de *Sorbus aucuparia*, con disminuciones de 1,2% a 120 °C por 2 horas, y de 12,8% a 180 °C por 10 horas (Korkut y Budakçi, 2010).

Gündüz *et al.* (2008) aseguran que el tratamiento térmico disminuye la rugosidad superficial de la madera de *Pinus nigra* var. *pallasiana*, por lo que la madera tratada es más lisa, lo cual es importante para muchas aplicaciones. Estos autores reportaron una disminución a 120 °C por 2 horas de 3,42%, en tanto que a 180 °C y 10 horas, la disminución fue de 15,71%.

En chapas de madera de *Fagus orientalis* producidas de trozas vaporizadas a 65 °C por 20, 40 y 60 horas, Tanritanir *et al.* (2006) informaron que el incremento del tiempo de vaporizado no influenció la rugosidad superficial de las chapas de albura (10,96 µm a 20 horas, 10,98 µm a 40 horas, y 11,79 µm a 60 horas), pero incrementó significativamente las características de rugosidad de las chapas obtenidas del duramen (13,95 µm a 20 horas, 15,01 µm a 40 hora, y 16,10 µm a 60 horas), afirmando que 20 horas de vaporizado de las trozas es el tiempo ideal para obtener superficies suaves para las chapas de albura y duramen, indicando además que el tiempo de vaporizado es significativo estadísticamente para la rugosidad de las superficies de las chapas obtenidas del duramen, mientras que para las chapas obtenidas de la madera de albura no es significativo, lo cual puede estar relacionado al posible mayor nivel de tensiones de crecimiento localizadas en el duramen.

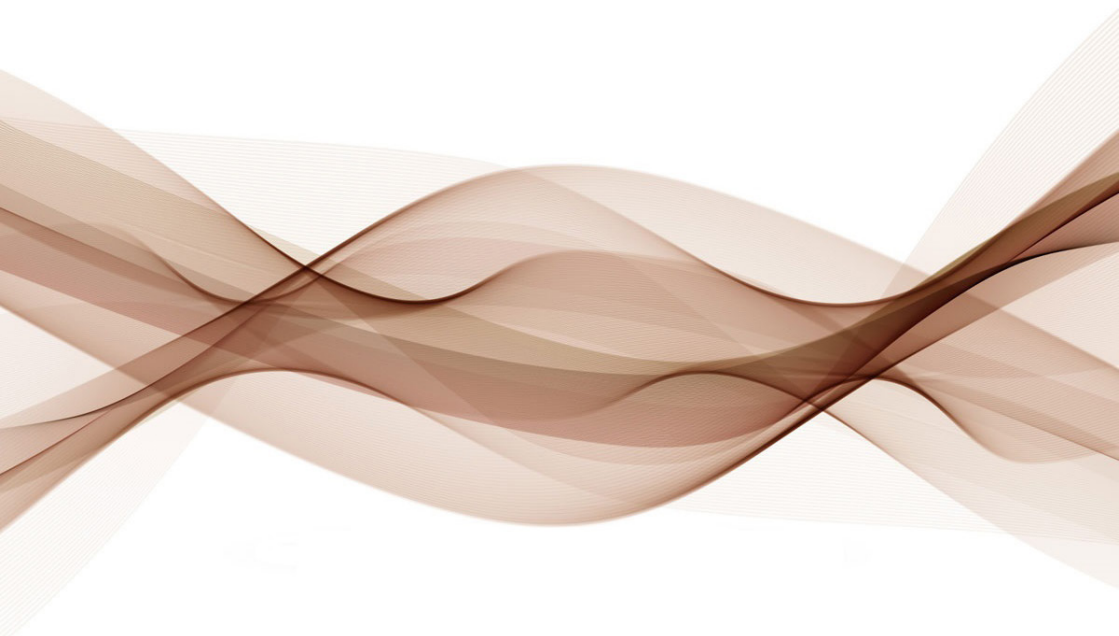
De acuerdo a estos autores, la mejora de la rugosidad superficial de las chapas obtenidas de la madera de duramen puede deberse a la extracción de los extraíbles, los cuales son sustancias químicas de la madera

y no una parte integral de la estructura celular, y pueden ser extraídos en agua, benceno u otro solvente.

Dundar *et al.* (2008a) en chapas de madera de *Fagus orientalis* obtenidas de trozas sometidas a un proceso de ebullición en agua a 60 y 70 °C por 20, 40 y 60 horas, reportaron que las chapas de obtenidas de la madera de duramen presentaron una superficie más lisa a 20 horas de ebullición (14,20 μm), mientras que al aumentar el tiempo a 40 y 60 horas, se incrementó la rugosidad superficial (14,34 y 17,02 μm , respectivamente), en tanto que las chapas obtenidas de la madera de duramen presentaron una superficie más lisa a 60 horas de ebullición (10,72 μm) que a 20 y 40 horas (14,94 y 11,74, respectivamente).

CAPÍTULO III

**Durabilidad, exposición al clima y trabajabilidad
de la madera térmicamente modificada**



3.1. Efecto del tratamiento térmico en la durabilidad de la madera

La mayoría de las maderas son susceptibles a la pudrición en ambientes con una alta humedad. El tratamiento térmico conduce a una mejora en la resistencia contra varios de los procesos de biodegradación (Esteves y Pereira, 2009). Temperaturas muy altas mejoran la resistencia a la pudrición, y también reducen la susceptibilidad a la descomposición por hongos, pudiendo también incrementar la resistencia de maderas naturalmente resistentes (Syrjänen, 2001; Bächle, 2004; Sahin Kol *et al.*, 2009). A través de la modificación térmica, la resistencia contra los hongos de las maderas no durables puede ser mejorada considerablemente sin el uso de preservantes químicos. La lixiviación de la madera higrotérmicamente modificada no tiene un efecto aparente sobre su resistencia a los hongos (Tausch, 2011).

Los resultados de los ensayos de durabilidad muestran una clara mejora en la resistencia de la madera higrotérmicamente modificada a 160 y 180 °C contra la pudrición causada por hongos, siendo esta mejora en la durabilidad en gran parte dependiente de la temperatura de tratamiento higrotérmico. Las características de descomposición y colonización de las hifas, mayormente declinaron con el incremento de la temperatura de tratamiento higrotérmico, de 160 a 180 °C. El tejido leñoso tratado a 180 °C no mostró evidencia de incrementos en la pudrición de la madera, incluso aunque la aparente descoloración sugirió alguna modificación química de la madera. A 180 °C la madera se clasificó de no durable a durable y muy durable (Tausch, 2011).

Al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de 100 °C a 150 y 200 °C, la resistencia contra los hongos destructores de la madera aumenta claramente, independientemente de la resistencia original de la madera no tratada, como es el caso de maderas relativamente resistentes como *Quercus robur* y *Castanea sativa*, las cuales lograron una reducción de la pérdida de masa (Niemz *et al.*, 2002).

De acuerdo a Kamdem *et al.* (2002) la formación de extraíbles tóxicos en la madera tratada no es la razón para la mejora de la resistencia a la pudrición. Weiland y Guyonnet (2003) afirman que algunas moléculas resultantes del tratamiento térmico, como el furfural, pueden reticularse con la lignina, y puede haber una esterificación de la celulosa debido al ácido acético liberado por la degradación de las hemicelulosas, lo que mejora la resistencia a la pudrición, debido a que el sistema enzimático de los hongos no reconoce el sustrato. Además, el más bajo punto de saturación de la madera tratada, debido a la disminución del contenido de humedad, puede conducir a una mejor resistencia contra la biodegradación.

Tausch (2011) expresa que en la madera higrotérmicamente modificada, la presencia de radicales estables indica el grado de modificación de la madera, siendo estos radicales estables efectivos como antioxidantes, y contribuyen a una mayor durabilidad contra el ataque de los hongos.

Los cambios en el valor de pH y los factores químicos de crecimiento, el bloqueo de las reacciones de agentes oxidantes no enzimáticos, y los cambios en el sustrato, incrementan la resistencia contra el ataque de hongos y la descomposición de la madera térmicamente tratada (Boonsstra *et al.*, 2007b). La durabilidad de la madera tratada térmicamente incrementa con el aumento de la temperatura de tratamiento (Hakkou *et al.*, 2006; Calonego *et al.*, 2010), siendo el incremento de la resistencia a la pudrición, no atribuible a los compuestos fungicidas o a la hidrofobicidad de la madera tratada (Hakkou *et al.*, 2006).

Lekounougou *et al.* (2009) indican que las razones de la mejora en la durabilidad de la madera térmicamente modificada contra los hongos, puede explicarse por: un incremento del carácter hidrofóbico de la madera, limitando la sorción de agua, y consecuentemente el desarrollo del hongo; la generación de extraíbles biocidas, que pueden actuar como fungicidas; la modificación de los polímeros de la madera, por lo que

no son reconocidos por las enzimas involucradas en la degradación por hongos; la degradación de las hemicelulosas, que constituye un importante recurso de nutriente en las etapas iniciales de la descomposición celular; y a la reducción de la porosidad de la pared celular, debido a la mayor estabilidad de la madera térmicamente modificada, lo cual dificulta la penetración de las enzimas en la pared celular.

Tausch (2011) afirma que después de un periodo de incubación de 16 semanas con hongos, el contenido de humedad de la madera higróticamente modificada se extendió sobre el punto de saturación de las fibras. Así, a pesar de la naturaleza hidrofóbica de la madera tratada, el contenido de agua fue suficiente para la pudrición por hongos. La humedad de la madera no tratada fue generalmente solo ligeramente mayor que la de la madera tratada. Sin embargo, algunas de las variantes combinadas del tratamiento térmico-hongos también excedieron el contenido de humedad de la madera no tratada, lo cual mostró que el efecto de la protección hidrofóbica de la madera higróticamente modificada es temporal, y puede ser debilitado por el hongo.

Según Mohareb *et al.* (2012) la mejora en la durabilidad de la madera tratada térmicamente está directamente relacionada a la modificación de los polímeros de la pared celular, lo cual se demuestra por la buena correlación entre la disminución de la pérdida de peso, resultante de la degradación por hongos, con el incremento de la lignina y la reducción de la holocelulosa, lo cual permite usar el contenido de lignina y las hemicelulosas como un marcador para la durabilidad de la madera tratada térmicamente.

Chaouch *et al.* (2010), Šušteršič *et al.* (2010) y Mohareb *et al.* (2012) afirman que existe una buena correlación entre la pérdida de masa debido a la degradación térmica, la pérdida de peso debido al ataque de hongos, y la relación oxígeno/carbono, lo cual permite la utilización de la relación oxígeno/carbono como un marcador valioso para predecir la

durabilidad vinculada a la pudrición por hongos.

Se ha reportado que el secado de la madera también acelera la migración de azúcares solubles hacia su superficie (McCurdy, 2005), lo que puede incrementar la habilidad del moho para crecer (Sehlstedt-Persson, 2011). Después de someter la madera de *Fagus sylvatica* tratada térmicamente a un envejecimiento natural, Feist y Sell (1987) afirman que luego de 8 y 14 meses de exposición al exterior, la intensidad de crecimiento del moho en la superficie de la madera fue mucho menor que en la madera no tratada, disminuyendo la intensidad de crecimiento con el incremento del tiempo y temperatura de tratamiento.

En madera de *Pinus radiata* tratada térmicamente, se observó que un periodo relativamente largo de alto contenido de humedad, puede estimular el crecimiento de hongos de mancha azul y/o mohos. Esto puede explicarse debido a que la degradación de las células del radio parénquima reduce la barrera física para las esporas y otros microorganismos, los cuales pueden establecerse en la madera con mayor facilidad (Boonstra *et al.*, 2006a).

El tratamiento térmico a 100, 150 y 200 °C de la madera de *Pinus radiata*, produjo una reducción de la pérdida de masa por el ataque del hongo *Poria placenta* de 25% en la madera no tratada a 4% en la madera tratada, y con el hongo *Gleophyllum trabeum* de 20% a 5% (Niemz *et al.*, 2002). Giebler (1983) afirma que la madera tratada con humedad, calor y presión, tiene una mayor resistencia a ataque de los hongos que la madera no tratada. Este investigador informó que la madera de haya sólida tratada experimentó un aumento en la resistencia al hongo *Trametes versicolor*, con una pérdida de peso de 2,2%, en comparación al 17,8% de pérdida de la madera no tratada.

Niemz (2002) afirma que luego de 24 horas de tratamiento a 200 °C, puede parcialmente lograrse una reducción significativa de la pérdida de

masa, mientras que a una temperatura inferior el efecto es mucho más profundo, siendo influenciado por el tipo de madera. En *Pinus radiata* el efecto de la pérdida de masa por el hongo *Poria placenta* fue, en la madera no tratada de 27,5%, mientras que a 100 °C fue de 17,3%, a 150 °C de 5,8% y a 200 °C de 3,5%.

Krackler *et al.* (2013) asegura que, en madera térmicamente modificada, en condiciones normales de 20 °C y 65% de humedad relativa del aire, *Trametes versicolor* es el hongo más agresivo contra la madera de *Fagus sylvatica* y *Fraxinus excelsior*, mientras que la madera de *Picea abies* es descompuesta principalmente por *Oligoporus placenta*. *Coniophera puteana* es capaz de causar la peor pérdida en la resistencia a la flexión que en la masa.

En madera de *Pinus patula* tratada térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 240 °C, Mohareb *et al.* (2012) reportaron un aumento de la durabilidad, determinada por una disminución de la pérdida de masa debido al ataque del hongo de pudrición parda *Poria placenta*, de 19,5% a 0,9%, mientras que en los extraíbles obtenidos de la madera tratada y no tratada, se informó que no hubo diferencias significativas en el crecimiento de este hongo, por lo que este resultado confirma que los extraíbles generados durante el tratamiento térmico de la madera, no son la causa del aumento de la resistencia a la degradación por hongos. Sin embargo, Esteves *et al.* (2011) indican que la inocuidad de los extraíbles de la madera de *Pinus pinaster* tratada térmicamente en autoclave a 190-210 °C por 2 a 12 horas para las bacterias, tienen sólo un pequeño efecto en la etapa inicial del crecimiento bacteriano.

Después de un tratamiento térmico en madera de albura de *Cryptomeria japonica* a 180 y 220 °C por 2 y 4 horas, en un horno bajo presión atmosférica sin gas nitrógeno ni vapor de agua, Yilgör y Kartal (2010) reportaron una mejora de la resistencia contra el hongo de pudrición blanca *Trametes versicolor* debido a los cambios químicos en la estructura quí-

mica de la madera, y una mejora menos considerable contra el hongo de pudrición parda *Fomitopsis palustris*, mientras que para el hongo del moho *Aspergillus niger* la resistencia no aumentó, y para *Rhizopus javanicus* y *Gliocladium virens* se informó de un leve incremento, pudiendo afectar la resistencia de la madera modificada contra los hongos del moho, los productos de la degradación de las hemicelulosas, tales como azúcares monómeros.

En madera de *Fagus sylvatica* tratada térmicamente en nitrógeno a 240 °C por 8 horas, se reportó que la producción de actividades enzimáticas extracelulares, durante la degradación de la madera térmicamente modificada, por *Trametes versicolor*, incrementa la producción de oxidasas al comienzo de la colonización, lo que se asocia a la producción de lacasas que están involucradas en la degradación de los extraíbles, disminuyendo significativamente después. La holocelulosa de la madera térmicamente tratada es menos susceptible a la hidrólisis enzimática, sugiriendo que las modificaciones químicas resultantes del tratamiento térmico, interrumpen los sistemas enzimáticos involucrados en la degradación de la madera por *Trametes versicolor*. La mejora de la durabilidad de la madera térmicamente modificada puede ser alcanzada sólo si un nivel suficiente de modificación química ha sido alcanzado (Lekounougou *et al.*, 2009).

Según Mburu *et al.* (2007) el tratamiento térmico de la madera de *Grevillea robusta* a 250 °C por 7 horas en una atmósfera de nitrógeno, mejora la durabilidad de la madera contra los hongos de pudrición blanca *Coriolus versicolor* y *Pycnoporus sanguineus*, y los de pudrición parda *Poria placenta* y *Antrodia* sp., disminuyendo su habilidad para degradar la madera, incrementándose la durabilidad de la madera con el aumento del tiempo de tratamiento, con una durabilidad óptima alcanzada a una pérdida de masa de la madera tratada de más del 20%. Se reportó además que la disminución de la humectabilidad en la madera tratada térmicamente no tiene, o tiene un efecto limitado, sobre el alto contenido de humedad

registrado después de las pruebas biológicas, lo que indica que el carácter hidrofóbico de la madera tratada térmicamente no es el origen de la mejora de la durabilidad.

En madera de *Pinus sylvestris* tratada térmicamente, el hongo de pudrición parda parece tener preferencia a atacar los carbohidratos en el C₄ y especialmente C₁, rompiendo el esqueleto de la celulosa y de los glucomananos, en tanto que en la albura de madera no tratada este ataque ocurre en el final no reductor de la unidad de glucosa, en el C₄. Mientras que en madera de *Picea abies* tratada térmicamente, un ataque en el grupo alcohólico, fuera del anillo OCH₂OH de los carbohidratos es menos obvio que en la madera de *Pinus sylvestris* no tratada. El ataque en el C₃/C₅ de los carbohidratos es notable, indicando una abertura en los anillos de las unidades de glucosa, que no se observaron en la madera de albura no tratada de *Pinus sylvestris*. La degradación de la lignina es limitada a desmetoxilación, y no se observaron o se observaron pocas aberturas de los anillos aromáticos, incluso luego de la exposición a *Coriolus versicolor* (Boonstra *et al.*, 2006c).

La exposición a hongos, en contacto con el suelo, de la madera *Pinus sylvestris*, *Pinus radiata* y *Simaruba amara* tratadas térmicamente, resulta en una fuerte degradación de la celulosa y de las hemicelulosas, en donde el ataque de los hongos parece ocurrir principalmente en el C₁ y posiblemente en el C₄, produciendo en una ruptura y eventual depolimerización de estos carbohidratos. Se observó un ataque al grupo alcohólico fuera del anillo OCH₂OH, de los carbohidratos de la madera tratada, principalmente en *Pinus radiata*. El hongo posiblemente trato de romper este grupo alcohólico, en los sitios principales de enlaces de sujeción -H de la estructura cristalina de la celulosa, para abrir esta estructura a una estructura amorfa, para disminuir su repelencia al agua y facilitar la degradación enzimática de la celulosa. En la madera tratada de *Simaruba amara*, se detectó la abertura del anillo piranósico de la glucosa después de la exposición al hongo. La degradación térmica de

la alfa arabinofuranosa durante el tratamiento térmico, indicó una más extensa descomposición. La desmetoxilación y abertura del anillo de la estructura aromática de la lignina, se observó en la madera tratada de *Pinus radiata*, *Pseudotsuga menziesii* y *Simaruba amara* (Boonstra *et al.*, 2006d).

Kamdem *et al.* (2002) informó que el proceso de tratamiento térmico Rectification, produjo una reducción en la pérdida de masa, después de una exposición, en madera de *Pinus pinaster* a *Gloeophyllum trabeum* de 19 a 2%, a *Poria placenta* de 20 a 8%, a *Irpex lacteus* de 13 a 6% y a *C. globosum* de 8 a 4%. Estos autores reportaron también que la resistencia de la madera tratada a la pudrición, en contacto con el suelo, no es significativamente mejorada, indicando que la pérdida de masa disminuyó luego de la exposición a *Gloeophyllum trabeum* de 57 a 11%, y a *Irpex lacteus* de 35 a 28%, en tanto que la exposición a *Poria placenta* incrementó la pérdida de masa de 54 a 57%.

De acuerdo con Boonstra *et al.* (2007b), el tratamiento térmico empleando el proceso Plato de la madera de *Pinus radiata*, no mejoró significativamente la resistencia de la madera a *Coriolus versicolor*, pero incrementó la resistencia contra *Coniophora puteana* y *Poria placenta*. Sin embargo, posiblemente debido a la formación de azúcares como producto de la degradación de las hemicelulosas, se presentó crecimiento de moho en la superficie de la madera térmicamente tratada de *Pinus radiata*.

Después de un tratamiento higrotérmico, Cao *et al.* (2011) reportaron una mejora de la resistencia a la pudrición por *Gloeophyllum trabeum* en la madera *Populus tomentosa*, con una disminución de la pérdida de peso de 45 a 2%, al incrementar la temperatura y tiempo de tratamiento de 170 a 230 °C, y de 1 a 5 horas. Del mismo modo, Momohara *et al.* (2003) informaron que el tratamiento higrotérmico de 105 a 150 °C por 6 a 72 horas, en madera de *Cryptomeria japonica*, produjo una mejora de la durabilidad contra el hongo *Fomitopsis palustris*, afirmando que, a ma-

yor temperatura y tiempo de tratamiento, se obtiene una resistencia más fuerte contra este hongo.

En relación al ataque de las termitas, el tratamiento térmico no asegura una protección de la madera (Mouras *et al.*, 2002; Nunes *et al.*, 2004). Sin embargo, Esteves y Pereira (2009) afirman que cuando las muestras de madera tratada y no tratada térmicamente están una al lado de la otra, las termitas prefieren las muestras no tratadas. Pessoa *et al.* (2006), en madera de *Eucalyptus grandis* termo rectificada a 120, 140, 160, 180 y 200 °C, informaron que la madera térmicamente tratada no es totalmente resistente al ataque de la termita *Cryptotermes brevis*, pero se observó una escala diferencial de daño, siendo menos atacada la madera tratada a temperaturas más elevadas, así también, mostrando la mayor mortalidad de la termita. Mientras que Mburu *et al.* (2007) indican que la resistencia contra la termita *Macrotermes natalensis*, de la madera de *Grevillea* robusta tratada térmicamente en una atmósfera de nitrógeno a 250 °C por 7 horas, incrementó, siendo la tasa de mortalidad mayor en las muestras tratadas, como resultado de la ingesta de la madera tratada o la inhabilidad para comerla, por lo que al cabo de tres semanas de exposición, todas las termitas murieron. Además, la resistencia al ataque de las termitas *Macrotermes natalensis* de la madera tratada expuesta al medioambiente natural, aumentó.

Por su parte, Momohara *et al.* (2003) afirmaron que el tratamiento higrotérmico en madera de *Cryptomeria japonica* de 105 a 150 °C por 6 a 72 horas, produjo una pérdida de la resistencia contra la termita *Coptotermes formosanus*. Doi *et al.* (2005) reportaron que después de un secado a 120-130 °C, la madera de *Larix leptolepis* fue susceptible al ataque de las termitas *Coptotermes formosanus* y *Reticulitermes speratus*.

El tratamiento térmico a 210 °C por 15 minutos en un horno, de la madera de *Liriodendron tulipifera* y *Pinus banksiana*, produjo una mejora de la resistencia contra el ataque del hongo de pudrición parda *Gloeophyllum*

trabeum. Se reportó también una mejora en la madera de *Populus Tremuloides* y *Pinus sylvestris* contra el ataque de este hongo, sin embargo, estas permanecieron susceptibles a la pudrición por este hongo.

La susceptibilidad al ataque de las termitas subterráneas *Reticulitermes flavipes* de la madera térmicamente modificada de *Populus tremuloides*, *Pinus banksiana* y *Liriodendron tulipifera*, fue comparable a la de la madera no tratada. Mientras en la madera térmicamente tratada de *Pinus sylvestris* se produjo un significativo mayor ataque de *Reticulitermes flavipes* que el registrado en la madera no tratada, lo cual probablemente se debió a algunos compuestos que contiene la madera de esta especie, los cuales inhibieron el ataque de las termitas (Shi *et al.*, 2007b).

Mouras *et al.* (2002) indican que el tratamiento térmico a temperaturas de 150 °C por 30 a 260 minutos, y de 210 a 230 °C por 30 a 120 minutos, en atmósferas sin y con vapor de agua saturado, de la madera *Populus robusta* aumentó la resistencia al insecto *Anobium punctatum*, ya que en ambos tratamientos se obtuvo una tasa de mortalidad del 100% de las larvas, mientras que en la madera tratada de *Micropholis* spp. se observó desarrollo larval de *Lyctus Bruneus*. Con respecto a las termitas, los tratamientos fueron ineficaces.

De acuerdo con Giebelier (1983) la madera tratada con humedad, calor y presión, tiene una mayor resistencia a los insectos, ya que después de cuatro semanas, las larvas del primer estadio del escarabajo de cuernos de la madera, murieron en la madera de picea tratada, mientras que en la madera sin tratar la supervivencia fue de 100%.

3.2. Exposición al clima de la madera térmicamente modificada

Con respecto a la resistencia de la madera térmicamente modificada a la exposición al clima, Nuopponen *et al.* (2004a) reportaron que la madera térmicamente tratada fue más resistente a la exposición al clima, princi-

palmente porque alguno de los compuestos de degradación de la lignina son menos lixiviables que los de la madera no tratada.

El color oscuro de la madera térmicamente modificada no es estable a los rayos UV, por lo que sufre un rápido envejecimiento (Bächle, 2004; Niemz y Mohni, 2005). La madera térmicamente modificada y la no modificada muestran la misma resistencia a los rayos UV en el mismo grado, observándose que después de un corto tiempo a la intemperie, el color de la madera modificada térmicamente ya no es reconocible (Bächle, 2004). Sin embargo, el empleo de lacas de resina acrílica sobre la superficie de la madera puede incrementar la estabilidad a los rayos UV en interiores. Sin embargo, los barnices al agua aplicados a la madera térmicamente modificada sufren un envejecimiento significativo al exponerse a los rayos UV, perdiéndose prácticamente el color oscuro (Niemz y Mohni, 2005).

Niemz y Wetzig (2011) informaron que, la madera térmicamente modificada utilizada en fachadas de casas, sin ser recubiertas con algún tipo de material, sufrió de un envejecimiento muy rápido, comparable con el de la madera sin tratamiento, sin embargo, el agrietamiento no fue mayor al de la madera no tratada. Estos autores indican que se produce un descoloramiento por hongos de manchas azules, lo cual indica la susceptibilidad de la madera térmicamente modificada para este tipo de hongos, reportando además que, en paneles de madera sólida tratados térmicamente, expuestos por tres años a la intemperie, se produce una degradación por el ataque de hongos de pudrición parda.

La descoloración de la madera tratada térmicamente por la exposición prolongada a la luz ultra violeta podría deberse a la degradación de la lignina y de los polisacáridos no celulósicos, y a la formación de grupos carbonilos no conjugados (Mikleči *et al.*, 2012), ya que la superficie de la madera térmicamente modificada expuesta al clima es rica en estructuras aromáticas y carbonilo conjugados (Nuopponen *et al.*, 2004b), y

la combinación de los radicales libres generados durante el tratamiento térmico, combinados con los radicales libres generados durante la exposición a la luz ultra violeta, pueden también tomar parte en la descoloración (Deka y Petri , 2008).

El tratamiento térmico de la madera significativamente reduce su tasa de erosión, después de someterla a ensayos de envejecimiento artificial, lo cual es sorprendente, especialmente debido a la reducción de la densidad de la pared celular por la degradación de las hemicelulosas, pero, además de la modificación química de la madera tratada térmicamente, otra razón importante para la reducción de la erosión podría deberse a la degradación fotoquímica de la madera, la cual es menor después del tratamiento térmico por la reducción del contenido de humedad de la madera (Feist y Sell, 1987).

Feist y Sell (1987) aseguran que las diferentes tasas de erosión durante el envejecimiento artificial de la madera tratada térmicamente producen cambios en la textura superficial, *Fagus sylvatica* presentó superficies más suaves con menores grietas y fisuras, mientras que *Picea abies*, aunque se trató a bajas temperaturas, exhibió superficies rugosas y con más grietas que corrían perpendicularmente a las fibras, lo que indicó que la sustancia de la pared celular fue degradada en gran medida.

3.3. Trabajabilidad de la madera térmicamente tratada

El rendimiento de la madera tratada térmicamente difiere de la madera normal, varias consideraciones tienen que tenerse en cuenta cuando se utiliza este nuevo material. Como la madera se vuelve frágil, cuchillas afiladas tienen que usarse para prevenir que la madera se rompa, además, el polvo de la madera proveniente de su procesamiento es muy fino y seco, por lo que puede irritar las vías respiratorias (Jämsä y Viitaniemi, 2001). La fragilidad de la madera térmicamente modificada produce una mayor proporción de material fino al procesarla (Niemz y Wetzig, 2011).

El pre tratamiento de la materia prima madera, antes del encolado y prensado, no está restringido a tipos específicos de adhesivo (Paul y Ohlmeyer, 2010). La madera térmicamente tratada absorbe lentamente el agua y adhesivos basados en agua, tales como PVAc y UF, por lo que son necesarios tiempos más largos de prensado, haciendo el encolado más difícil (Jämsä y Viitaniemi, 2001; Niemz y Wetzig, 2011).

Adhesivos apropiados para la madera tratada térmicamente son fenol resorcinol, poliuretanos, y otros adhesivos con dos componentes. En el ensamblado, bajas presiones de compresión deben utilizarse, debido a que el material es frágil. El color oscuro creado en el proceso no es durable en luz ultra violeta, al menos que la superficie sea tratada con un recubrimiento resistente a esta. Los procesos de pintado normales no presentan problemas, pero cuando se usa pintura electrostática, la madera térmicamente tratada requiere hidratación extra (Jämsä y Viitaniemi, 2001).

Cuando se desee unir múltiples capas de madera no tratada y tratada térmicamente, se debe tomar en consideración que los cambios de humedad, provocan tensiones inherentes que son aún más pronunciadas que en la madera no tratada, en especial cuando hay una unión cruzada (Niemz y Wetzig, 2011).

De acuerdo a Boonstra *et al.* (2006a) la estructura abierta de la madera de *Pinus radiata* tratada térmicamente, reveló problemas prácticos en condiciones de servicio. La madera está sujeta a una rápida e ilimitada mayor absorción y desorción (evaporación) de la humedad, lo cual produce la ocurrencia de deformaciones y/o fisuras superficiales, visibles después de pocas semanas en condiciones de servicio (figura 47), asegurando además que, una estructura permeable también puede afectar la penetración de sistemas de pinturas y adhesivos, afectando el desempeño de la capa de pintura.

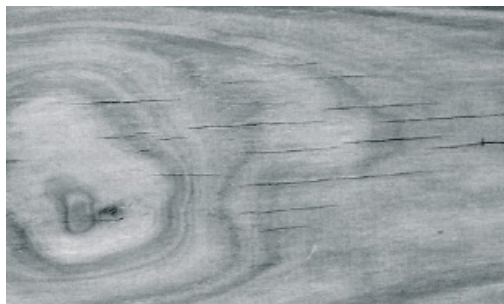


Figura 47. Desgaste rápido de madera de *Pinus radiata* tratada térmicamente con grietas superficiales (Boonstra *et al.*, 2006a).

La alteración de las propiedades de la superficie de la madera térmicamente modificada debe considerarse cuando se requiere usar pinturas y adhesivos (Wienhaus, 2005). Los tipos de pintura y acabado, usualmente usados para madera no tratada, no pueden ser utilizados, sin embargo, es posible encontrar formulaciones y pinturas adecuadas para las superficies de la madera térmicamente tratada. La tensión superficial puede ajustarse por medio de aditivos, en tanto que, el principal problema puede surgir por la exudación de la resina de las especies resinosas (Vernois, 2001). Por su parte, Feist y Sell (1987) mencionan que la durabilidad de los tintes transparentes y de los que forman películas, no son alterados significativamente por el tratamiento térmico.

La madera tratada térmicamente en un autoclave bajo presión a altas temperaturas tiende a astillarse, lo cual interfiere en su capacidad de trabajo (Feist y Sell, 1987). Niemz y Wetzig (2011) indican que cuando se desea atornillar la madera tratada térmicamente, esta debe taladrarse primero, para evitar que los tornillos astillen la madera. Coincidentemente, Boonstra *et al.* (2007a) aseguran que el tratamiento hidrotérmico de la madera de *Picea abies* en un reactor a 165 °C bajo una presión de 8 a 10 bares por 30 minutos, seguido de un secado a 50-60 °C, y un posterior tratamiento térmico en un horno en una atmósfera seca, usando vapor súper calentado o gas nitrógeno para excluir el oxígeno, y sin presión a

180 °C por 6 horas, produjo grietas internas, superficiales y al final de las muestras, así también torceduras y arqueaduras, además, los nudos mayores a 20 mm se rompieron o mostraron mayores fisuras, las bolsas de resina se abrieron y su tamaño aumentó después del tratamiento.

El tratamiento térmico de la madera provoca una pequeña expansión de las grietas existentes, y conduce a la aparición de nuevas grietas. La madera sufre una importante deformación, la cual, junto con las grietas, se ven significativamente afectadas por el tipo de corte de la madera. En las áreas de bolsas de resina se producen fugas de resina, y manchas en los alrededores de las fibras alteradas en el curso de las grietas (Niemz, 2002; Niemz y Bekhta, 2002). Niemz y Wetzig (2011) afirman que el desgaste de la madera térmicamente modificada produce grietas pequeñas análogas a los anillos de crecimiento, lo cual se atribuye a la fragilización de la madera que disminuye el alargamiento de las grietas. Estos autores indican además que, en la madera térmicamente modificada, se produce una parcial exfoliación (grietas análogas a la sopladura de los anillos) en dirección tangencial a los anillos anuales.

Por su parte, Korkut y Budakçi (2010) manifiestan que la menor permeabilidad de la humedad en la madera térmicamente modificada, reduce la necesidad de aclimatación o acondicionamiento de la madera en el sitio antes de la instalación, además que, la mejora de la estabilización, por la menor contracción e hinchamiento, reduce los problemas de venta de las especies, incluso de las más inestables, disminuyendo esta estabilización la necesidad de variaciones de madera para el ensamblado de piezas, y las mantiene firmemente conectadas. Otra ventaja de la madera tratada es que no se presentan alabeos, torceduras o acanaladuras, debido a que la madera térmicamente modificada no tiene tensiones de secado internas, las cuales se encuentran en la madera seca al horno.

El tratamiento térmico de la madera disminuye el contenido de humedad cerca al estado anhidro, por lo que es importante acondicionar la

madera térmicamente modificada después del tratamiento térmico, para que alcance el contenido de humedad de equilibrio, de lo contrario, podrá presentar daños (Niemz y Wetzig, 2011). La disminución de la humedad de equilibrio y del hinchamiento por el tratamiento térmico es una ventaja cuando se emplea esta madera para pisos, especialmente para calefacción, por medio de suelo radiante (Niemz y Mohni, 2005).

La utilización de productos de madera en situaciones ambientales adversas depende de cuán extensa sea su vida útil. Para aquellos productos con una larga expectativa de vida, especialmente cuando son usados en el exterior, hay una necesidad de protegerlos de la degradación ambiental. Las características mejoradas de la madera tratada térmicamente ofrecen a la industria nuevas oportunidades. La mejor forma de utilizar la madera tratada térmicamente es haciendo uso de estas propiedades mejoradas. Las especies de madera que no tienen valor comercial pueden ser tratadas térmicamente, adquiriendo propiedades que permite su uso.

Aunque la modificación de la madera ha sido estudiada por más de 50 años, hace relativamente poco se produjo un desarrollo comercial significativo. Actualmente, existe un incremento importante del uso de materiales obtenidos de recursos no renovables como sustitutos de la madera, lo cual ha traído como resultado un considerable interés comercial en la modificación de la madera, comercializándose ya productos de madera térmicamente modificada. Esta es una industria totalmente nueva que tiene un enorme potencial, y que incrementará el número de productos disponibles en los próximos años (Hill, 2006).

Una gran industria de modificación de la madera se ha establecido desde la década de 1930, desarrollando nichos para productos de madera. En Europa se han desarrollado los mayores avances en la comercialización de la modificación térmica. Finlandia, Alemania, Rusia, Francia, Austria y Holanda tienen procesos comerciales desarrollados (Hill, 2006).

La comercialización de la madera térmicamente modificada ha llegado a ser un hecho. En Holanda hay diferentes marcas disponibles en el mercado. La producción actual de madera térmicamente modificada en el mundo sigue creciendo, casi completamente para uso no estructural. El hecho de que la madera modificada ya ha establecido su nombre y se está convirtiendo en un éxito comercial, es muy prometedor, y contribuirá al uso ambientalmente responsable de la madera, ayudando a preservar los recursos naturales y promoviendo el uso de uno de los recursos renovables más importantes (Homan y Jorissen, 2004).

El tratamiento térmico puede ser una alternativa a la madera tropical utilizada para pisos y muebles (Niemz y Mohni, 2005). Uno de los beneficios de la madera modificada térmicamente es que esta brinda nuevas aplicaciones, por lo tanto, no debe ser considerada simplemente un reemplazo para la madera preservada o madera de latifoliadas tropicales (Homan y Jorissen, 2004). Al contrario de la madera pintada, la madera térmicamente modificada puede lijarse, sin perder el color (Niemz y Mohni, 2005).

Los productos térmicamente modificados no son recomendados para ser usados en contacto con el suelo, y debido a que muchas de las propiedades de la madera disminuyen, especialmente la resistencia a la abrasión y dureza, no son adecuados para aplicaciones de carga (Ibach, 2010). La madera modificada térmicamente no debe ser usada para fines estructurales, como por ejemplo en techos, debido a su fragilidad (Niemz y Wetzig, 2011). De acuerdo con la clasificación preliminar de durabilidad, sólo la madera tratada higrotérmicamente a 180 °C, a diferencia de la tratada a 160 °C, es apta para usarse en aplicaciones que no requieran contacto con el suelo (Tausch, 2011).

El proceso de tratamiento térmico es específico para cada especie de madera, siendo el resultado final distinto, debido a diferencias en la composición química y en la anatomía. Usualmente, las maderas livianas son

tratadas más severamente, y son usadas en condiciones que requieren protección de la humedad. Las maderas duras son tratadas más suavemente, y a menudo la propiedad más importante es el color o buena calidad de superficie, y son usadas en interiores (Syrjänen, 2001). La madera tratada térmicamente es encolable y pintable, pudiendo ser usada para muebles, pisos, cubiertas, puertas, componentes de ventanas y carpintería exterior (Ibach, 2010).

Syrjänen (2001) informó que las especies de madera tratadas por el método finlandés (Thermowood) son esencialmente: *Pinus sylvestris* y *Picea abies*, para ser usadas en terrazas, cercas, muebles de jardín, puertas y ventanas, y *Populus trembles* y *Betula pendula* que son las más usadas en interior para muebles de cocina, piezas de muebles, parquet y paneles. Esta madera tratada es particularmente usada en saunas, debido a que posee un coeficiente de transferencia de calor menor que la madera no tratada. Hill (2006) menciona que los principales usos finales para Platowood son muebles de jardín, cercas, revestimientos, marcos de puertas y ventanas.

De acuerdo con Mayes y Oksanen (2002) la conductividad térmica de la madera térmicamente tratada es reducida en 20 a 30%, en relación a las coníferas no tratadas, lo cual es una ventaja para algunas aplicaciones, tales como puertas exteriores, revestimientos, ventanas y saunas.

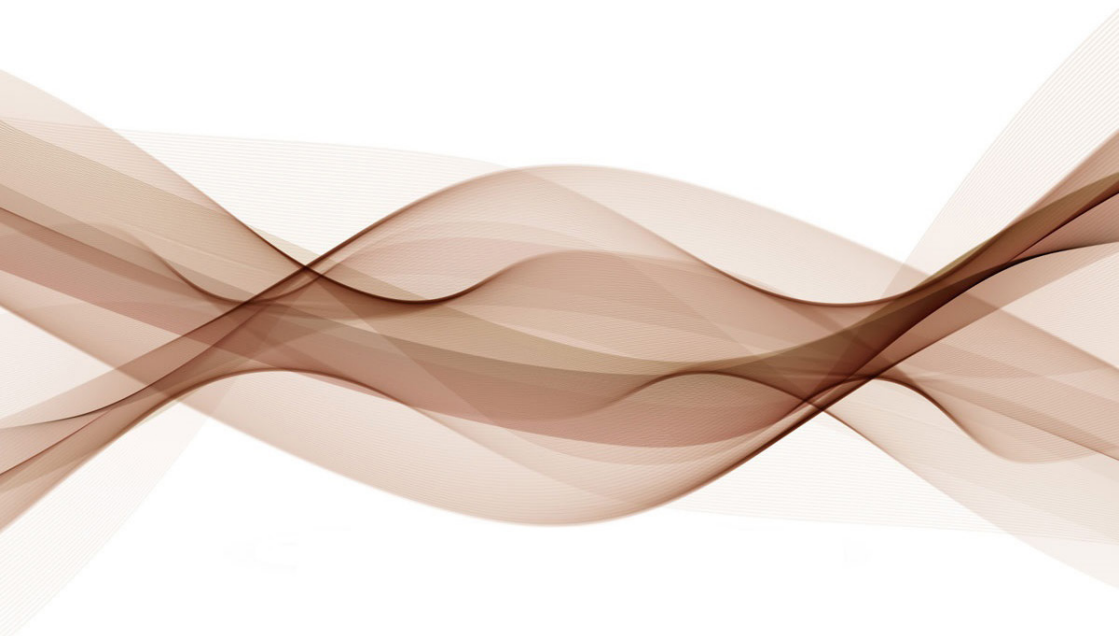
Si se emplean en la madera térmicamente modificada clavos y tornillos que no tengan ningún tratamiento de superficie, se produce una decoloración más fuerte de la madera, lo que se explica por el cambio en el pH de la madera térmicamente modificada (Bächle, 2004). Niemz y Wetzig (2011) también reportaron que, al utilizar clavos de acero en la madera térmicamente modificada, se produce una decoloración causada por la corrosión de los mismos.

Usando las técnicas apropiadas de tratamiento térmico, la madera modificada puede ser utilizada sin ninguna pérdida de la resistencia, en áreas donde el trabajo y la estabilidad de la madera son importantes. Cuando la madera es tratada a altas temperaturas por largos periodos de tiempo, se recomienda que no sea usada estructuralmente para propósitos de carga (Kaygin *et al.*, 2009).

La madera tratada térmicamente no es recomendada para usarse en construcciones que soportan carga, o donde exista peligro de termitas (Mohareb *et al.*, 2012). La madera tratada térmicamente muestra potencial para usarse en construcciones, pero es importante considerar cuidadosamente los esfuerzos que se producen en una construcción, y algunas consecuencias prácticas cuando la madera tratada térmicamente es usada (Boonstra *et al.*, 2007a).

CAPÍTULO IV

**Propiedades físicas y mecánicas, durabilidad y
emanación de formaldehído de tableros fabricados
con madera térmicamente modificada**



4.1. Tratamientos térmicos y tableros de madera

La creciente demanda de productos de madera mejorada para aplicaciones exteriores severas ha animado a los tecnólogos a modificar las propiedades de la madera. El interés en la aplicación de MDF para diferentes propósitos está aumentando en el mercado cada año (Mohebbi *et al.*, 2008). Hay un amplio campo de aplicaciones en la cual la madera sólida modificada está ya en uso, pero no hay actualmente aplicaciones comerciales para los tableros modificados (Paul y Ohlmeyer, 2010). El tratamiento térmico puede ser logrado en varias etapas en el proceso de manufactura del tablero, tales como en el secado de las partículas, el prensado caliente u operaciones de post prensado. La ventaja es que el material es libre de preservantes y resistente a la humedad, la desventaja es que el proceso consume energía y a menudo hace significativamente más lento el procesamiento del tablero (Kamke y Winandy, 2008).

Procesos de modificación térmica específicos creados para el sector de tableros de madera y, probablemente, también para la producción de compuestos madera plástico, se desarrollarán basados en los principios de la modificación de la madera. Inevitablemente, nuevas opciones llegaran a ser comerciales en el futuro, tratando con propiedades del componente madera en el compuesto, pero también con interacciones mejoradas (Homan y Jorissen, 2004). La compañía Platowood está desarrollando métodos para el uso de virutas de madera platonizada en la producción de tableros de partículas, y para la producción de chapas plato y contrachapados (Hill, 2006).

Según Del Menezzi *et al.* (2009), los factores aplicados durante el tratamiento térmico de tableros OSB en una prensa, tales como corto tiempo, condiciones secas y rápidas, deben ser sólo los que produzcan una degradación de las hemicelulosas, mientras que los contenidos de celulosa y lignina permanezcan intactos, ya que las hemicelulosas juegan un papel importante en la absorción de agua y la biodegradación.

Los efectos de la temperatura y tiempo de tratamiento pueden brindar ventajas prácticas, así la industria o el consumidor final, pueden elegir el plan de tratamiento térmico conveniente de acuerdo a las necesidades y uso final del tablero, por lo cual, si se requiere una alta estabilidad dimensional aun manteniendo las propiedades de resistencia a un cierto nivel, mayores temperatura por cortos periodos de tiempo deben emplearse, tomando en cuenta que el hinchamiento y el contenido de humedad de equilibrio son propiedades sensibles al tiempo, por lo que si se requiere un tablero más estable, debe prolongarse el tratamiento. En tanto que, si se requiere resistencia a la flexión con cualidades estéticas, el tratamiento más conveniente es a bajas temperaturas por un largo periodo de tiempo (Del Menezzi *et al.*, 2009).

El alto costo de la energía usada en los procesos de tratamiento térmico constituye una desventaja actualmente. Los tableros son productos relativamente de bajo costo, por lo que un incremento en el precio de los mismos, afectaría negativamente su comercialización, por lo tanto, los tableros modificados tendrían que ser utilizados para aplicaciones especiales y productos nicho, para los cuales el costo de fabricación valga la pena (Paul y Ohlmeyer, 2010).

Muchas investigaciones se desarrollaron y aún se desarrollan en el campo de la modificación de la madera, con enfoque en la aplicación de métodos exitosos para tableros de madera. El resultado es prometedor y se debe investigar más sobre como los métodos de modificación pueden ser alterados con el fin de beneficiarse de una estabilidad dimensional mejorada, pero manteniendo las propiedades mecánicas, las cuales son cruciales para la aplicación final. También, la viabilidad económica necesita ser abordada, teniendo que encontrarse formas para integrar la modificación usando las técnicas de producción existentes (Paul y Ohlmeyer, 2010).

4.2. Propiedades físicas

4.2.1. Color, densidad, contenido de humedad, hinchamiento y absorción de agua

La mayoría de los defectos de los tableros de partículas durante su desempeño en servicio están relacionados al hinchamiento en espesor, el cual es considerablemente mayor que en otros productos de madera de densidad comparable. Esta inestabilidad es causada por la incorporación de tensiones compresivas que se liberan cuando incrementa el contenido de humedad (Suchsland y Enlow, 1968). La hidrólisis parcial de las hemicelulosas durante el pre tratamiento con vapor, antes de la fabricación de los tableros, incrementa la compresibilidad de la madera, y a su vez reduce significativamente el aumento de tensiones internas en los tableros durante el prensado, por lo cual, este proceso es un método efectivo para producir tableros dimensionalmente estables (Hsu *et al.*, 1988).

El pre tratamiento a vapor de la madera con temperaturas menores a 200 °C antes de la fabricación de tableros de partículas y de fibras, puede efectivamente mejorar la estabilidad dimensional, teniendo un efecto en el hinchamiento en espesor de los tableros, las condiciones usadas en la higrotermólisis (Boonstra *et al.*, 2006e). Altas temperaturas usadas en la fabricación de tableros MDF y HDF disminuyen la higroscopicidad de las fibras de madera, por lo tanto, el contenido de humedad de equilibrio es más bajo que el de la madera sólida (Myers y McNatt, 1985). Incluso cortos periodos de exposición a altas temperaturas, reduce la habilidad de la madera para absorber agua, y esto puede dramáticamente afectar la durabilidad del tablero (Kamke y Winandy, 2008). Jansson (1982) sugiere que los materiales oleo resinosos de la madera, los cuales actúan como agentes estabilizadores, son distribuidos durante el tratamiento térmico, lo cual mejora el comportamiento del hinchamiento de los tableros.

Winandy y Krzysik (2007) encontraron que prolongados tratamientos térmicos durante el proceso de prensado de tableros de fibras, mejoran la resistencia al agua y limitan el hinchamiento. Grigoriou (1982) afirma que altas temperaturas aplicadas a la superficie de tableros de partículas fabricados con ureaformaldehído, reduce el hinchamiento de las capas superficiales, siendo mayor la reducción a mayores temperaturas y más largos periodos de tratamiento. Por su parte, Zhang *et al.* (1997) aseguran que el post tratamiento térmico de tableros de partículas en una prensa a temperaturas de 190 y 220 °C por 5, 10, 15, 20 y 25 minutos, disminuye el hinchamiento total con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento, reduce el hinchamiento irreversible con el aumento del tiempo de tratamiento, mientras que el hinchamiento reversible no es significativamente cambiado, por lo que estos cambios pueden mejorar la estabilidad dimensional de los tableros.

Según Del Menezzi *et al.* (2009) cuando los tableros son inmersos en agua, las tensiones de compresión son liberadas y, en conjunto con el hinchamiento natural de la madera, determinan la intensidad del hinchamiento. Si los tableros son secados, la madera tiende a retornar a su espesor original, pero no así el hinchamiento relativo a las tensiones de compresión, por lo que, el espesor de los tableros permanece mayor que antes de la prueba. Estos autores expresan que, mientras más alta sea la temperatura de tratamiento térmico, más bajo el hinchamiento permanente, lo cual indica que el tratamiento térmico reduce los niveles de las tensiones de compresión, proporcionando una reducción en la disminución del hinchamiento de los tableros.

Además, Del Menezzi *et al.* (2009) manifiestan que las tensiones de compresión pueden ser liberadas en función de la naturaleza de los polímeros de la madera, y debido a que el tratamiento térmico provee una condición viscosa de los polímeros, la matriz de las partículas del tablero pierde rigidez y las tensiones de compresión son liberadas, y, de acuerdo con Del Menezzi y Tomaselli (2006), la reducción de la rigidez permite

la liberación de tensiones, ya que durante el tratamiento térmico la matriz de las partículas se convierte menos rígida momentáneamente, y se reorganiza a niveles de tensiones menores, así, durante tratamientos a mayores temperaturas y tiempos, el hinchamiento se produce principalmente por la higroscopicidad natural de la madera, pero como los tableros tratados pierden humedad, su espesor tiende a retornar a su valor original, cerrando las cavidades y alcanzando casi el valor inicial.

El tratamiento higrotérmico de partículas de *Laureliopsis philippiana* en autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, produjo un más bajo contenido de humedad en los tableros de tres capas y 15 mm de espesor, fabricados con estas partículas y urea formaldehído. La humedad, a 20 °C y 65% de humedad relativa del aire, fue de 9,9% en los tableros con partículas no tratadas, en tanto que, en los tableros con partículas tratadas, la humedad fue de 8,0% (Crespo *et al.*, 2016).

Tomek (1966) informó que el tratamiento térmico de partículas de *Quercus Cerris* disminuye las propiedades de adsorción, causando una disminución de 45 a 50% del hinchamiento en espesor de los tableros de partículas fabricados con las partículas tratadas y ureaformaldehído.

En tableros de partículas de tres capas de *Eucalyptus camaldulensis*, Çolak *et al.* (2007a) reportaron una disminución del hinchamiento de 25,3% a 2 horas, y de 32,3% a 24 horas, en tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas a 60 °C por 16 horas, encolados con ureaformaldehído y cloruro de amonio; de 16,0% a 2 horas, y de 19,5% a 24 horas, en tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas encolados con ureaformaldehído sin endurecedor, informándose además de una disminución del valor de pH de las partículas por efecto del vaporizado.

Tableros de partículas de tres capas y 15 mm de espesor de *Laureliopsis philippiana*, fabricados con partículas higrotérmicamente tratadas en au-

toclave a 150 °C por 90 minutos, a una presión de 430 kPa, presentaron menor variación dimensional en largo y en espesor, independientemente de la humedad relativa del aire. A 90% de humedad relativa del aire (HRA), se presentaron las mayores diferencias en el hinchamiento en largo y en espesor. Las variaciones dimensionales del largo, a 90% de HRA disminuyó de 0,254% en los tableros con partículas no tratadas a 0,166% en tableros con partículas tratadas, En el caso del hinchamiento en espesor, la disminución fue de 9,081% en los tableros con partículas no tratadas a 4,656% para los tableros con partículas tratadas (Crespo *et al.*, 2016).

Suchsland y Enlow (1968) informaron que, en tableros de partículas de tres capas tratados térmicamente, expuestos a 90% de humedad relativa, disminuye el hinchamiento específico en espesor (hinchamiento porcentual por 1% de cambio de contenido de humedad del tablero).

Crespo *et al.* (2016) reportaron que los coeficientes de hinchamiento en largo y espesor, por cada 1% de cambio en la humedad de equilibrio de los tableros, es más bajo tableros de partículas de tres capas y 15 mm de espesor de *Laureliopsis philippiana*, fabricados con partículas higrotérmicamente tratadas en autoclave a 150 °C por 90 minutos, a una presión de 430 kPa.

Estos investigadores manifiestan que, en comparación con los tableros fabricados con partículas no tratadas, el hinchamiento longitudinal se redujo de 0,030% a 0,025%, mientras que el hinchamiento en espesor decreció de 1,083% a 0,700%.

Por su parte H'ng *et al.* (2012) afirman que en tableros de partículas de tres capas de 12 mm de espesor, fabricados con partículas de *Hevea brasiliensis*, ureaformaldehído, emulsión de cera y cloruro de amonio como endurecedor, tratados térmicamente en una prensa a 100, 150 y 180 °C por 90, 180 y 270 segundos, el hinchamiento a 24 horas se redujo, mien-

tras que la densidad y la absorción de agua a 24 horas no fueron directamente afectadas, pero disminuyeron con el incremento del tiempo de tratamiento.

Hsu *et al.* (1988) reportaron que el pre tratamiento con vapor de partículas de madera, reduce el hinchamiento en espesor de 12,1 a 3,6% y la expansión lineal de 0,48 a 0,24%, al variar los contenidos de humedad de los tableros de partículas encolados con ureaformaldehído y una emulsión de cera.

El tratamiento térmico de partículas de *Picea abies* y *Pinus sylvestris* en agua y vapor, a presiones de 8 a 10 bares y temperaturas de 165 a 180 °C por 30 minutos, usando acetato de sodio como tampón (termólisis), seguido de un secado a 80 °C por pocos minutos en un horno, y un posterior tratamiento en un horno a 180 °C en atmósfera seca, usando vapor supercalentado o nitrógeno por 30 minutos (curado), produjo una reducción de la absorción de agua y una consecuente disminución del contenido de humedad de equilibrio a 90% de humedad relativa, la cual fue mayor con el incremento de la temperatura de termólisis de 165 a 180 °C. No se reportó diferencia en el contenido de humedad de equilibrio de las partículas tratadas con vapor o en agua con tampón, en tanto que el curado a 60 minutos, en vez de 30 minutos, tiene un efecto limitado, encontrándose que el no curado resulta en una reducción del contenido de humedad de equilibrio de las partículas, sin embargo, es significativamente mayor al obtenido en el tratamiento en dos etapas (termólisis y curado) (Boonstra *et al.*, 2006e).

En la misma investigación, Boonstra *et al.* (2006e), después del tratamiento térmico en dos etapas de las partículas, fabricaron tableros de una capa y 16 mm de espesor, usando como adhesivo melamina ureaformaldehído, informando de una reducción del hinchamiento, siendo mayor en los tableros fabricados con partículas que fueron termolizadas a 180 °C por 30 minutos, observándose además que la termólisis en agua

produce resultados similares, cuando se compara con el tratamiento con vapor. En tanto que, el curado a 180 °C por 60 minutos, produjo también una reducción del hinchamiento, aunque esta reducción es menor comparada a la obtenida a una mayor temperatura de termólisis. Se informó además de una pequeña diferencia en la absorción de agua, sin embargo, algunas condiciones del proceso parecen resultar en una significativa reducción de la absorción de agua, especialmente a mayores temperaturas de termólisis y prolongados tiempos de curado.

Crespo *et al.* (2016) informaron que el hinchamiento y la absorción de agua, después de 2 y 24 horas de inmersión, fue menor en tableros de partículas de tres capas y 15 mm de espesor de *Laureliopsis philippiana*, fabricados con partículas higrotérmicamente tratadas en autoclave a 150 °C por 90 minutos, a una presión de 430 kPa. Se registró una disminución en el hinchamiento de 34,8% a 8,9% y de 47,1% a 14,2% después de 2 y 24 horas, respectivamente. Así también, una disminución de la absorción de agua de 97,41% a 60,9% después de 2 horas y de 115,5% a 75,5% después de 24 horas, fue determinada.

El pre tratamiento térmico de hojuelas de *Pinus sylvestris* a temperaturas de 200 y 240 °C por 30 minutos, previo a la fabricación de tableros OSB, produjo una reducción del hinchamiento en espesor y un aumento de la estabilidad dimensional de los tableros, reportándose con el incremento de la temperatura de tratamiento, una mayor reducción del hinchamiento en espesor (Paul *et al.*, 2006). Coincidentemente, en tableros OSB de tres capas fabricados con hojuelas de *Melia excelsa*, vaporizadas a 126 °C por 1 hora y 1,4 bares de presión, Iswanto *et al.* (2010) informaron una reducción, después de 24 horas de inmersión, de la absorción de agua de 42,2 a 32,4%, y del hinchamiento de 7,6 a 6,9%.

Tableros MDF de pino y haya fabricados con fenol-formaldehído, tratados térmicamente en una prensa caliente a 175 °C por 15 minutos, y a 200 y 225 °C por 30 minutos, presentaron una mejora del hinchamiento,

mientras que la absorción de agua y la expansión lineal fueron adversamente afectadas, en tanto que el contenido de humedad de equilibrio disminuyó con el incremento de la temperatura de tratamiento (Ayrilmis *et al.*, 2009).

Mohebbi *et al.* (2008) fabricaron tableros MDF con fibras industriales hidrotérmicamente modificadas a 120, 150 y 180 °C, por 0,30 y 90 minutos, usando como adhesivo ureaformaldehído, informando de una mejora en la estabilidad dimensional con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, mientras que la absorción de agua no fue afectada. Coincidentemente, Ayrilmis *et al.* (2011a) afirman que, en tableros MDF fabricados con fibras de *Hevea brasiliensis* tratadas a 120, 150 y 180 °C por 15 y 30 minutos en un autoclave, usando ureaformaldehído como adhesivo, el hinchamiento disminuye y la absorción de agua incrementa con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, siendo la temperatura de 180 °C por 30 minutos una práctica elección para aplicaciones que requieren bajo hinchamiento, asegurando además que, los tableros cumplen los propósitos generales de requerimiento de uso de las normas europeas (EN). Por otra parte, el incremento de la absorción de agua reveló que la porosidad de los tableros MDF incrementa con la severidad del tratamiento aplicado a las fibras, y de acuerdo a Winandy y Krzysik (2007) el agua absorbida puede ocupar los espacios vacíos en la madera y, por lo tanto, no está asociada directamente a la fibra, y así no se promueve el hinchamiento, siendo este comportamiento muy importante para materiales de construcción.

El hinchamiento en espesor, a 2 y 24 horas en agua, fue menor en tableros de partículas fabricados con ureaformaldehído y especies con bajos valores de pH (Kehr y Schilling, 1965). Nelson (1973) y Steinmetz (1973) afirman que el control del valor de pH de las fibras mejora las propiedades de los tableros de fibras duros. Según Nelson (1973), la estabilidad dimensional de los tableros de fibras de mediana densidad duros se relaciona con la acidez de las fibras. Steinmetz (1973) manifiesta que

el ajuste del valor de pH de las fibras a 4,5 mejora la estabilidad lineal. Myers (1977) elaboraron tableros de fibras de mediana densidad duros, con una resina fenólica de curado ácido, y los sometieron a humedades relativas de 50 a 90%, reportando que, los tableros de *Abies balsamea*, al disminuir el valor de pH de 6,6 a 3,5, se produjo una disminución en el cambio en espesor de 6,5 a 5,0%, mientras que, en los tableros de *Quercus rubra*, al disminuir el valor de pH de 6,5 a 3,5, se registraron disminuciones en el largo de 0,6 a 0,5%, y en espesor de 4,3 a 3,9%.

De acuerdo con Krug y Kehr (2001) el incremento de la presión del vapor durante el refinamiento termo mecánico, produce fibras de longitudes más cortas y una mejora de las propiedades de hinchamiento a largo plazo, en tableros MDF. Coincidentemente, Xing *et al.* (2006b) mencionan que presiones de vapor de 6, 9 y 12 bares, durante el refinamiento termo mecánico de fibras de *Picea mariana*, tuvo un efecto significativo, más que el tiempo de retención de calentamiento de 3, 5 y 7 minutos, en el hinchamiento, la absorción de agua y la expansión lineal, en los tableros MDF fabricados con estas fibras tratadas, por lo que estos autores concluyen que la presión del vapor debe ser considerada como un factor muy importante durante el proceso de refinado.

El pre tratamiento térmico de hojuelas de *Pinus sylvestris* para tableros OSB a temperaturas de 180, 200, 220 y 240 °C por 30, 60 y 90 minutos, produjo niveles constantes de contenido de humedad de equilibrio por la completa reducción de los grupos hidroxilos accesibles, independientemente de la temperatura y duración del pre tratamiento (Paul *et al.*, 2007). Por su parte, Mendes *et al.* (2013) sometieron a un tratamiento térmico hojuelas de *Pinus taeda* por 60 minutos en una atmósfera de nitrógeno, determinando una disminución del contenido de humedad de 25,6% a 200 °C y de 49,1% a 240 °C, en las hojuelas, en tanto que en los tableros OSB de tres capas fabricados con las hojuelas tratadas, usando como adhesivo fenolformaldehído, se informó de una disminución del contenido de humedad de 10,6% a 200 °C y de 30,1% a 240 °C, mientras

que a 240 °C se presentó la mayor disminución de la absorción de agua a 2 horas de 24,2% y a 24 horas de 8,6%, y del hinchamiento a 2 horas de 58,9% y a 24 horas de 50,0%.

Del Menezzi et al (2009) sometieron tableros OSB de *Pinus taeda* a un tratamiento térmico en una prensa a 190 y 220 °C por 12, 16 y 20 minutos, con una presión menor a 20 kPa para asegurar el contacto entre la prensa y los tableros, reportando que se produjo una reducción del hinchamiento, absorción de agua y del contenido de humedad de equilibrio, lo cual mejoró la estabilidad dimensional de los tableros, la cual fue influenciada por la temperatura y tiempo de tratamiento. Estos autores afirman que, la mejora de la estabilidad dimensional, se alcanzó por la liberación de las tensiones de compresión, previamente impuestas durante el prensado, y por degradación de las hemicelulosas, ya que el contenido de lignina y celulosa no fueron alterados. Además, se reportó que, aunque los tableros perdieron peso, no afectó la densidad de los mismos, en tanto que los tableros se volvieron más oscuros, rojos y perdieron amarillez.

De acuerdo a Mendes *et al.* (2013) tableros OSB de *Pinus taeda* fabricados con fenolformaldehído y hojuelas tratadas a 200 °C por 60 minutos en una atmosfera de nitrógeno, presentan menores propiedades físicas que los tableros fabricados con hojuelas tratadas a 240 °C, lo cual puede atribuirse a que a 200 °C se pudo haber producido el movimiento de algunos extraíbles a la superficie de las hojuelas, lo cual pudo haber provocado menos penetración del adhesivo fenolformaldehído, y como consecuencia, baja resistencia a la adhesión entre las partículas, pudiendo haber causado una mayor liberación de las tensiones de prensado, y por lo tanto, un mayor hinchamiento de los tableros cuando se los sumerge en agua. En tanto que a 240 °C pudo haberse producido una mayor degradación de esos extraíbles, lo cual posibilitó la mejora de la adhesión entre las partículas, y consecuentemente del hinchamiento, incluso con mayor degradación de los sitios de sorción, lo que ayudó a la disminución de la absorción de agua y del hinchamiento.

En tableros de madera sólida de *Pinus sylvestres* de 18 mm de espesor, comprimidos en una prensa caliente a temperaturas de 120 y 150 °C, usando 50 y 70 bares de presión por 60 minutos, Unsal y Candan (2008) afirman que la compresión térmica a diferentes presiones oscurece los tableros, reduce el contenido de humedad final e incrementa la densidad, indicando además que, el perfil de densidad vertical puede afectar las propiedades de los tableros de madera sólida, por la manipulación de algunos parámetros de producción de los tableros de madera compuestos y, por lo tanto, expandir las aplicaciones de los paneles de madera sólida.

Del mismo modo Unsal *et al.* (2009) en tableros de madera sólida de *Pinus sylvestris*, tratados térmicamente en una prensa a 120 y 150 °C, bajo 5 y 7 MPa de presión por 1 hora, reportaron que se produce un oscurecimiento en la superficie de los tableros, un incremento en la densidad y una disminución del espesor, además, las tasas más bajas de absorción de agua e hinchamiento a 24 horas de inmersión, se presentaron en los tableros tratados a 120 °C y 7 MPa, en tanto que a 150 °C y 7 MPa se reportó una mayor absorción de agua e hinchamiento.

Gurău *et al.* (2012) aseguran que tableros fabricados de madera sólida con grano transversal de *Quercus petraea*, tratada térmicamente a 130 °C por 2 horas en un horno, adheridos con poliuretano, alcanzan un bajo contenido de humedad de equilibrio en cualquier condición ambiental, siendo mayor la eficiencia del tratamiento con el aumento de la humedad relativa, afirmando que, en condiciones normales, el contenido de humedad de equilibrio de los tableros tratados es 23% más bajo que los tableros no tratados, y varía entre 9 a 11%. Estos autores reportaron también que, el tratamiento térmico causó una ligera, y casi depreciable, disminución de la densidad, con un máximo de 3%, además de un ligero oscurecimiento, pero mejoró la estabilidad dimensional por aproximadamente 34 a 35% en hinchamiento y 26 a 46% en contracción, en tanto que, la expansión lineal fue de entre 1,2 a 1,4%, por lo que se recomienda

para estructuras de muebles, donde cualquier cambio en la humedad relativa, no pone en riesgo la estabilidad del producto.

Nazerian *et al.* (2011) fabricaron tableros de tres capas con chapas de madera laminada de *Fagus orientalis*, *Acer insigne* y *Populus nigra*, tratadas térmicamente a 120 y 180 °C por 4 horas, usando como adhesivo ureaformaldehído, reportando una degradación de los carbohidratos, así como una directa relación entre las propiedades físicas y el contenido de hemicelulosas, indicando que, a medida que el contenido de hemicelulosas en las chapas disminuyó, se incrementó la pérdida del hinchamiento y absorción de agua a 2 y 24 horas de inmersión de los tableros.

En tableros fabricados con láminas de madera de *Castanea sativa* con y sin taninos, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico a 180 °C por 2 horas, se determinó una disminución del contenido de humedad, así como un aumento de la estabilidad dimensional, el cual fue mayor en los tableros que se fabricaron con láminas sin tanino y térmicamente modificadas (Gunduz *et al.*, 2011).

Ayrilmis *et al.* (2011b) estudiaron el efecto de un tratamiento térmico en un autoclave con vapor saturado bajo presión, en fibras de *Eucalyptus camaldulensis* a 120, 150 y 180 °C por 20 y 40 minutos, sobre las propiedades de tableros fabricados con esas fibras y polipropileno (compuestos madera plástico), reportando una disminución significativa, con el incremento de la temperatura y tiempo de tratamiento, de 60% para el hinchamiento y de 31% para la absorción de agua, después de 28 días de inmersión en agua, lo cual, consecuentemente, mejoró la estabilidad dimensional de los tableros.

Fadl y Rakha (1984) informaron que la absorción de agua disminuyó un 23% en tableros duros fabricados con pulpa de paja de arroz, con un valor de pH de 3,6, empleando fenolformaldehído y sin tratamiento térmico posterior, lo cual se debe a la reacción química de las hemicelulosas

en la pared celular, principalmente consistiendo de pentosanos, en presencia de un mineral ácido fuerte. Voß (1952) indica que los pentosanos son convertidos por la adición de agua en pentosas y estas, por la división del agua, en furfural. Fadl y Rakha (1984) indican que el furfural, a su vez, inmediatamente experimenta polimerización y resinificación: pentosa-compuesto intermediario-furfural-resina, siendo esta transformación química enormemente influenciada por el calor del prensado, conduciendo a una mejora de las superficies adhesivas de las fibras, lo cual a su vez, mejora la absorción de agua.

Debido a que el mejoramiento de la estabilidad dimensional parece ser posible desde un punto de vista general, se puede considerar el uso de tableros modificados para cualquiera de aquellas aplicaciones donde la resistencia a la humedad es requerida, por ejemplo, pisos y revestimientos. Sin embargo, aparte de la resistencia a la humedad y la estabilidad dimensional, los tableros para estos usos también necesitan cumplir ciertas normas con respecto a la resistencia, no importando si aquellas normas son de carácter normativo o industrial (Paul y Ohlmeyer, 2010).

4.3. Propiedades mecánicas

4.3.1. Flexión estática (módulo de elasticidad y módulo de ruptura)

La principal objeción para usar tableros modificados como sustitutos de los tableros comunes es la pérdida de la resistencia mecánica, aunque el efecto sobre el módulo de elasticidad (MOE) es menor, la resistencia interna a la adhesión y, particularmente, la resistencia a la flexión, son más afectadas. En cierta medida, la pérdida de la resistencia puede ser compensada por mayores niveles de resina, pero algunos métodos de tratamiento pueden incluso requerir un sistema diferente de resina, para permitir una suficiente unión del adhesivo o, simplemente, para resistir la modificación en sí, por ejemplo, cuando se aplica un tratamiento posterior (Paul y Ohlmeyer, 2010).

Bekhta *et al.* (2003) reportaron que el tratamiento térmico a 140 °C por 1 hora, en comparación a 20 °C por una hora, disminuye la resistencia a la flexión un 40% para los tableros de partículas, un 37% para tableros MDF, y un 30% para tableros OSB, informando la misma tendencia a temperaturas inferiores y el mismo tiempo de tratamiento, pudiendo atribuirse la causa de la disminución de la resistencia a la flexión a fallas en las partículas de madera, en la interfase entre el adhesivo, y fallas en el adhesivo. Además, se reportó un tono café en la superficie de todos los tableros.

De acuerdo a Bekhta y Marutzky (2007) con el incremento de la temperatura de - 40 a 40 °C, disminuye un 34% la resistencia a la flexión y un 38% el módulo de elasticidad de los tableros de partículas, cambiando más las propiedades de resistencia a temperaturas positivas que negativas, debido a que con la disminución de la temperatura, la resistencia incrementa por el acercamiento, unas con otras, de las moléculas de los polímeros de la madera, por lo que, la conexión entre ellas se vuelve más fuerte.

De acuerdo a Grigoriou (1982) altas temperaturas aplicadas a la superficie de tableros de partículas fabricados con ureaformaldehído, no tienen efecto en la resistencia a la flexión y en la resistencia superficial de los mismos. Por su parte, Tomek (1966) asegura que el tratamiento térmico de partículas de *Quercus Cerris* produjo un incremento de la resistencia a la flexión de 20 a 25% en los tableros de partículas fabricados con las partículas tratadas y ureaformaldehído.

En tableros de fabricados con ureaformaldehído y partículas higrotérmicamente tratadas de *Laureliopsis philippiana* en autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, Crespo *et al.* (2018) informaron de un incremento del MOE de 38,4% y del MOR de 37,0%, en el ensayo de flexión estática.

Çolak *et al.* (2007a) afirman que, en tableros de partículas de tres capas de *Eucalyptus camaldulensis*, se produce un aumento de 12,1 N/mm² del módulo de ruptura (MOR) y 1335 N/mm² del MOE en los tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas a 60 °C por 16 horas, encolados con ureaformaldehído y cloruro de amonio, y de 15,3 N/mm² (MOR) y 1494 N/mm² (MOE), en los tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas encolados con ureaformaldehído sin endurecedor, informándose además, de una disminución del valor de pH de las partículas por efecto del vaporizado.

Bonigut *et al.* (2012) expresan que el tratamiento térmico a 160, 170 y 180 °C por 4 horas, de tableros MDF de pino, encolados con ureaformaldehído y un agente hidrofóbico, no afectó el MOR y el MOE. Mientras que Ayırmis *et al.* (2009) afirman que, con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico en una prensa, de 175 °C por 15 minutos a 200 y 225 °C por 30 minutos, el MOR y MOE disminuyeron en tableros MDF de pino y haya fabricados con fenolformaldehído. Del mismo modo, Ayırmis *et al.* (2011a) aseguran que tableros MDF fabricados con fibras de Hevea brasiliensis tratadas a 120, 150 y 180 °C por 15 y 30 minutos en un autoclave, presentaron una disminución de las propiedades de flexión, sin embargo, los tableros cumplen los propósitos generales de requerimiento de uso de las normas europeas (EN).

En tableros MDF y contrachapados de tres capas, fabricados con *Eucalyptus* spp. y ureaformaldehído, Zhou *et al.* (2012) informaron que al aumentar la temperatura de 25 a 175 °C durante un tratamiento térmico de los tableros, el MOR y MOE disminuyen con el incremento de la temperatura, reportando además que, el MOR disminuye con el incremento del tiempo de tratamiento, sin embargo, los efectos del tiempo de tratamiento sobre el MOE no fueron obvios, mostrando un comportamiento elástico-plástico los tableros contrachapados y MDF de 2,6 mm de espesor, mientras que, los tableros MDF de 12 mm, no exhibieron ningún comportamiento elástico.

Por su parte, Xing *et al.* (2006a) aseguran que en tableros MDF fabricados con ureaformaldehído, el MOR y el MOE se incrementan levemente, pero sin una tendencia significativa, con el incremento del valor de pH de las fibras, por lo que estas variables están fuertemente relacionadas al valor de pH de las fibras obtenidas por medio del refinado termo mecánico con vapor, a una presión de $7,5 \times 10^5$ Pa por 3 minutos. Al respecto, Myers (1978) asegura que la acidez de las fibras influencia las propiedades de resistencia de los tableros de fibras duros, siendo la acidez óptima dependiente del tipo de resina usada. Steinmetz (1973) asegura que el ajuste del valor de pH de las fibras a 4,5 mejora el módulo de elasticidad, módulo de ruptura y la tracción, proveyendo un ambiente más compatible con la resina de curado ácido, y resultando en un uso más eficiente de la misma.

En tableros de fibras de mediana densidad duros fabricados con una resina fenólica de curado ácido, al disminuir el valor de pH de las fibras de *Abies balsamea* de 6,6 a 3,5, se reportó un aumento del MOR de 2230 a 2800 lb/plg², y del MOE de 319000 a 384000 lb/plg², mientras que en tableros de *Quercus rubra* se produjo un incremento, al disminuir el valor de pH de las fibras de 6,5 a 3,5, del MOR de 1810 a 2230 lb/plg², y del MOE de 284000 a 327000 lb/plg² (Myers, 1977).

En un estudio realizado por Xing *et al.* (2006b) en tableros MDF encolados con ureaformaldehído y cloruro de amonio, fabricados con fibras de *Picea mariana* obtenidas mediante un refinamiento termo mecánico, con tiempos de retención de calentamiento de 3, 5 y 7 minutos, a presiones del vapor de 6, 9 y 12 bares, se reportó que los efectos del tiempo de retención, así también como la interacción entre el tiempo de retención y la presión del vapor, fueron significativos para el MOR, en tanto que la presión del vapor tuvo un efecto significativo en el MOE.

Por su parte Krug y Kehr (2001) afirman que el incremento de la presión del vapor durante el refinamiento termo mecánico produce fibras

de longitudes más cortas, disminuyendo las propiedades de resistencia y elásticas de los tableros MDF.

Okino *et al.* (2007) fabricaron tableros OSB de *Cupressus glauca* utilizando como adhesivo ureaformaldehído, y los sometieron a un tratamiento térmico en una prensa a 190 °C por 12 minutos, informando que el MOE, la tensión paralela al límite proporcional y la carga máxima, no fueron afectadas por el tratamiento térmico. Sin embargo, Mendes *et al.* (2013) en tableros OSB de tres capas de *Pinus taeda*, fabricados con fenolformaldehído y hojuelas tratadas por 12 minutos en una prensa, a una presión de 0,05 MPa, reportaron una disminución, en la dirección paralela, del MOR de 46,5% a 200 °C, y de 51,6% a 240 °C, así como del MOE de 30,9% a 200 °C, y de 26,4% a 240 °C, en tanto que, en la dirección perpendicular, el MOR disminuyó 48,8% a 200 °C y 37,2% a 240 °C, mientras que el MOE disminuyó 30,0% a 200 °C y 23,1% a 240 °C.

Del mismo modo, Sinha *et al.* (2011) reportaron una disminución del MOR, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento, en tableros OSB de *Populus* sp. y contrachapados de *Pseudotsuga menziesii*, señalando además que, aunque los contrachapados tuvieron una resistencia inicial mayor, los OSB se desempeñaron mejor en términos de resistencia a la degradación después de la exposición a elevadas temperaturas, mostrando, después de largos periodos de exposición, mayor resistencia que los contrachapados. En tanto que en tableros OSB de *Pinus taeda*, sometidos a un tratamiento térmico en una prensa a 190 y 220 °C por 12, 16 y 20 minutos, con una presión menor a 20 kPa para asegurar el contacto entre la prensa y los tableros, Del Menezzi *et al.* (2009) informaron de una ligera disminución del MOR, mientras que el MOE no fue afectado por el tratamiento térmico.

Por su parte, Iswanto *et al.* (2010) después de fabricar tableros OSB de tres capas con hojuelas de *Melia excelsa* vaporizadas a 126 °C por 1 hora, a 1,4 bares de presión, informaron de un aumento del MOR en estado

seco de 39 a 44 MPa, y en estado húmedo de 18 a 20 MPa, sí como del MOE en estado seco de 4460 a 6010 MPa, y en estado húmedo de 1900 a 2510 MPa.

En tableros de partículas, laminados con chapas de madera de *Fagus orientalis* tratadas térmicamente bajo compresión en una prensa, a 150, 180 y 200 °C por 8 minutos, con presiones de 4 y 6 MPa, Buyuksari (2012) reportaron un aumento del MOR y MOE, especialmente en los tableros laminados con chapas comprimidas a 150 °C y 4 MPa, mientras que los tableros laminados con chapas comprimidas a mayor temperatura, disminuyó el MOR y MOE.

En tableros de tres capas fabricados con chapas de madera laminadas de *Fagus orientalis*, *Acer insigne* y *Populus nigra*, tratadas térmicamente a 120 y 180 °C por 4 horas, usando como adhesivo ureaformaldehído, Nazerian *et al.* (2011) informaron una degradación de los carbohidratos y una directa relación entre las propiedades de resistencia y el contenido de hemicelulosas, asegurando que a medida que el contenido de hemicelulosas en las chapas disminuyó, incrementó la pérdida del MOR y MOE de los tableros.

En tableros fabricados con láminas de madera de *Castanea sativa* con y sin taninos, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico a 180 °C por 2 horas, Gunduz *et al.* (2011) determinaron una disminución del MOR, MOE y de la resistencia a la compresión, siendo más drástica la disminución de estas propiedades, en los tableros fabricados con láminas sin taninos tratadas térmicamente.

Según Gurău *et al.* (2012) el tratamiento térmico de la madera con grano transversal de *Quercus petraea*, a 130 °C por 2 horas en un horno, produjo en tableros de madera sólida fabricados con esta madera tratada y poliuretano, valores del MOE similares a los de los tableros fabricados con madera no tratada, mientras que el MOR incrementó en aproxima-

damente 16% en los tableros fabricados con madera tratada, debido tal vez, a un aumento en la adhesividad con el poliuretano.

De acuerdo con Ayrlmis *et al.* (2011b), el MOR y el MOE disminuyen significativamente, de 5 a 19% y de 7 a 22%, respectivamente, en tableros fabricados con fibras de *Eucalyptus camaldulensis* tratadas térmicamente en un autoclave con vapor saturado bajo presión, a 120, 150 y 180 °C por 20 y 40 minutos, y polipropileno (compuestos madera plástico).

Altinok *et al.* (2010) afirman que el tratamiento térmico a 100 y 150 °C por 4 horas, de láminas de madera de *Fagus orientalis*, empleadas en la fabricación de madera laminada con adhesivos poliuretano y acetato de polivinilo, produjo un incremento de la resistencia a la flexión, con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento.

4.3.2. Resistencia a la tracción

La tracción está directamente relacionada con la calidad de la unión de las partículas en la capa central del tablero (Poblete y Burgos, 2010). El pre tratamiento a vapor de la madera antes de la fabricación de tableros de partículas y de fibras, a temperaturas sobre 200 y 210 °C, puede resultar en una reducción significativa de la resistencia a la adhesión del tablero, influyendo las condiciones usadas en la higrtermólisis (Boons-tra *et al.*, 2006e). De acuerdo a Christiansen (1990, 1991) y Sernek (2002), una excesiva exposición térmica de la madera puede hacer que los elementos de madera sean difíciles de adherirse con sistemas de adhesivo transmitidos en agua. Esto puede ser explicado por la parcial conversión de las poliosas en polímeros furfural, resultando en un incremento en la fragilización y una reducción significativa de la resistencia al corte (Stamm, 1964).

Hakkou *et al.* (2005) indican que la superficie de la madera expuesta a altas temperaturas, puede experimentar inactividad superficial, lo cual,

según a Ayırlmis y Winandy (2009), se debe especialmente a la oxidación, producida con el tiempo durante la exposición a altas temperaturas. Aydın (2004) afirma que la inactivación de la superficie de la madera resulta en una pobre calidad de adherencia, la cual es dependiente del tiempo de procesamiento, acelerada por el incremento de la temperatura. Ayırlmis y Winandy (2009) aseguran que la inactividad de la superficie de la madera puede causar problemas de adhesión, debido a la interferencia con la humectabilidad, fluido y penetración del adhesivo, interfiriendo también con el curado y la resultante resistencia cohesiva del adhesivo.

Sernek (2002) indica que la humectabilidad de la madera está relacionada a la relación oxígeno-carbono (O/C), e inversamente relacionada a la relación C_1/C_2 . Ayırlmis y Winandy (2009) explican que el componente C_1 indica los enlaces carbono-carbono o carbono-hidrógeno, mientras que el componente C_2 representa los enlaces simples carbono-oxígeno. Por lo tanto, una baja relación O/C y una alta relación C_1/C_2 refleja una alta concentración, sobre la superficie de la madera, de componentes no polares (extraíbles/compuestos volátiles), lo cual modifica la superficie de la madera de hidrofílica a hidrofóbica.

El carácter hidrofílico de los tableros MDF tratados térmicamente, puede disminuir la habilidad de adhesivos termoestables diluidos en agua (aminoplásticos), tales como ureaformaldehído y melamina ureaformaldehído, para humectar adecuadamente la superficie y establecer una adhesión física. Por tal motivo, si se emplea resina ureaformaldehído, la cual es un adhesivo polar, para adherir chapas a los tableros MDF, este necesita humectar las fibras para alcanzar una adecuada adherencia y para desarrollar uniones, y si su capacidad de humectación es influenciada por la pérdida de la humectabilidad de las fibras tratadas térmicamente, esta es la razón por la cual la adherencia de los polímeros de la pared celular, que son compuestos químicamente modificados, se vuelve problemática. La mejora de la adhesión entre las superficies inac-

tivadas puede lograrse por la eliminación y el limpiado de la superficie, por ejemplo, por el lijado (Ayrilmis y Winandy, 2009).

El cierre de los microporos afecta también la penetración del adhesivo y la humectación de la pared celular (Ayrilmis y Winandy, 2009). Según Wellons (1980), el cierre de los microporos más grandes limita la penetración de las moléculas de resina más grandes, disminuyendo, de esta manera, la resistencia a la tracción y las fallas de la madera, aplicándose particularmente esto, según Ayrilmis y Winandy (2009), en aquellos casos donde el entrelazamiento mecánico juega una parte importante de la adhesión.

Entre las propiedades y características de la madera que más afectan la calidad de los tableros se encuentran la densidad y la composición química. Las reacciones químicas que ocurren durante el fraguado de los adhesivos siguen su curso óptimo con un rango de valor de pH específico para cada tipo de adhesivo, y su variación afecta las propiedades de la unión entre las partículas y las fibras (Pelen *et al.*, 1998). Kehr y Schilling (1965) expresan que el empleo de especies con valores de pH altos en la fabricación de tableros de partículas con ureformaldehído, presentan dificultades con el curado de la resina. Roffael (1989a, b) expresa que las propiedades químicas claves para la adhesividad de la madera son el valor de pH y la capacidad de amortiguación de sus extractos acuosos fríos.

Kelley *et al.* (2005) afirman que la presión del vapor durante el refinado termo mecánico causa algunos cambios en la composición química de las fibras refinadas. Xing *et al.* (2006a) afirman que el valor de pH de la madera disminuye después de un refinado térmico mecánico con vapor a una presión de $7,5 \times 10^5$ Pa por 3 minutos, incrementándose la capacidad tampón ácida y disminuyendo la capacidad tampón alcalina.

Por su parte Poblete y Roffael (1985) indican que la temperatura de prensado de partículas de madera a lo largo de la estera, durante la produc-

ción de tableros de partículas, conduce a una disminución del valor de pH y del contenido de los grupos acetilo, debido a la pre hidrólisis de las hemicelulosas, lo cual disminuye el contenido de hemicelulosas e incrementa las fracciones de carbohidratos solubles, afirmando además, que la acción del tratamiento térmico es agravada en presencia de un endurecedor y formaldehído, y que la extensión de los cambios no sólo dependen de la especie de madera usada, sino también de la localización de las partículas de madera en la estera durante el ciclo de prensado.

Por su parte, Chow y Pickles (1971) afirman que pueden ocurrir reacciones de polimerización de los extraíbles y la lignina durante el tratamiento térmico de la madera, lo cual puede generar productos con fuerte naturaleza adhesiva, incrementando de esta manera el número de uniones adhesivas, por lo tanto, aumentando la adherencia interna de los tableros fabricados con madera tratada térmicamente.

La acidez de la madera y el ácido catalizador mezclado en el adhesivo, juegan un rol muy importante en generar el ambiente de pH óptimo en la interface, durante el curado de la resina ureaformaldehído (Çolak *et al.*, 2007a). La resina ureaformaldehído muestra una fuerte relación con el valor de pH y ácidos totales de la madera (Johns *et al.*, 1987). Myers (1977) reportó que en tableros de fibras de mediana densidad duros fabricados con una resina fenólica de curado ácido, al disminuir el valor de pH de 6,6 a 3,5 de las fibras de *Abies balsamea*, aumentó la resistencia a la tracción de 27 a 31 lb/plg², así como la reducción del pH de 6,5 a 3,5 de las fibras de *Quercus rubra*, incrementó la tracción de 35 a 58 lb/plg².

Roffael (1987b) afirma que es especialmente importante el valor de pH de la madera que se utiliza en la fabricación de MDF con ureaformaldehído de curado ácido, debido a que la velocidad de la reacción de curado de la resina se ve influenciada por el valor de pH y el contenido total de ácido durante el proceso de fabricación. Pizzi (1983) y Bandel (1995) puntualizan que en un ambiente ácido se completa la condensación, re-

ticulación y la producción de una masa termoestable e infusible, de la ureaformaldehído y la urea-melamina-formaldehído.

Según Chow y Steiner (1979) el tratamiento térmico puede promover un curado más completo del adhesivo fenólico, que la operación de prensado caliente no puede completar. Por su parte, Suchsland y Enlow (1968) afirman que el tratamiento térmico de tableros de partículas, adheridos con adhesivos fenólicos, reduce sustancialmente el hinchamiento sin alterar marcadamente la higroscopicidad, atribuyendo este efecto a la relajación de tensiones compresivas dentro del tablero, aunque es plausible que el tratamiento térmico produzca un mayor curado del adhesivo fenólico.

Xing *et al.* (2006a) sugieren que en la fabricación de tableros MDF, las especies con menor valor de pH requieren de un periodo de prensado más corto, afirmando que es muy importante ajustar el valor de pH de la materia prima en la fabricación de este tipo de tableros, cuando se emplea ureaformaldehído como adhesivo, debido a que es una resina de curado ácido, esperándose entonces que las fibras con una alta acidez den lugar a un mayor grado de pre curado durante el secado, en la industria del MDF, cuando se emplea ureaformaldehído.

Después de someter a un tratamiento térmico en una prensa tableros MDF fabricados con fenolformaldehído, a 175, 200 y 225 °C por 15, 30 y 30 minutos, respectivamente, bajo una leve presión de contacto de 150 kPa, Ayrilmis y Winandy (2009) informaron que la humectabilidad de los tableros y la resistencia de la unión adhesiva con ureaformaldehído, entre la superficie del tablero y chapas de madera de *Fagus orientalis*, disminuyeron con el incremento de la temperatura de tratamiento, reportando además una significativa relación entre los ángulos de contacto y la resistencia adhesiva ($R^2 = 0,92$).

En tableros de partículas de tres capas de *Eucalyptus camaldulensis*, Çolak *et al.* (2007a) reportaron un aumento de la tracción de 0,23 N/mm² en los tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas a 60 °C por 16 horas adheridos con ureaformaldehído y cloruro de amonio, a 10,0 N/mm² en los tableros fabricados con partículas provenientes de las trozas vaporizadas adheridos con ureaformaldehído sin endurecedor, atribuyendo este aumento de la tracción a la disminución del valor de pH de las partículas por efecto del vaporizado, lo cual causó un curado temprano de la urea formaldehído en la estera antes del prensado caliente.

Coincidentemente, en tableros de partículas fabricados con urea formaldehído, Kakaras y Papadopoulos (2004) aseguran que se produce una mejora de 12,7% en la resistencia a la tracción, en los tableros que fueron fabricados con partículas secadas a 650 °C por 1 minuto, comparado con los fabricados con partículas que fueron secadas a 85 °C por 24 horas, reportando además un incremento de 14,1% en el peso de pequeñas partículas originadas en el secado de partículas a 650 °C, por lo que el aumento de la resistencia a la tracción se debió, probablemente, a la interacción de la ruptura mecánica y la degradación de las partículas durante el secado a altas temperaturas, presumiéndose que cualquier pérdida de la resistencia a la tracción, debido a la degradación térmica de las partículas, es enmascarada por la reducción del tamaño de las partículas.

Crespo *et al.* (2018) también informaron de un incremento de la resistencia a la tracción de 48,9% en tableros de fabricados con ureaformaldehído y partículas higrotérmicamente tratadas de *Laureliopsis philippiana* en autoclave a 150 °C por 90 minutos, bajo una presión de 430 kPa, afirmando que cuando se evalúa la interacción madera-adhesivo-madera, esta es influenciada por el tipo de adhesivo y el ambiente en el que fragua, y que el valor de pH es el que determina el éxito o falla del enlace. Estos investigadores indican que, los cambios en el valor de pH de las partículas por el tratamiento higrotérmico (acidificación), permite un mejor

fraguado de la urea formaldehído y una mejor unión madera-adhesivo-madera, lo cual explica el incremento en las propiedades de resistencia a la flexión estática y la tracción de los tableros.

Boonstra *et al.* (2006e) afirman que el tratamiento térmico de partículas de *Picea abies* y *Pinus sylvestris* en agua y vapor, a presiones de 8 a 10 bares, a temperaturas de 165 a 180 °C por 30 minutos, usando acetato de sodio como tampón (termólisis), seguido de un secado a 80 °C por pocos minutos en un horno y un posterior tratamiento en un horno a 180 °C en atmósfera seca, usando vapor súper calentado o nitrógeno por 30 minutos (curado), produjo en los tableros de partículas una reducción de la tracción, debido a la reducción de la resistencia al corte de las partículas causada por degradación ácida de los carbohidratos. Sin embargo, después de la prueba de ebullición (V100), la tracción es similar o mayor a la reportada en los tableros no tratados, lo cual se atribuye a la reducción del hinchamiento y, posiblemente, de la recuperación del espesor de las partículas tratadas, lo cual produce un relativo menos rompimiento de la red de enlace madera-adhesivo. En cambio, la resistencia a la tracción después del cíclico V313 es significativamente mayor en los tableros fabricados con partículas no tratadas, excepto para los tableros fabricados con partículas no curadas, lo cual se atribuye a que las condiciones durante la prueba cíclica son menos rígidas que las de la prueba de ebullición, pudiendo tener un efecto positivo sobre la resistencia a la tracción de los tableros no tratados. Los tableros fabricados con partículas sin curar presentaron resistencias a la tracción significativamente mayores que los otros tratamientos.

Mohebbi *et al.* (2008) expresan que la tracción disminuyó significativamente en tableros MDF fabricados con fibras industriales hidrotérmicamente modificadas a 120, 150 y 180 °C por 0,30 y 90 minutos, usando como adhesivo urea formaldehído. Por su parte, Xing *et al.* (2006a) aseguran que la tracción de los tableros MDF fabricados con ureaformaldehído está fuertemente relacionada al valor de pH de las fibras, obte-

nidas por medio del refinado termo mecánico con vapor, a una presión de $7,5 \times 10^5$ Pa por 3 minutos, incrementándose ligeramente, pero sin una tendencia significativa, la resistencia a la tracción con el incremento del valor de pH de las fibras. Estos autores indican además que, diferentes valores de pH de las fibras se espera den diferentes tiempos de curado de la resina urea formaldehído durante el prensado, por lo que, si un más largo tiempo de prensado es usado para curar urea formaldehído mezclado con fibras de bajo valor de pH, la resina se sobre curará, lo cual puede resultar en una pobre resistencia de adhesión.

Sin embargo, Johns *et al.* (1987) manifiestan que la resistencia a la tracción es considerada el mejor indicador de la eficiencia de la resina, indicando que existe una fuerte relación positiva entre la resistencia a la tracción con el valor de pH y ácidos totales de la madera. Estos autores aseguran que, en tableros de partículas y construcciones laminadas paralelas, los factores de acidez de la madera correlacionan típicamente el desempeño de las combinaciones madera/adhesivo, con un $R^2 = 0,95$ o mejor, para la resina ureformaldehído.

Xing *et al.* (2006b) afirman que en tableros MDF encolados con ureaformaldehído y cloruro de amonio, fabricados con fibras de *Picea mariana* obtenidas mediante un refinamiento termo mecánico, con un tiempo de retención de calentamiento de 3, 5 y 7 minutos y presiones del vapor de 6, 9 y 12 bares, el efecto del tiempo de retención de calentamiento sobre la tracción fue significativo, por lo que, este factor debe considerarse muy importante durante el proceso de refinado.

Tableros MDF fabricados con fibras de *Hevea brasiliensis* tratadas a 120, 150 y 180 °C por 15 y 30 minutos en un autoclave, presentaron una disminución de la resistencia a la tracción, atribuyéndose la baja resistencia a la tracción al incremento de la hidrofobicidad de las superficies de las fibras tratadas térmicamente, lo cual reduce la adhesión y penetración de la resina urea formaldehído. A pesar de la disminución de la tracción,

los tableros cumplen los propósitos generales de requerimiento de uso de las normas (EN) (Ayrilmis *et al.* 2011a).

En tableros OSB fabricados con hojuelas de *Pinus sylvestris* pre tratadas térmicamente a temperaturas de 200 y 240 °C por 30 minutos, la tracción no fue afectada por el tratamiento térmico (Paul *et al.*, 2006). Coincidentemente, Okino *et al.* (2007) informaron que la tracción no fue afectada después de tratar térmicamente en una prensa a 190 °C por 12 minutos, tableros OSB de *Cupressus glauca* encolados con ureaformaldehído. Sin embargo, en tableros OSB de tres capas de *Pinus taeda* fabricados con fenolformaldehído y hojuelas tratadas por 12 minutos en una prensa, bajo una presión de 0,05 MPa, Mendes *et al.* (2013) informaron de una disminución de la tracción de 0,6 a 0,2 MPa a 200 °C, y a 0,3 MPa a 240 °C.

De acuerdo a Santos *et al.* (2009) el tratamiento térmico de tableros OSB a 190 y 220 °C por 12, 16 y 20 minutos, produjo una ligera reducción de la resistencia a la tracción, sin embargo, el proceso de lijado removió este efecto y mejoró significativamente esta propiedad. Estos autores indicaron que el tratamiento térmico impartió poco efecto en la resistencia a la tracción de la línea de cola, mientras el proceso de lijado mejoró la calidad de la adhesión en los tableros. En tanto que Del Menezzi *et al.* (2009) aseguran que la tracción no fue afectada en tableros OSB de *Pinus taeda*, sometidos a un tratamiento térmico en una prensa a 190 y 220 °C por 12, 16 y 20 minutos, empleando una presión menor a 20 kPa para asegurar el contacto entre la prensa y los tableros.

Sin embargo, en tableros OSB de tres capas fabricados con hojuelas de *Melia excelsa* vaporizadas a 126 °C por 1 hora a 1,37 bares de presión, empleando metano diisocianato como adhesivo, se reportó un aumento de la tracción de 0,5 a 1,9 MPa (Iswanto *et al.*, 2010).

En tableros fabricados con fibras de *Eucalyptus camaldulensis* tratadas térmicamente en un autoclave con vapor saturado bajo presión, a 120,

150 y 180 °C por 20 y 40 minutos, y polipropileno (compuestos madera plástico), la resistencia a la tracción disminuyó de un 9 a 28% (Ayrilmis *et al.*, 2011b).

En tableros contrachapados de 3 capas fabricados con chapas de *Betula pubescens*, pre prensadas a 3, 5, 7 y 9 MPa, con temperaturas de 100, 150 y 200 °C por 0,5 minutos, y encolados con fenolformaldehído, Bekhta *et al.* (2012) afirman que la resistencia a la tracción perpendicular a la fibra de las chapas no fue significativamente afectada por los factores del pre prensado, incrementando de 6 a 19,8% a presiones de pre prensado de 3,5 a 7 MPa, comenzando a disminuir en un 3 a 12,6% con el incremento de la presión hasta 9 MPa, lo cual pudo ser causado por el bajo contenido de humedad de las chapas ante del pre prensado. Estos investigadores afirman que la pérdida de la resistencia a la tracción perpendicular a la fibra de las chapas de madera, en comparación con la madera sólida, se debe a que durante el corte del debobinado rotatorio, en las chapas se forman esfuerzos internos causados por las grietas de torno, asegurando que durante este estudio, al parecer, los poros y micro fisuras que se crean durante los procesos de debobinado y secado, fueron eliminados durante los procesos de pre prensado.

En el mismo estudio, Bekhta *et al.* (2012) informaron que la resistencia al corte seca y húmeda de los tableros contrachapados, incrementa con el aumento de la temperatura de 100 a 150 °C, comenzando a disminuir con el incremento de la temperatura a 200 °C, lo cual se debió a que la superficie de las chapas en el pre prensado se vuelven más lisas, la rugosidad disminuye, los poros se cierran, y las capas superficiales se densifican, por lo que la cantidad de adhesivo dispersado a 150 g/m² es demasiado alta y, en consecuencia, se obtiene un mayor grosor del adhesivo dispersado, el cual tiende a incrementar el espesor de la línea de cola, disminuyendo la resistencia al corte, en tanto que a 90 g/m² de dispersión del adhesivo, la resistencia al corte incrementa claramente con la disminución de la rugosidad superficial. Sin embargo, la resisten-

cia al corte de los tableros contrachapados cumple los requerimientos de la norma EN 314-1. Estos autores además aseguran que la densificación inicial de las chapas permite reducir en un 40% la dispersión del adhesivo de 150 a 90 g/m², y un 45% la presión del prensado de 1,8 a 1,0 MPa.

En madera laminada fabricada con adhesivos poliuretano y acetato de polivinilo, y láminas de madera de *Fagus orientalis* tratadas térmicamente a 100 y 150 °C por 4 horas, se produjo un incremento de la resistencia a la tracción con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento (Altinok *et al.*, 2010).

4.3.3. Resistencia a la compresión

Çolak *et al.* (2007b) aseguran que el proceso de vaporizado de trozas para la obtención de chapas, disminuye considerablemente las propiedades de resistencia de las chapas de madera laminada, presentando una mayor resistencia a la compresión los tableros de chapas de madera laminada de picea confeccionados de chapas no vaporizadas y secadas al aire a 21 °C, mientras que los tableros fabricados con chapas secadas a 110 °C presentaron una menor resistencia a la compresión.

Del Menezzi *et al.* (2009) afirman que la compresión no es afectada en tableros OSB de *Pinus taeda*, sometidos a un tratamiento térmico en una prensa a 190 y 220 °C por 12, 16 y 20 minutos, empleando una presión menor a 20 kPa para asegurar el contacto entre la prensa y los tableros.

En láminas de madera de *Fagus orientalis* tratadas térmicamente a 100 y 150 °C por 4 horas, empleadas en la fabricación de madera laminada con adhesivos poliuretano y acetato de polivinilo, Altinok *et al.* (2010) informaron que la resistencia a la compresión paralela a la fibra incrementó con el aumento de la temperatura y tiempo de tratamiento.

4.3.4. Resistencia a la extracción de clavos

En un estudio de tableros MDF fabricados con fibras de *Hevea brasiliensis* tratadas a 120, 150 y 180 °C, por 15 y 30 minutos en una autoclave, Ayrilmis *et al.* (2011a) informaron de una disminución de la resistencia a la extracción de clavos, aunque los tableros cumplieron con los propósitos generales de requerimiento de uso de las normas EN.

Okino *et al.* (2007) fabricaron tableros OSB de *Cupressus glauca* utilizando como adhesivo ureaformaldehído, y los sometieron a un tratamiento térmico en una prensa a 190 °C por 12 minutos, reportando que la extracción de clavos no fue afectada por el tratamiento térmico.

El tratamiento térmico con vapor saturado bajo presión de fibras de *Eucalyptus camaldulensis* a 120, 150 y 180 °C por 20 y 40 minutos, en una autoclave, produjo una ligera disminución de la resistencia a la extracción de clavos de un 3 a 11% en los tableros fabricados con estas fibras y polipropileno (compuestos madera plástico), atribuyéndose esta disminución a la despolimerización de la celulosa por efecto del tratamiento térmico, por lo que se disminuye la capacidad de las fibras para ajustarse alrededor de la rosca del tornillo, permitiendo la transferencia continua de carga a lo largo de la rosca (Ayrilmis *et al.* 2011b).

4.3.5. Dureza

Okino *et al.* (2007) fabricaron tableros OSB de *Cupressus glauca* utilizando como adhesivo ureaformaldehído, y los sometieron a un tratamiento térmico en una prensa a 190 °C por 12 minutos, reportando que la dureza Janka no fueron afectada por el tratamiento térmico.

Mientras que Unsal y Candan (2008) afirman que en tableros de madera sólida de *Pinus sylvestres* de 18 mm de espesor, comprimidos en una prensa caliente a temperaturas de 120 y 150 °C, bajo 50 y 70 bares de

presión por 60 minutos, la compresión térmica a diferentes presiones mejoró la dureza Janka, la cual fue positivamente afectada por la densificación de las capas superficiales.

4.3.6. Rugosidad superficial

La rugosidad superficial de las chapas de madera juega un rol importante en la adhesividad y tratamientos de terminado, por lo que el control de las superficies es esencial para mantener una calidad adhesiva entre las chapas y tableros de madera. Además, chapas con superficies rugosas pueden causar también un uso excesivo de resina, lo cual puede resultar en un sangrado de la resina a través de la cara de la chapa. Chapas con superficies rugosas requieren de un proceso de ligado más acusado, lo que conduce a una disminución del espesor del material y, por lo tanto, mayores pérdidas (Dundar *et al.*, 2008b). La rugosidad superficial de los materiales de madera es también importante para la absorción de líquidos, debido a que el incremento de la rugosidad superficial aumenta la totalidad de los costos de producción (Lebow y Winandy, 1998; Akbulut y Koc 2004).

Las características de la superficie de los tableros OSB, tales como rugosidad superficial y humectabilidad, pueden llegar a ser un factor importante para el pintado, laqueado y aplicaciones de recubrimientos, siendo la calidad de las aplicaciones mencionadas dependientes de la calidad superficial de los tableros (Unsal *et al.*, 2010).

El secado de chapas de madera a temperaturas de 80 a 105 °C, no tiene efecto sobre la rugosidad superficial, en tanto que temperaturas superiores a 130 °C, pueden tener un efecto positivo en la rugosidad superficial de la madera (Dundar *et al.*, 2008b).

Ayrilmis y Winandy (2009) después de someter a un tratamiento térmico en una prensa tableros MDF a 175, 200 y 225 °C por 15, 30 y 30 minutos,

respectivamente, a una leve presión de contacto de 150 kPa, informaron que a condiciones de tratamiento de 225 °C por 30 minutos los tableros presentaron una superficie más lisa, por lo que se mejora la rugosidad superficial, lo cual se atribuyó a la aparente plastificación de la lignina y la consecuente densificación de las superficies del tablero, en tanto que los tableros no tratados presentaron superficies ásperas.

Según Follrich *et al.* (2006) la plastificación de la lignina, después de que la temperatura de transición vítrea de 160 °C es alcanzada, comienza a afectar las características superficiales de la madera. Además, Ayrilmis y Winandy (2009) indican que en la fabricación de tableros MDF, la humedad es transformada en vapor cuando los platos calientes de la prensa entran en contacto con la superficie del tablero, por lo que el vapor tiende a ablandar las fibras cerca de las capas superficiales, lo cual juega un rol en la compactación y plastificación, mejorando la lisura de la superficie de los tableros.

Bekhta *et al.* (2012) en tableros contrachapados de 3 capas, fabricados con chapas de *Betula pubescens* pre prensadas a 3, 5, 7 y 9 MPa, con temperaturas de 100, 150 y 200 °C por 0,5, 1, 1,5 y 2 minutos, y fenol-formaldehído, afirman que la mayor influencia sobre las propiedades de las chapas es la temperatura, seguida por la presión y el tiempo de pre presando, mejorándose la rugosidad superficial de las chapas y de los tableros contrachapados, obteniéndose superficies más suaves, reportándose una relación lineal entre la tasa de compresión y la rugosidad superficial. Esta mejora de la rugosidad superficial se atribuye a la plastificación de las capas superficiales de las chapas, producidas bajo alta presión y temperatura de pre prensado. Estos autores también observaron que, al parecer, los poros y micro fisuras que se crean durante el los procesos de debobinado y secado, fueron eliminados durante los procesos de pre prensado.

El tratamiento térmico de tableros OSB a 150, 170, 190 °C por 1 y 3 horas, y a 210 °C por 1 hora, disminuye la rugosidad superficial de los tableros con el incremento de la temperatura de tratamiento para los dos periodos de tiempo, siendo la superficie menos rugosa, la de los tableros tratados a 210 °C por 1 hora, con un 30% de disminución (de 6,1 μm a 4,3 μm) de la rugosidad superficial, en tanto que, los mayores ángulos de contacto con una gota de agua destilada, se presentaron en los tableros con superficies más lisas, lo cual indicó que las superficies menos rugosas son menos humectables (Unsal *et al.*, 2010).

4.4. Resistencia al clima, a la biodegradación e insectos

Del Menezzi *et al.* (2008) después de exponer durante 8 meses al clima, con 1550 horas de radiación solar y 1240 mm de lluvia, tableros OSB de Pinus sp. previamente tratados térmicamente en una prensa a 190 y 220 °C, por 12, 16 y 20 minutos, con una presión menor a 17 kPa, informaron que el MOR y el MOE fueron positivamente afectados, incluso cuando un leve tratamiento fue aplicado, reportándose valores residuales después de los 8 meses de exposición al clima, de 75 a 97% para el MOR y de 61 a 86% para el MOE, mayores a los registrados en los tableros no tratados. Estos autores, además, obtuvieron una resistencia a la compresión residual de 62 a 82%, y una resistencia a tracción residual de 41 a 62%, mayores a las medidas en los tableros no tratados, asegurándose que estas propiedades mecánicas requieren, al menos, periodos de tratamiento más largos, o incluso más severos.

En el mismo estudio, Del Menezzi *et al.* (2008) comunicaron que el tratamiento térmico causó que los tableros sean menos higroscópicos, y que, durante la exposición al clima, los tableros tratados presentaron siempre menores contenidos de humedad, debido a que pueden perderla más rápido, retornando a su contenido de humedad inicial durante condiciones de clima seco, que los tableros no tratados, los cuales permanecen con altos contenidos de humedad por un largo periodo de tiempo. Obser-

varon además que los tableros tratados retienen mejor su aspecto físico, y que las hojuelas están más cohesivas, apreciándose que las cavidades naturales, comúnmente presentes en los tableros OSB, las que aparecen debido a las tensiones de hinchamiento y contracción, a las cuales los tableros son expuestos cuando las condiciones del clima cambian, no se ampliaron durante la exposición de los tableros tratados, lo cual se puede apreciar claramente en el borde de los tableros (figura 48). Los tableros no tratados se hincharon permanentemente al primer contacto con el agua, generándose grietas y cavidades, las cuales son nuevas rutas para la penetración de agua libre en las regiones interiores del tablero, lo cual explica los altos valores de humedad obtenidos, incluso en meses con baja precipitación.



Figura 48. Perfil de espesor después de 8 meses de exposición al clima de tableros OSB tratados a 220 °C por 20 minutos en una prensa (a), y de tableros no tratados con grietas y cavidades (b) (Del Menezzi *et al.*, 2008).

Paul *et al.* (2007) indicaron que el tratamiento térmico de hojuelas para tableros OSB, a temperaturas mayores a 200 °C, produjo una mejora de la resistencia contra los hongos *Poria placenta* y *Coriolous versicolor*. Okino *et al.* (2007) afirman que el tratamiento térmico en una prensa caliente a 190 °C por 12 minutos, de tableros OSB fabricados con madera de *Cupressus glauca* utilizando como adhesivo ureaformaldehído, disminuyó significativamente la pérdida de masa, aumentando la durabilidad, después de una exposición a los hongos *Pycnoporus sanguineus* y *Gloeophyllum trabeum*, mientras que, luego del ensayo con *Lentinus lepideus* y *Ganoderma applanatum*, la pérdida de masa casi no cambio.

Del Menezzi *et al.* (2008) afirman que después de una exposición de 8 meses al clima, con 1550 horas de radiación solar y 1240 mm de lluvia, los tableros OSB de *Pinus* sp. que fueron sometidos a un tratamiento térmico en una prensa a 190 y 220 °C, por 12, 16 y 20 minutos, con una presión menor a 17 kPa para asegurar el contacto entre la prensa y los tableros, la mejora de la eficiencia anti pudrición fue de aproximadamente 16% para *Trametes versicolor* y de 28 a 31% para *Gloeophyllum trabeum*, clasificándose a los tableros como resistentes contra el hongo de pudrición blanca *Trametes versicolor*, y moderadamente resistente contra el hongo de pudrición parda *Gloeophyllum trabeum*, el cual causó mayor pérdida de peso. Sin embargo, los tableros retuvieron hasta un tercio de su peso, lo cual es fundamental para asegurar su integridad estructural cuando están en uso.

Iswanto *et al.* (2010), después de exponer por 4 semanas a las termitas subterráneas *Coptotermes curvignathus*, tableros OSB de tres capas fabricados con hojuelas de *Melia excelsa* vaporizadas a 126 °C por 1 hora a 1,37 bares de presión, y metano diisocianato como adhesivo, informaron de un aumento de la pérdida de peso de 7,5 a 8,9%, en tanto que la mortalidad de las termitas aumentó de 40 a 52%.

Giebler (1983) reportó que, en la madera contrachapada de haya, tratada con humedad, calor y presión, se registró un aumento de la resistencia al ataque del hongo *Trametes versicolor*, con una pérdida de peso de 2,3%, mientras que en la madera contrachapada no tratada, la pérdida de peso fue de 27,6%.

En tableros de madera sólida de *Pinus sylvestris*, tratados térmicamente en una prensa a 120 y 150 °C, a presiones de 5 y 7 MPa por 1 hora, Unsal *et al.* (2009) afirman que los tableros tratados no fueron resistentes a la degradación por los hongos *Gloeophyllum trabeum* y *Trametes versicolor*, mientras que la resistencia a la termitas subterráneas *Reticulitermes flavipes* incrementó, informándose de una gradual disminución de la

pérdida de masa con el incremento de la temperatura a 120 °C y 7 MPa de presión, en tanto que, a 150 °C y 7 MPa de presión, se presentó una mayor pérdida de masa.

4.5. Emanación de formaldehído

El efecto que puede tener el tratamiento térmico en partículas y fibras de madera, previo a la fabricación de tableros, puede ser de gran interés para la industria, ya que según Poblete (2001) el objetivo actual de la industria de tableros de partículas es alcanzar el nivel de emisión cero. La cantidad de formaldehído liberado de tableros de partículas elaborados con ureaformaldehído, depende de un número de factores relacionados con la resina y las condiciones de producción, por lo que, mediante la regulación de la temperatura, el tiempo de prensado, la relación molar y el uso de un catalizador, la emisión de formaldehído puede ser controlada sobre un amplio rango, limitada sólo por los costos de producción (Petersen *et al.*, 1973; Roffael *et al.*, 2010, Dorner *et al.*, 2012).

Los tableros de partículas, fabricados con ureaformaldehído, muestran baja estabilidad bajo condiciones húmedas y cálidas, lo cual indica que, las reticulaciones térmicas de la ureaformaldehído, no llegan a formar parte de la estructura durante el proceso de curado, lo cual facilita su liberación, por lo que, una mejora en la estabilidad y durabilidad de los productos prensados, puede incrementar sus aplicaciones y reducir la toxicidad de esta resina (El-Naggar *et al.*, 2001).

En tableros de partículas de 19 mm de espesor y de una capa, fabricados con partículas de picea, haya y roble, utilizando ureaformaldehído en una relación molar de 1:1,6 en combinación con 1,5% de cloruro de amonio, con una solución de 1 a 25% de amoníaco, y un factor de encolado de 7%, empleando 165 °C de temperatura y 6 minutos de prensado, Petersen *et al.* (1973) informaron que los tableros fabricados con la especie con menor valor de pH (roble 3,8) liberaron menos formaldehído

(menor valor perforador) que los tableros fabricados con mayor valor de pH (picea 4,8 y haya 5,5), reportando que la liberación de formaldehído se incrementa en todos los tableros con el incremento de la humedad en las partículas encoladas. Por lo tanto, estos autores indican que, el diferente comportamiento de las especies con respecto a la emisión de formaldehído durante el proceso de compresión, puede deberse a la diferente estructura de los árboles caducifolios y coníferas, al mismo tiempo, puede también extenderse lentamente la plastificación cuando se expone a la humedad y al calor, particularmente jugando un rol en el roble.

Por su parte Que *et al.* (2007b) encontraron que el MOR, la resistencia a la tracción y el hinchamiento, de tableros de partículas, experimentan una deterioración debido a la disminución de la relación molar de la resina ureaformaldehído de 1,27 a 0,97, afirmando que la compensación para esta deterioración puede ser proporcionada a través de una mayor dosificación de la resina, o mediante la modificación de la ureaformaldehído, sin embargo, ambas alternativas significan que el producto sea más caro.

Al aumentar la temperatura y tiempo de prensado, disminuye la emisión de formaldehído (Petersen *et al.*, 1973; Dunky *et al.*, 1981; Çolak *et al.*, 2009). Sin embargo, de acuerdo con Lykidis y Grigoriou (2008), el tratamiento higrotérmico en una atmósfera saturada en vapor de agua de las partículas de madera, no disminuye la emanación de los tableros de partículas fabricados con ureaformaldehído. Por su parte, Giebler (1983) afirma que, una de las mejoras de la madera tratada con humedad, calor y presión, es la disminución en más de un 50%, de la emisión de formaldehído de los tableros de partículas adheridos con una resina fenólica.

Según Petersen *et al.* (1973), tableros de partículas fabricados con madera con bajos valores de pH, emiten menores cantidades de formaldehído que los tableros fabricados con madera con mayor valor de pH. Colak y

Colakoglu (2004) expresan que el ácido acético, generado de la hidrólisis de los grupos acetilos de los polisacáridos no celulósicos, reacciona con el formaldehído libre en la resina, lo cual disminuye la emisión de formaldehído.

Crespo *et al.* (2018) afirman que el tratamiento higrotérmico de partículas de *L. philippiana* en un autoclave a 150 °C por 90 minutos y 430 kPa de presión, disminuye la emisión de formaldehído de tableros de 3 capas manufacturados con resina ureaformaldehído, con 50% de sólidos y una relación molar de 1:1,12, indicando que esta resina es de alta emisión, y que no se usó ningún secuestrante de formaldehído ni endurecedor. Estos autores manifiestan que, la reducción del valor de pH por la producción de ácidos, en las partículas, por efecto del tratamiento higrotérmico, produce una reducción de la emisión de formaldehído de los tableros fabricados con estas partículas, así como, un mejor fraguado de la resina ureaformaldehído. En un previo estudio, Crespo *et al.* (2013) reportaron que, el tratamiento higrotérmico de partículas de *L. philippiana*, produjo un incremento en la cantidad de ácidos volátiles, ácidos solubles en agua y de la capacidad tampón, disminuyendo significativamente el valor de pH.

El tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250 °C produce en la lignina divisiones de los enlaces libres que forman mono, di y polifenoles (Wienhaus, 2005). Çolak *et al.* (2009) afirman que la cantidad de sustancias polifenólicas es otro factor que, posiblemente, afecta la emisión de formaldehído, ya que en tableros fabricados con partículas con altos contenidos de sustancias polifenólicas, la emisión de formaldehído es menor, por lo que, el exceso en la cantidad de extraíbles, tiene una influencia positiva en la emisión de formaldehído.

Schäfer y Roffael (2000) aseguran que, algunos extraíbles de la madera pueden actuar como un secuestrante de formaldehído, pudiendo reaccionar con el formaldehído originado de la resina usada como agente

adherente, y disminuir la liberación total de formaldehído de los tableros de madera.

Lelis y Roffael (1995) afirman que la reactividad de los extraíbles de la madera del duramen hacia el formaldehído es mucho mayor, comparada con la de los extraíbles de la madera de la albura. Consecuentemente, en tableros de partículas de una capa y 20 mm de espesor, fabricados con partículas de duramen y albura de *Pinus sylvestris* de 40 y 126 años, Dix y Roffael (1997) aseguran que, la adición de extraíbles en agua caliente del duramen a la resina fenolformaldehído y melamina urea fenolformaldehído, disminuye el valor de pH, incrementa la viscosidad, la cual permanece incambiable por 6 horas, e incrementa significativamente el tiempo de solidificación de la resina tanino formaldehído, reportando que, la emanación de formaldehído, fue menor en los tableros fabricados con melamina urea fenolformaldehído y tanino formaldehído, producidos con partículas de madera de duramen, indicando además que, las propiedades químicas de los tableros fabricados con madera de duramen y albura, dependen del adhesivo y de la edad de los árboles.

Nemli *et al.* (2004) también reportaron una disminución de la emanación de formaldehído en tableros de partículas de *Robinia pseudoacacia*, encolados con ureaformaldehído y partículas impregnadas con extraíbles de la corteza de mimosa.

Schneider *et al.* (2001) aseguran que, la emisión de formaldehído de tableros MDF producidos a partir de pulpa termomecánica de albura de haya, fue más de tres veces mayor que la de los tableros MDF fabricados a partir de pulpa de duramen de haya, lo cual, presumiblemente, se debe a los ingredientes polifenólicos de esta parte de la madera, que pueden reaccionar con el formaldehído, actuando como un depurador del mismo.

Chen y Paulitsch (1974) informaron que, en tableros de partículas fabricados con acículas de pino, la emisión de formaldehído disminuyó en relación a los tableros fabricados con madera, debido a la alta cantidad de extraíbles solubles en etanol y agua caliente (ácido tánico y flobafenos), además, se registró un menor de valor de pH en las acículas que en la madera.

De acuerdo a Çolakoğlu *et al.* (1998), cambios pronunciados en el contenido de los grupos acetilo, después del secado de chapas a 180 °C por 9 minutos, y del vaporizado de trozas a 65 °C por 48 horas de *Fagus orientalis*, y del secado de chapas a 140 °C por 5 minutos, así como del vaporizado de trozas a 65 °C por 18 horas de *Pinus brutia*, produjo una mayor emisión de formaldehído en tableros contrachapados fabricados con *Pinus brutia* que los producidos con *Fagus orientalis*, informándose que, menores emisiones de formaldehído se obtuvieron en los tableros contrachapados producidos con chapas con mayores contenidos de grupos acetilo.

Roffael (2012) afirma que, temperaturas de pulpeo de 140 a 175 °C, tienen un efecto positivo sobre la emisión de formaldehído, en tableros MDF fabricados con ureaformaldehído, con una relación molar de 1:1 y 3% de melanina, con un contenido de resina de 12 y 20%, siendo más pronunciada la disminución de la emanación de formaldehído en los tableros fabricados con las fibras pulpeadas a 175 °C, lo cual se atribuye a la mayor acidez de la pulpa termo mecánica producida a 17 °C (5,2) que a la producida a 140 °C (5,9), ya que, a un menor valor de pH, se mejora el endurecimiento de la resina.

Por su parte, Que *et al.* (2007a) indican que, el tratamiento térmico reduce el valor perforador con resinas que tienen tasas molares iguales o mayores a 1,15, en relaciones molares más bajas de 0,97 y 1,01, hay una tendencia del tratamiento térmico a incrementar el valor perforador.

Al emplear en la fabricación de tableros de partículas, ureaformaldehído en bajas relaciones molares, se produce un incremento del hinchamiento y de la absorción de agua, mientras que, al aumentar el tiempo de prensado, disminuye la absorción de agua y aumenta el hinchamiento.

La resistencia a la flexión y la tracción muestran poca o ninguna dependencia de la relación molar de la ureaformaldehído, sin embargo, la resistencia a la tracción, generalmente disminuye al emplear ureaformaldehído con bajas relaciones molares. La emisión de formaldehído aumenta rápidamente con relaciones molares más altas, siendo independiente el tipo de condensación del adhesivo utilizado, mientras que largos tiempos de prensado, causan una disminución de la emisión posterior de formaldehído (Dunky *et al.*, 1981).

Bibliografía

Abe, K.; Yamamoto, H. 2006. Change in mechanical interaction between cellulose microfibril and matrix substance in wood cell wall induced by hygrothermal treatment. *Journal of Wood Science* 52 (2): 107-110.

Ahajji, A.; Diouf, P.; Aloui, F.; Elbakali, I.; Perrin, D.; Merlin, A.; George, B. 2009. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. *Wood Science and Technology* 43 (1-2): 69-83.

Akbulut, T.; Koç, E. 2004. The effect of panel density, panel temperature, and cutter sharpness during edge machining on the roughness of the surface and profiled areas of medium density fiberboard. *Forest Products Journal* 54 (12): 67-70.

Akgül, M.; Korkut, S. 2012. The effect of heat treatment on some chemical properties and colour in Scots pine and Uluda fir wood. *International Journal of Physical Sciences* 7 (21): 2854-2859.

Aldaeus, F.; Schweinebarth, H.; Törngren, P.; Jacobs, A. 2011. Simplified determination of total lignin content in kraft lignin samples and black liquors. *Holzforschung* 65 (4): 601-604.

Alén, R.; Kotilainen, R.; Zaman, A. 2002. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. *Wood Science and Technology* 36 (2): 163-171.

Almeida, G.; Brito, J.; Perré, P. 2009. Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three *Eucalyptus* species. *Holzforschung* 63 (1): 80-88.

Altinok, M.; Ozalp, M.; Korkut, S. 2010. Mechanical properties of laminated beech (*Fagus orientalis* L.) wood. *Wood Research* 55 (3): 131-142.

Arnold, M. 2010. Effect of moisture on the bending properties of thermally modified beech and spruce. *Journal of Materials Science* 45 (3): 669-680.

Assarsson, A.; Croon, I. 1963a. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood. Part 1. Changes in the Composition of the ethyl ether soluble part of the Extractives from birch wood during log seasoning. *Svenk Papperstidning* 66 (21): 876-883.

Assarsson, A.; Croon, I.; Donetzhuber, A. 1963b. Studies on Wood Resin, Especially the Change in Chemical Composition During Seasoning of the Wood. Part 2. Comparison of Chip Seasoning of Spruce Wood (*Picea Abies* Karst.) with Log Seasoning. *Svenk Papperstidning* 66 (22): 940-948.

Ates, S.; Akyildiz, M.; Özdemir, H.; Gümüşkaya, E. 2010. Technological and chemical properties of chestnut (*Castanea sativa* Mill.) wood after heat treatment. *Romanian Biotechnological Letters* 15 (1): 4949-4958.

Awoyemi, L.; Jarvis, E.; Hapca, A. 2009. Effects of preboiling on the acidity and strength properties of heat-treated Wood. *Wood Science and Technology* 43: (1-2): 97-103.

Awoyemi, L.; Jones, I. 2011. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. *Wood Science and Technology* 45 (2): 261-267.

Ayadi, N.; Lejeune, F.; Charrier, F.; Charrier, B.; Merlin, A. 2003. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-*

und Werkstoff 61 (3): 221-226.

Aydin, I. 2004. Activation of wood surfaces for glue bonds by mechanical pre-treatment and its effects on some properties of veneer surfaces and plywood panels. *Applied Surface Science* 233 (1-4) 268-274.

Ayrilmis, N.; Winandy, J. 2009. Effects of Post Heat-Treatment on Surface Characteristics and Adhesive Bonding Performance of Medium Density Fiberboard. *Materials and Manufacturing Processes* 24 (5): 594-599.

Ayrilmis, N.; Laufenberg, T.; Winandy, J. 2009. Dimensional stability and creep behavior of heat-treated exterior medium density fiberboard. *European Journal of Wood and Wood Products* 67 (3): 287-295.

Ayrilmis, N.; Jarusombuti, S.; Fueangvivat, V.; Bauchongkol, P. 2011a. Effects of thermal treatment of rubberwood fibres on physical and mechanical properties of medium density fibreboard. *Journal of Tropical Forest Science* 23 (1): 10-16.

Ayrilmis, N.; Jarusombuti, S.; Fueangvivat, V.; Bauchongkol, P. 2011b. Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites. *Polymer Degradation and Stability* 96 (5): 818-822.

Bächle, F. 2004. Thermisch vergütetes Holz. *Holzforschung Schweiz* 12 (2): 16-17.

Bächle, H.; Zimmer, B.; Windeisen, E.; Wegener, G. 2010. Evaluation of thermally modified beech and spruce wood and their properties by FT-NIR spectroscopy. *Wood Science and Technology* 44 (3): 421-433.

Bandel, A. 1995. Gluing Wood. CATAS. San Giovanni al Natisone, Udine, Italy. 301 p.

Banoub, J.; Delmas, M. 2003. Structural elucidation of the wheat straw lignin polymer by atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry and matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 38 (8): 900-903.

Bariska, M. 1983. Zur dynamischen Torsionselastizität von Holz. Teil 1. Untersuchungen im Temperaturbereich von 23 bis 350 °C. *Holz als Roh- und Werkstoff* 41 (3): 109-114.

Beall, F.; Eickner, H. 1970. Thermal degradation of wood components: A review of the literature. Research Paper FPL 130. Forest Products Laboratory. Madison, Wisconsin. United States. 29 p.

Bekhta, P.; Łęcka, J.; Morze, Z. 2003. Short-term effect of the temperature on the bending strength of wood-based panels. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (6): 423-424.

Bekhta, P.; Marutzky, R. 2007. Bending strength and modulus of elasticity of particleboards at various temperatures. *Holz Roh Werkst* 65 (2): 163-165.

Bekhta, P.; Niemz, P.; Sedliacik, J. 2012. Effect of pre-pressing of veneer on the glueability and properties of veneer-based products. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (1-3): 99-106.

Bhuiyan, T.; Hirai, N. 2000. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *Journal of Wood Science* 46 (6): 431-436.

Bhuiyan, T.; Hirai, N. 2005. Study of crystalline behaviour of heat-treated wood cellulose during treatments in water. *Journal of Wood Science* 51 (1): 42-47.

Boehme, C.; Hora, G. 1996. Water Absorption and Contact Angle Measurement of Native European, North American and Tropical Wood Species to Predict Gluing Properties. *Holzforschung* 50 (3): 269-276.

Bonigut, J.; Krug, D.; Stephani, B. 2012. Properties of thermally modified medium-density fibreboards. *Holzforschung* 66 (1): 79-83.

Boonstra, M.; Tjeerdsma, B. 2006. Chemical analysis of heat-treated softwoods. *Holz Roh-Werkst.* 64 (3): 204-211.

Boonstra, M.; Rijdsdijk, J.; Sander, C.; Kegel, E.; Tjeerdsma, B.; Militz, H.; Van Acker, J.; Stevens, M. 2006a. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods. *Maderas. Ciencia y tecnología* 8 (3): 193-208.

Boonstra, M.; Rijdsdijk, J.; Sander, C.; Kegel, E.; Tjeerdsma, B.; Militz, H.; Van Acker, J.; Stevens, M. 2006b. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwoods. *Maderas. Ciencia y tecnología* 8 (3): 209-217.

Boonstra, M.; Pizzi, A.; Rigolet, S. 2006c. Correlation of ^{13}C -NMR analysis with fungal decay tests of polymeric structural wood constituents. I. Basidiomycetes. *Journal of Applied Polymer Science* 101 (4): 2639-2649.

Boonstra, M.; Pizzi, A.; Rigolet, S. 2006d. Correlation of ^{13}C -NMR analysis with fungal decay tests of polymeric structural wood constituents. II. Ground contact tests. *Journal of Applied Polymer Science* 102 (1): 616-622.

Boonstra, M.; Pizzi, A.; Zomers, F.; Ohlmeyer, M.; Paul, W. 2006e. The effects of two stage heat treatment process on the properties of particle-board. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (2): 157-164.

Boonstra, M.; Blomberg, J. 2007. Semi-isostatic densification of heat treated radiata pine. *Wood Science and Technology* 41 (7): 607-617.

Boonstra, M.; Van Acker, J.; Tjeerdsma, B.; Kegel, E. 2007a. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. *Annals of Forest Science* 64 (7): 679-690.

Boonstra, M.; Van Acker, J.; Kegel, E.; Stevens, M. 2007b. Optimisation of a two stage heat treatment process: Durability aspects. *Wood Science and Technology* 41 (1): 31-57.

Boonstra, M. 2008. A two-stage thermal modification of wood. Ph.D. dissertation in co supervision Ghent University and Université Henry Poincaré - Nancy 1. 297 p.

Borrega, M.; Kärenlampi, P. 2008a. Mechanical behavior of heat treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. *Holz Roh Werkst* 66 (1): 63-69.

Borrega, M.; Kärenlampi, P. 2008b. Effect of relative humidity on thermal degradation of Norway spruce (*Picea abies*) wood. *Journal of Wood Science* 54 (4): 323-328.

Brauner, A.; Conway, E. 1964. Steaming Walnut for color. *Forest Products Journal* 14 (11): 525-527.

Browne, F. 1958. Theories of the combustion of Wood and its control. A survey of the literature. Rept. N° 2136. Forest Products Laboratory. Madison, Wisconsin. United States. 69 p.

Burmester, A. 1973. Einfluß einer Wärme-Druck-Behandlung halbtrockenen Holzes auf seine Formbeständigkeit. *Holz als Roh- und Werkstoff* 31 (6): 237-243.

Burmester, A. 1975. Zur Dimensionsstabilisierung von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 33 (9): 333-335.

Buyuksari, U. 2012. Physical and mechanical properties of particleboard laminated with thermally compressed veneer. BioResources 7 (1): 1084-1091.

Calonego, F.; Durgante, E.; Furtado, E. 2010. Decay resistance of thermally-modified *Eucalyptus grandis* wood at 140 °C, 160 °C, 180°C, 200 °C and 220 °C. Bioresource Technology 101 (23): 9391-9394.

Cao, Y.; Lu, J.; Huang, R.; Zhao, Y.; Wu, Y. 2011. Evaluation of decay resistance for steam-heat-treated wood. BioResources 6 (4): 4696-4704.

Carrasco, F.; Roy, C. 1992. Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylan-containing biomass. Wood Science and Technology 26 (3): 189-208.

Čermák, P.; Dejmal, A. 2013. The effect of heat and ammonia treatment on color response of oak wood (*Quercus robur*) and comparison of some physical and mechanical properties. Maderas. Ciencia y tecnología 15 (3): 375-389.

Chaouch, M.; Pétrissans, M.; Pétrissans, A.; Gérardin, P. 2010. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. Polymer Degradation and Stability 95 (12): 2255-2259.

Charani, P.; Rovshandeh, J.; Mohebbi, B.; Ramezani, O. 2007. Influence of hydrothermal treatment on the dimensional stability of beech wood. Caspian Journal of Environmental Science 5 (2): 125-131

Chen, C. 1970. Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods. Forest Products Journal 20 (1): 36-41.

Chen, T.; Paulitsch, M. 1974. Inhaltstoffe von Nadeln, Rinde und Holz der Fichte und Kiefer und ihr Einfluß auf die Eigenschaften daraus hergestellter Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 32 (10): 397-401.

Chen, Y.; Gao, J.; Fan, Y.; Tshabalala, M.; Stark, N. 2012. Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood. BioResources 7 (2): 2236-2248.

Chow, P. ; Pickles, K. 1971. Thermal softening and degradation of wood and bark. Wood and Fiber Science 3 (3): 166-178.

Chow. S.; Steiner, P. 1979. Comparison of curing and bonding properties of particleboard- and waferboard-type phenolic resins. Forest Products Journal 29 (11): 49-55.

Christiansen, A. 1990. How oventdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: A critical review of the literature. Part I. Physical responses. Wood and Fiber Science 22 (4): 441-459.

Christiansen, A. 1991. How oventdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: A critical review of the literature. Part II. Chemical reactions. Wood and Fiber Science 23 (1): 69-84.

Christiansen, A. 1997. Effect of overdrying on toughness of yellow-polar veneer. Holz als Roh- und Werkstoff 55 (2-4): 71-75.

Colak, S.; Colakoglu, G. 2004. Volatile acetic acid and formaldehyde emission from plywood treated with boron compound. Building and Environment 39 (5): 533-536.

Çolak, S.; Çolakoğlu, G.; Aydın, I.; Kalaycioğlu, H. 2007a. Effects of steaming process on some properties of eucalyptus particleboard bonded with UF and MUF adhesives. Building and Environment 42 (1): 304-309.

Çolak, S.; Çolakoğlu, G.; Aydın, I. 2007b. Effects of logs steaming, veneer drying and aging on the mechanical properties of laminated veneer lumber (LVL). *Building and Environment* 42 (1): 93-98.

Çolak, S.; Colakoglu, G.; Kalaycioglu, H.; Aydın, I. 2009. Effects of log storage conditions and steaming process on the formaldehyde emissions of particleboard manufactured from eucalyptus (*E. camaldulensis*) wood. *European Journal of Wood and Wood Products* 67 (4): 379-382.

Çolakoğlu, G.; Çolak, S.; Tüfekçi, M. 1998. Einfluß der Dämpfung und Trocknung von Furnieren auf deren Acetylgruppengehalt und die Formaldehydabgabe von Sperrholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (2): 121-123.

Crespo, R.; Torres, M.; Valenzuela, L.; Poblete, H. 2013. Propiedades químicas, color y humectabilidad de partículas de *Laureliopsis philippiana* (tepa) con y sin tratamiento térmico. *Maderas. Ciencia y tecnología* 15 (3): 337-348.

Crespo, R.; Valenzuela, L.; Poblete, H. 2016. Physical Properties of Boards Manufactured with Hygrothermally Treated Tepa (*Laureliopsis philippiana* Looser) Particles. *Drvna Industrija* 67 (3) 263-270.

Crespo, R.; Valenzuela, L.; Poblete, H. 2018. Mechanical Properties and Formaldehyde Release of Boards Manufactured with Hygrothermally Treated Tepa (*Laureliopsis philippiana* Looser) Particles. *Drvna Industrija* 69 (2) 113-120.

Crespo, R.; Torres, M.; Poblete, H. 2020. Hygrothermal Treatment of Tepa (*Laureliopsis philippiana* Looser) Fibers: Effects on Chemical and Physical Properties. *Drvna Industrija* 71 (1) 69-77.

Cziple, F.; Velez, A. 2008. Cell Walls of Wood, Composition, Structure and a few Mechanical Properties. *Analele Universit ii "Eftimie Murgu"* Re i a 15 (1): 133-138.

Dashti, H.; Tarmian, A.; Faezipour, M.; Hedjazi, S.; Shahverdi, M. 2012. Effect of pre-steaming on mass transfer properties of fir wood (*Abies alba* L.); A gymnosperm species with torus margo pit membrane. *BioResources* 7 (2): 1907-1918.

Dautzenberg, G.; Gerhardt, M.; Kamm, B. 2011. Bio-based fuels and fuel additives from lignocellulose feedstock via the production of levulinic acid and furfural. *Holzforschung* 65 (4): 439-451.

Davis, W.; Thompson, W. 1964. Influence of thermal treatments of short duration on the toughness and chemical composition of wood. *Forest Products Journal* 14 (8): 350-356.

Deka, M.; Petrič, M. 2008. Photo-degradation of water borne acrylic coated modified and non-modified wood during artificial light exposure. *BioResources* 3 (2): 346-362.

Del Menezzi, C.; Tomaselli, I. 2006. Contact thermal post-treatment of oriented strandboard to improve dimensional stability: a preliminary study. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (3): 212-217.

Del Menezzi, C.; de Souza, R.; Thompson, R.; Teixeira, D.; Okino, E.; da Costa, A. 2008. Properties after weathering and decay resistance of a thermally modified wood structural board. *International Biodeterioration & Biodegradation* 62 (4): 448-454.

Del Menezzi, C.; Tomaselli, I.; Okino, E.; Teixeira, D.; Santana, M. 2009. Thermal modification of consolidated oriented strandboards: effects on dimensional stability, mechanical properties, chemical composition and

surface color. *European Journal of Wood and Wood Products* 67 (4): 383-396.

De Vetter, L.; Depraetere, G.; Janssen, C.; Stevens, M.; Van Acker, J. 2008. Methodology to assess both the efficacy and ecotoxicology of preservative-treated and modified wood. *Annals of Forest Science* 65 (5): 504.

Diaz-vaz, J. 2003. Anatomía de maderas. Primera edición. Marisa Cuneo Ediciones. Universidad Austral de Chile. Valdivia, Chile. 151 p.

Dietrichs, H. 1964. Das Verhalten von Kohlenhydraten bei der Holzverkernung. *Holzforschung* 18 (1/2): 14-24.

Ding, T.; Gu, L.; Liu, X. 2011a. Influence of steam pressure on chemical changes of heat-treated mongolian pine wood. *BioResources* 6 (2): 1880-1889.

Ding, T.; Gu, L.; Li, T. 2011b. Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated Mongolian pine lumber. *European Journal of Wood and Wood Products* 69 (1): 121-126.

Dix, B.; Roffael, E. 1997. Einfluß der Verkernung und des Baumalters auf die Eigenschaften von Spanplatten aus Kiefernholz (*Pinus sylvestris*) Teil 2: Physikalisch-technologische Eigenschaften und Formaldehydabgabe von Spanplatten aus Kern- und Splintholz der Kiefer. *Holz als Roh- und Werkstoff* 55 (2-4): 103-109.

Doi, S.; Aoyama, M.; Yamauchi, S.; Kurimoto, Y. 2005. Changes of decay and termite durabilities of Japanese larch (*Larix leptolepis*) wood due to high-temperature kiln drying processes. *Journal of Wood Science* 51 (5): 526-530.

Dorner, F.; Berger, D.; Müller, U.; Brüggemann, O.; Panzer, U. 2012. Rapid determination of formaldehyde emission potentials of binders for the woodworking industry. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (1-3): 299-306.

Dubey, M. 2010. Improvements in stability, durability and mechanical properties of radiata pine wood after heat-treatment in a vegetable oil. Ph. D. Thesis. University of Canterbury. Christchurch, New Zealand. 211 p.

Dundar, T.; As, N.; Korkut, S.; Unsal, O. 2008a. The effect of boiling time on the surface roughness of rotary-cut veneers from oriental beech (*Fagus orientalis* L.). *Journal of Materials Processing Technology* 199 (1-3): 119-123.

Dundar, T.; Akbulut, T.; Korkut, S. 2008b. The effects of some manufacturing factors on surface roughness of sliced Makoré (*Tieghemella heckelii* Pierre Ex A.Chev.) and rotary-cut beech (*Fagus orientalis* L.) Veneers. *Building and Environment* 43 (4): 469-474.

Dunky, M.; Lederer, K.; Zimmer, E. 1981. Einfluß der Molgewichtsverteilung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes auf die technologischen Eigenschaften hiermit verleimter Spanplatten. *Holzforschung und Holzverwertung* 33 (4): 61-71.

Dwianto, W.; Tanaka, F.; Inoue, M.; Norimoto, M. 1996. Crystallinity changes of wood by heat or steam treatment. *Wood Research* 83: 47-49.

Edvardsen, K.; Sandland, K. 1999. Increased drying temperature - Its influence on the dimensional stability of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57 (3): 207-209.

El-Naggar, A.; Kandeel, K.; Khafaga, M.; Zahran, A. 2001. Control of Resin Release from Particleboards by Gamma Irradiation. I. Thermal Decomposition Behavior and Structure Morphology. *Journal of Applied Polymer Science* 82 (12): 2869-2881.

Esteves, B.; Domingos, I.; Pereira, H. 2007a. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. *Forest Products Journal* 57 (1/2): 47-52.

Esteves, B.; Velez, A.; Domingos, I.; Pereira, H. 2007b. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology* 41 (3): 193-207.

Esteves, B.; Domingos, I.; Pereira, H. 2008a. Pine wood modification by heat treatment in air. *BioResources* 3 (1): 142-154.

Esteves, B.; Velez, A.; Domingos, I.; Pereira, H. 2008b. Heat induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology* 42 (5): 369-384.

Esteves, B.; Pereira, H. 2009. Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources* 4 (1): 370-404.

Esteves, B.; Videira, R.; Pereira, H. 2011. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. *Wood Science and Technology* 45 (4): 661-676.

Fadl, N.; Rakha, M. 1984. Influence of pH of phenol-formaldehyde resin and thermal treatment on the properties of hardboard. *Holz als Roh- und Werkstoff* 42 (2): 59-42.

Faust, T.; Rice, J. 1986. Effect of veneer surface roughness on glue bond quality southern pine. *Forest Products Journal* 36 (4): 57-62.

Feist, W.; Hajny, G.; Springer, E. 1973. Effect of Storing Green Wood Chips at Elevated Temperatures. *Tappi* 56 (8): 91-95.

Feist, W.; Sell, J. 1987. Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas. *Wood and Fiber Science* 19 (2): 183-195.

Fengel, D. 1966a. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Dritte Mitteilung: Thermisch und mechanisch bedingte Strukturänderungen bei Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 24 (11): 529-536.

Fengel, D. 1966b. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Die Hemicellulosen in unbehandeltem und in thermisch behandeltem und in thermisch behandeltem Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 24 (3): 98-109.

Fengel, D. 1966c. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Erste Mitteilung: Heiß und Kaltwasserextrakte von thermisch behandelten Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 24 (1): 9-14.

Fengel, D. 1967. Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 °C – Vierte Mitteilung: Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 25 (3): 102-110.

Fengel, D.; Przyklenk, M. 1970. Über die Veränderung des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200 C Fünfte Mitteilung:

Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin in Fichtenholz. Holz als Roh- und Werkstoff 28 (7): 254-263.

Fengel, D.; Grosser, D. 1975. Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern Eine Literaturübersicht. Holz als Roh- und Werkstoff 33 (1): 32-34.

Fengel, D.; Wegener, G. 1989. Wood. Chemistry Ultrastructure Reactions. Walter de Gruyter. Berlin, Germany. 613 p.

Figueroa, M.; Moraes, P. 2009. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. Ambiente Construído 9 (4): 157-174.

Follrich, J.; Müller, U.; Gindl, W. 2006. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. Holz als Roh- und Werkstoff 64 (5): 373-376.

Freudenberg, K. 1964. Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. Holzforschung 18 (1-2): 3-9.

Funakoshi, H.; Shiraishi, N.; Norimoto, M.; Aoki, T.; Hayashi, H.; Yokota, T. 1979. Studies on the Thermoplasticization of Wood. Holzforschung 33 (5): 159-166.

Garcia-Jaldon, C.; Dupeyre, D.; Vignon, M. 1998. Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. Biomass and Bioenergy 14 (3): 251-260.

Garrote, G.; Domínguez, H.; Parajó, A. 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz als Roh- und Werkstoff 57 (3): 191-202.

Garrote, G.; Domínguez, J.; Pajaró, C. 2001. Study on the deacetylation of hemicelluloses during the hydrothermal processing of Eucalyptus

wood. Holz als Roh- und Werkstoff 59 (1-2): 53-59.

Gäumann, E. 1928. Die chemische Zusammensetzung des Fichten- und Tannenholzes in den verschiedenen Jahreszeiten. Flora 123 (23): 344-385.

Gerardin, P.; Petric, M.; Petrissans, M.; Lambert, J.; Ehrhardt, J. 2007. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. Polymer Degradation and Stability 92 (4): 653-657.

Giebeler, E. 1983. Dimensionsstabilisierung von Holz durch eine Feuchte/Wärme/Druck-Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 41 (3): 87-94.

Giménez, A.; Moglia, J.; Hernández, P.; Gerez, R. 2005. Anatomía de Madera. Segunda Edición. Universidad Nacional Santiago del Estero. Facultad de Ciencias Forestales. Santiago del Estero, Argentina. 83 p.

González-Peña, M.; Breese, M.; Hill, C. 2004. Hygroscopicity in Heat-Treated Wood: Effect of extractives. In: Proceedings of ICECFOP1 1st International Conference on Environmentally Compatible Forest Products. Oporto, Portugal. pp. 105-119.

González-Peña, M.; Hale, M. 2009. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 1: Colour evolution and colour changes. Holzforschung 63 (4): 385-393.

González de Cademartori, P.; Schneid, E.; Gatto, D.; Stangerlin, D.; Beltrame, R. 2013. Thermal Modification of Eucalyptus grandis Wood: variation of colorimetric parameters. Maderas. Ciencia y tecnología 15 (1): 57-64.

Goring, D. 1963. Thermal softening of lignin, hemicelluloses and cellulose. Pulp and Paper Magazine of Canada 64 (12): 517-527.

Gosselink, R.; Krosse, A.; van der Putten, J.; van der Kolk, J.; Klerk-Engels, B.; van Dam, J. 2004. Wood preservation by low-temperature carbonization. *Industrial Crops and Products* 19 (1): 3-12.

Graf, N.; Wagner, S.; Begander, U.; Trinkaus, P.; Boechzelt, H. 2005. Gaseous emissions from thermal wood modification as a source for fine chemicals recovery. Joanneum Research GmbH.

Graf, N.; Haas, W.; Böchzelt, H. 2003. Characterisation of gaseous emissions from a small-size industrial plant for thermal wood modification by GC/MS. Joanneum Research GmbH.

Grigoriou, A. 1982. Beeinflussung der Spanplatteneigenschaften durch Anwendung hoher Temperaturen auf deren Oberflächen. *Holzforschung und Holzverwertung* 34 (1): 1-3.

Guller, B. 2012. Effects of heat treatment on density, dimensional stability and color of *Pinus nigra* wood. *African Journal of Biotechnology* 11 (9): 2204-2209.

Gündüz, G.; Korkut, S.; Korkut, D. 2008. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyani Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood. *Bioresource Technology* 99 (7): 2275-2280.

Gunduz, G.; Aydemir, D. 2009. Some Physical Properties of Heat-Treated Hornbeam (*Carpinus betulus* L.) Wood. *Drying Technology* 27 (5): 714-720.

Gunduz, G.; Aydemir, D.; Karakas, G. 2009. The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. *Materials and Design* 30 (10): 4391-4395.

Gunduz, G.; Aydemir, D.; Onat, S.; Akgun, K. 2011. The effects of tannin and thermal treatment on physical and mechanical properties of laminated chestnut wood composites. *BioResources* 6 (2): 1543-1555.

Gurău, L.; Câmpean, M.; Olărescu, A.; Porojan, M.; Marton, N. 2012. The effect of the heat treatment of sessile oak wood (*Quercus petraea* L.) from young trees on the properties of panels with transversal grain. *Pro Ligno* 8 (2): 53-67.

Hakkou, M.; Pétrissans, M.; Zoulalian, A.; Gérardin, P. 2005. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability* 89 (1): 1-5.

Hakkou, M.; Pétrissans, M.; Gérardin, P.; Zoulalian, A. 2006. Investigation of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2): 393-397.

Hemingway, R. 1969. Thermal Instability of Fats Relative to Surface Wettability of Yellow Birchwood (*Betula lutea*). *TAPPI* 52 (11): 2149-2155.

Hill, C. 2006. Wood modification. Chemical, thermal, and other processes. School of Agricultural and Forest Sciences, University of Wales, Bangor. John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, England. 296 p.

Hillis, W.; Rozsa, A. 1978. The softening temperatures of wood. *Holzforschung* 32 (2): 69-73.

Hillis, W. 1984. High temperature and chemical effects on wood stability. Part 1. General considerations. *Wood Science and Technology* 18 (4): 281-293.

Hillis, W.E.; Rozsa, A.N. 1985. High temperature and chemical effects on wood stability. Part 2. The effect of heat on the softening of radiate

pine. *Wood Science and Technology* 19 (1): 57-66.

H'ng, P.; Lee, S.; Lum, W. 2012. Effect of Post Heat Treatment on Dimensional Stability of UF Bonded Particleboard. *Asian Journal of Applied Sciences* 5 (5): 299-306.

Hofmann, T.; Rétfalvi, T.; Albert, L.; Niemz, P. 2008. Investigation of the chemical changes in the structure of wood thermally modified within a nitrogen atmosphere autoclave. *Wood Research* 53 (3): 85-98.

Hofmann, T.; Wetzig, M.; Rétfalvi, T.; Sieverts, T.; Bergemann, H.; Niemz, P. 2013. Heat-treatment with the vacuum-press dewatering method: chemical properties of the manufactured wood and the condensation water. *European Journal of Wood and Wood Products* 71 (1): 121-127.

Homan, W.; Tjeerdsma, B.; Beckers, E.; Joressen, A. 2000. Structural and other properties of modified Wood. 8p. In: *World Conference on Timber Engineering*. Session 3. 3.5 Material properties of timber. Whistler, Canada. 16 p.

Homan, W.; Jorissen, A. 2004. Wood modification developments. *HERON* 49 (4): 361-386.

Hsu, W., W. Schwald., J. Schwald y J. Schields. 1988. Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. Part 1: Steam pretreatment. *Wood Science and Technology* 22 (3): 281-289.

Huang, X.; Kocaefe, D.; Kocaefe, Y.; Boluk, Y.; Pichette, A. 2012. Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering. *Wood Science and Technology* 46 (6): 1215-1237.

Ibach, R. 2010. Specially Treatments. Chapter 19. In. Wood Handbook. Wood as an Engineering Material. Centennial Edition. Forest Products Laboratory. United States Department of Agriculture Forest Service. Madison, Wisconsin. 508 p.

Ifju, G. 1964. Tensile strength behaviour as a function of cellulose in wood. Forest Products Journal 14 (8): 366-372.

Inari, G.; Petrissans, M.; Lambert, J.; Ehrhardt, J.; Gérardin, P. 2006. XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. Surface and Interface Analysis 38 (10): 1336-1342.

Inari, G.; Petrissans, M.; Petrissans, A.; Gérardin, P. 2009. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. Polymer Degradation and Stability 94 (3): 365-368.

Iswanto, A.; Febrianto, F.; Wahyudi, I.; Hwang, W.; Lee, S.; Kwon, J.; Kwon, S.; Kim, N.; Kondo, T. 2010. Effect of Pre-treatment Techniques on Physical, Mechanical and Durability Properties of Oriented Strand Board Made from Sentang wood (*Melia excelsa* Jack). Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University 55 (2): 371-377.

Jansson, M. 1982. Hardboard quality when produced in closed white water systems. Forest Products Journal 32 (6): 39-46.

Jämsä, S.; Viitaniemi, P. 2001. Heat treatment of wood - better durability without chemicals. In: Review on heat treatments of wood. European Thematic Network for Wood Modification. The European Commission. Hamburg, Germany. 66 p.

Jayme, G. 1944. Mikro-Quellungsmessungen an Zellstoffen. Papier-Fabrikant/Wochenblatt für Papierfabrikation 42 (6): 187-194.

Jayne, G.; Fengel, D. 1963. Über die Veränderung des Feinbaus feuchter Zellstoffe bei der Trocknung. Das Papier 17 (10a): 550-555.

Johns, W.; Myers, G.; Motter, W. 1987. Bondability of wood surfaces. In: Maloney, T. ed. Proceedings 21st International particleboard/composite materials symposium. Washington State University. Pullman, Washington. pp. 253-278.

Jones, D.; Hill, C. 2007. Wood modification – a brief overview of the technology. In: Proceedings of the 5th COST E34 International Workshop on Bonding of Modified Wood. Bled, Slovenia. 120 p.

Kakaras, I.; Papadopoulos, A. 2004. The effects of drying temperature of wood chips upon the internal bond strength of particleboard. Journal of the Institute of Wood Science 16 (5): 277-279.

Kamdem, D.; Pizzi, A.; Jermannaud, A. 2002. Durability of heat-treated wood. Holz als Roh- und Werkstoff 60 (1): 1-6.

Kamke, F.; Winandy, J. 2008. Issues and Concepts for Making Durable Composites. In: McCown, C.; Williams, B. Proceedings one hundred fourth annual meeting of the American Wood Protection Association. Portland, OR. Birmingham, AL. American Wood Protection Association. 104: 116-124.

Kariz, M.; Sernek, M. 2010. Bonding of Heat-Treated Spruce with Phenol-Formaldehyde Adhesive. Journal of Adhesion Science and Technology 24 (9/10): 1703-1716.

Karlsson, O.; Yang, Q.; Sehlstedt-Persson, M.; Morén, T. 2012a. Heat treatments of high temperature dried Norway spruce boards: Saccharides and furfurals in sapwood surfaces. BioResources 7 (2): 2284-2299.

Karlsson, O.; Tornaiainen, P.; Dagbro, O.; Granlund, K.; Morén, T. 2012b. Presence of water-soluble compounds in thermally modified wood: carbohydrates and furfurals. *BioResources* 7 (3): 3679-3689.

Kartal, S.; Hwang, W.J.; Imamura, Y. 2007. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. *Journal of Wood Science* 53 (5): 454-457.

Kaygin, B.; Gunduz, G.; Aydemir, D. 2009. Some Physical Properties of Heat-Treated Paulownia (*Paulownia elongata*) Wood. *Drying Technology* 27 (1): 89-93.

Kehr, E.; Schilling, W. 1965. Untersuchungen über die Eignung verschiedener Holzarten und -sortimente zur Herstellung von Spanplatten. 7 Mitteilung: Eiche, Aspe, Pappel, Hainbuche, Ulme, Lärche sowie als Vergleichsholzarten Fichte und Kiefer. *Holztechnologie* 6 (4): 225-232.

Kelley, S.; Elder, T.; Groom, L. 2005. Changes in the chemical composition and spectroscopy of loblolly pine medium density fiberboard furnish as a function of age and refining pressure. *Wood Fiber Science* 37 (1): 14-22.

Klauditz, W.; Stegmann, G. 1955. Beiträge zur Kenntnis des Ablaufes und der Wirkung thermischer Reaktionen bei der Bildung von Holzwerkstoffen. *Holz als Roh- und Werkstoff* 13 (11): 434-440.

Klyuev, L.; Grebennikov, S. 1999. Clusterization in polymers within the framework of the zimm-lundberg and quasi-chemical models of sorption. *Russian Journal of Physical Chemistry* 73 (9): 530-1532.

Kocaefe, D.; Chaudhry, B.; Poncsak, S.; Bouazara, M.; Pichette, A. 2007. Thermogravimetric study of high temperature treatment of aspen: effect of treatment parameters on weight loss and mechanical properties. *Jour-*

nal of Materials Science 42 (3): 854-866.

Kocaefe, D.; Poncsak, S.; Boluk, Y. 2008a. Effect of thermal treatment on the chemical composition and mechanical properties of birch and aspen. *BioResource* 3 (2): 517-537.

Kocaefe, D.; Poncsak, S.; Doré, G.; Younsi, R. 2008b. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. *Holz als Roh- und Werkstoff* 66 (5): 355-361.

Kocaefe, D.; Shi, J.; Yang, D.; Bouazara, M. 2008c. Mechanical properties, dimensional stability, and mold resistance of heat-treated jack pine and aspen. *Forest Products Journal* 58 (6): 88-93.

Kocaefe, D.; Poncsak, S.; Tang, J.; Bouazara, M. 2010. Effect of heat treatment on the mechanical properties of North American jack pine: thermogravimetric study. *Journal of Materials Science* 45 (3): 681-687.

Kollmann, F. 1951. Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Band 1. Anatomie und Pathologie, Chemie, Physik, Elastizität und Festigkeit. 2 Auflage. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, Deutschland. 1050 s.

Kollmann, F.; Schneider, A. 1963. Über das Sorptionsverhalten wärmebehandelter Hölzer. *Holz als Roh- und Werkstoff* 21 (3): 77-85.

Kollmann, F.; Fengel, D. 1965. Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 23 (12): 461-468.

Kollmann, F.; Sachs, I. 1967. The effects of Elevated Temperature on Certain Wood Cells. *Wood Science and Technology* 1 (1): 14-25.

Kollmann, F. 1968. Mechanics and rheology of wood. In: Kollmann, F.; Coté, W. Principles of wood science and technology. I. Solid wood. Springer-Verlag. Berlin, Germany. p 292-414. 592 p.

Korkut, D.; Guller, B. 2008. The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. *Bioresource Technology* 99 (8): 2846-2851.

Korkut, S.; Akgü, M.; DüNDAR, T. 2008a. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. *Bioresource Technology* 99 (6): 1861-1868.

Korkut, S.; Kök, M.; Korkut, D.; Gürleyen T. 2008b. The effects of heat treatment on technological properties in Red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. *Bioresource Technology* 99 (6): 1538-1543.

Korkut, D.; Korkut, S.; Bekar, I.; Budakçı, M.; Dilik, T.; Çakıcıer, N. 2008c. The Effects of Heat Treatment on the Physical Properties and Surface Roughness of Turkish Hazel (*Corylus colurna* L.) Wood. *International Journal of Molecular Sciences* 9 (9): 1772-1783.

Korkut, S.; Budakçı, M. 2009. Effect of High-Temperature Treatment on the Mechanical Properties of Rowan (*Sorbus aucuparia* L.). *Drying Technology* 27 (11): 1240-1247.

Korkut, S.; Alma, M.; Elyildirim, Y. 2009. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of European Hophornbeam (*Ostrya carpinifolia* Scop.) wood. *African Journal of Biotechnology* 8 (20): 5316-5327.

Korkut, S.; Budakçı, M. 2010. The effect of high-temperature heat-treatment on physical properties and surface roughness of Rowan (*Sorbus aucuparia* L.). *Wood Research* 55 (1): 67-78.

Košíková, B.; Mlynár, J.; Zákutná, L.; Joniak, D.; Micko, M. 1990. The Relationship between Ultrastructure and Lignin Extractability of Steamed Hardwoods. *Holzforschung* 44 (4): 249-255.

Košíková, B.; Hricovini, M.; Cosentino, C. 1999. Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes. *Wood Science and Technology* 33 (5): 373-380.

Kotilainen, R.; Toivannen, T.; Alén, R. 2000. FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 20 (3): 307-320.

Krackler, V.; Camathias, U.; Ammann, S.; Niemz, P. 2011. Untersuchungen zum Feuchteverhalten und zur Porosität von thermisch modifiziertem Holz. *Bauphysik* 33 (6): 374-381.

Krackler, V.; Unger, W.; Richter, S.; Wetzig, M.; Hofmann, T.; Rétfalvi, T.; Niemz, P. 2013. Einfluss der Technologie und verfahrenstechnischer Parameter auf die Pilzresistenz und die chemischen Eigenschaften von industriell wärmebehandeltem Nadel- und Laubholz. *Forstarchiv* 84 (3): 81-92.

Kreber, B.; Haslett, A.; McDonald, A. 1999. Kiln brown stain in radiata pine: A short review on cause and methods for prevention. *Forest Products Journal* 49 (4): 66-70.

Krug, D.; Kehr, E. 2001. Einfluss des Aufschlussdruckes bei der Fasertoffherstellung auf die Quellungsvergütung von MDF. *Holz als Roh- und Werkstoff* 59 (5): 342-343.

Kubojima, Y.; Okano, T.; Ohta, M. 1998. Vibrational properties of Sitka spruce heat-treated in nitrogen gas. *Journal of Wood Science* 44 (1): 73-77.

Kubojima, Y.; Okano, T.; Ohta, M. 2000a. Vibrational properties of heat-treated green wood. *Journal of Wood Science* 46 (1): 63-67.

Kubojima, Y.; Okano, T.; Ohta, M. 2000b. Bending strength and toughness of heat-treated wood. *Journal of Wood Science* 46 (1): 8-15.

Kürschner, K.; Melcerová, A. 1965a. Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung Teil I. Chemische Veränderungen von Sägespänen bei 1-28 tägiger Erhitzung auf 80-160 °C. *Holzforschung* 19 (6): 161-170.

Kürschner, K.; Melcerová, A. 1965b. Über die chemischen Veränderungen des Buchenholzes bei thermischer Behandlung Teil II. Chemische Veränderungen von Buchenholz-Kantlen bei 1-2 tägiger Erhitzung auf 80-130 °C unter besonderer Berücksichtigung der UV-Absorptionsspektren. *Holzforschung* 19 (6): 171-178.

Lebow, P.; Winandy, J. 1998. The role of grade and thickness in the degradation of fire-retardant-treated plywood. *Forest Products Journal* 48 (6): 88-94.

Lekounougou, S.; Pétrissans, M.; Jacquot, J.; Gelhaye, E.; Gérardin, P. 2009. Effect of heat treatment on extracellular enzymatic activities involved in beech wood degradation by *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology* 43 (3-4): 331-341.

Lelis, R.; Roffael, E. 1995. Über die Reaktivität von Douglasiensplint- und -kernholz und deren Heißwasserextrakte gegenüber Formaldehyd. *Holz als Roh- und Werkstoff* 53 (1):12-16.

Lenth, C.; Haslett, A. 2003. Moisture uptake patterns in pressure steaming of Radiata Pine. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (6): 444-448.

LeVan, S.; Ross, R.; Winandy, J. 1990. Effects of fire retardant chemicals on bending properties of wood at elevated temperatures. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Res. Pap. FPL-RP-498. Madison, United States. 24 p.

Lykidis, C.; Grigoriou, A. 2008. Hydrothermal recycling of waste and performance of the recycled wooden particleboards. *Waste Management* 28 (1): 57-63.

Manninen, A.; Pasanen, P.; Holopainen J. 2002. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. *Atmospheric Environment* 36 (11): 1763-1768.

Marton, J.; Felipe, M.; Silva, J. 2003. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. *Revista Analytica* 3: 45-53.

Matsuo, M.; Umemura, K.; Kawai, S. 2012. Kinetic analysis of color changes in cellulose during heat treatment. *Journal of Wood Science* 58: 113-119.

Mayes, D.; Oksanen, O. 2002. *Thermowood Handbook*. Finnforest, Stora Enso Timber. 52 p.

Mburu, F.; Dumarçay, S.; Huber, F.; Petrissans, M.; Gérardin, P. 2007. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: Characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. *Biore-source Technology* 98 (18): 3478-3486.

Mburu, F.; Dumarçay, S.; Bocquet, J. F.; Pétrissans, M.; Gérardin, P. 2008. Effect of chemical modifications caused by heat treatment on me-

chanical properties of *Grevillea robusta* wood. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2): 401-405.

McCurdy, M. 2005. Efficient kiln drying of quality softwood timber. Ph.D thesis. University of Canterbury. Christchurch, New Zealand. 231 p.

Melcer, I.; Melcerová, A.; Šindler, J. 1982. **Veränderungen der chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Eschenholz (*Fraxinus excelsior* L.) bei hydrothermischer Behandlung.** *Holztechnologie* 23 (1): 50-52.

Mendes, R.; Júnior, G.; de Almeida, N.; Surdi, P.; Barbeiro, I. 2013. Effect of thermal treatment on properties of OSB panels. *Wood Science and Technology* 47 (2): 243-256.

Metsä-Kortelainen, S.; Antikainen, T.; Viitaniemi, P. 2006. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (3): 192-197.

Metsä-Kortelainen, S.; Viitanen, V. 2012. Wettability of sapwood and heartwood of thermally modified Norway spruce and Scots pine. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (1-3): 135-139.

Miklečić, J.; Kaša, A.; Jirouš-Rajković, V. 2012. Colour changes of modified oak wood in indoor environment. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (1-3): 385-387.

Militz, H.; Tjeerdsma, B. 2001. Heat treatment of wood by the Plato Process. In: Review on heat treatments of wood. European Thematic Network for Wood Modification. The European Commission. Hamburg, Germany. 66 p.

Militz, H. 2002. Heat Treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art. In: Proceedings of Conference on Enhancing the durability of lumber and engineered wood products. Forest Products Society. Madison, United States. 19 p.

Millett, M.; Gerhards, G. 1972. Accelerated aging: residual weight and flexural properties of wood heated in air at 115 °C to 175 °C. *Wood Science* 4 (4): 193-201.

Mitchell, P. 1988. Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air, nitrogen, or oxygen. *Wood and Fiber Science* 20 (3): 320-355.

Mitsui, K.; Murata, A.; Tolvaj L. 2004. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 3. Monitoring by DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 62 (3): 164-168.

Mitsui, K.; Inagaki, T.; Tsuchikawa, S. 2008. Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy. *Biomacromolecules* 9 (1): 286-288.

Mohareb, A.; Sirmah, P.; Pétrissans, M.; Gérardin, P. 2012. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (4): 519-524.

Mohebbi, B.; Ilbeighi, F.; Kazemi-Najafi, S. 2008. Influence of hydrothermal modification of fibers on some physical and mechanical properties of medium density fiberboard (MDF). *Holz als Roh- und Werkstoff* 66 (3): 213-218.

Momohara, I.; Ohmura, W.; Kato, H.; Kubojima, Y. 2003. Effect of High-Temperature Treatment on Wood Durability against the Brown-rot

Fungus, *Fomitopsis palustris*, and the Termite, *Coptotermes formosanus*. 8th International IUFRO Wood Drying Conference. 284-287 p.

Mouras, S.; Girard, P.; Rousset, P.; Permadi, P.; Dirol, D.; Labat, G. 2002. Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. *Annals of Forest Science* 59 (3): 317-326.

Myers, G. 1977. How fiber acidity affected functional properties of dry-formed hardboards. U.S. Department of Agriculture. Forest Service. Research Paper FPL 282. Forest Products Laboratory. Madison, Wisconsin. 8 p.

Myers, G. 1978. How Adjusting Fiber Acidity Improved Strength of Dry-Formed Hardboards. *Forest Products Journal* 28 (3): 48-50.

Myers G.; McNatt, D. 1985. Fiberboard and hardboard research at the Forest Products Laboratory: A 50-year summary. Gen. Tech. Rep. FPL-47. U.S. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory. Madison, Wisconsin. 39 p.

Nazerian, M.; Ghalehno, M.; Kashkooli, A. 2011. Effect of Wood Species, Amount of Juvenile Wood and Heat Treatment on Mechanical and Physical Properties of Laminated Veneer Lumber. *Journal of Applied Sciences* 11 (6): 980-987.

Nelson, N. 1973. Effects of Wood and pulp properties on medium-density, dry-formed hardboard. *Forest Products Journal* 23 (9): 72-80.

Nemli, G.; Kırıcı, H.; Temiz, A. 2004. Influence of impregnating wood particles with mimosa bark extract on some properties of particleboard. *Industrial Crops and Products* 20 (3): 339-344.

Nguila Inari, G.; Petrissans, M.; Gerardin, P. 2007. Chemical reactivity of heat treated wood. *Wood Science and Technology* 41 (2): 157-168.

Niemz, P. 2002. Thermisch vergütetes Fichtenholz. *Holzforschung Schweiz* 10 (1): 28-29.

Niemz, P.; Bekhta, P. 2002. Untersuchungen zu Eigenschaften von thermisch vergütetem Fichtenholz. *Holz* 4: 31-34.

Niemz, P.; Juacida, R.; Torres, M. 2002. Thermoholz mit höherer Resistenz gegen Pilzbefall – Mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung steigt Beständigkeit gegen zerstörende Pilze an. *Holz-Zentralblatt* 128 (95): 1110.

Niemz, P.; Bächle, F.; Brox, M. 2003a. Vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen Methoden der thermischen Vergütung von Fichtenholz. *Holz* 6: 33-37.

Niemz, P.; Mariani, S.; Torres, M. 2003b. Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Holz – Ligningehalt bleibt bis zu einer Temperatur von 100 bis 150 °C constant. *Holz-Zentralblatt* 129 (2): 42.

Niemz, P.; Mariani, S.; Torres, M. 2004a. Einfluss der hydrothermischen Behandlung von *Picea abies* (L.) Karten und *Eucalyptus nitens* (Deane & Maiden) Maiden auf die chemische Zusammensetzung des Holzes. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 155 (12): 544-547.

Niemz, P.; Ugalde, G.; Torres, M. 2004b. Untersuchungen Zur hydrothermischen Vergütung von Fichtenholz. *Holz* 5: 31-32.

Niemz, P. 2005. Herstellung und Eigenschaften von thermisch vergütetem Holz – eine Übersicht. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 156 (11): 408-410.

Niemz, P.; Mohni, C. 2005. Untersuchungen zu ausgewählten Eigenschaften von thermisch vergütetem Laubholz. Holz 5: 19-20.

Niemz, P.; Bächle, F. 2008. Thermoholz und seine Merkmale – Untersuchungen zu ausgewählten Eigenschaften von im Autoklav industriell thermisch vergütetem Laubholz. HOB Die Holzbearbeitung 11: 70-73.

Niemz, P.; Hofmann, T.; Rétfalvi, T. 2010. Investigation of chemical changes in the structure of thermally modified Wood. Maderas. Ciencia y tecnología 12 (2): 69-78.

Niemz, P.; Wetzig, M. 2011. Auf spezielle Einsatzbereiche konzentriert – Einsatz von Thermoholz: Eigenschaften, Verarbeitung, Praxiserfahrungen. Holz-Zentralblatt 137 (1): 24-25.

Nuopponen, M.; Vuorinen, T.; Jämsä, S.; Viitaniemi, P. 2003. The effects of heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. Wood Science and Technology 37 (2): 109-115.

Nuopponen, M., Vuorinen, T., Jamsä, S., Viitaniemi, P. 2004a. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman spectroscopies. Journal of Wood Chemistry and Technology 24 (1): 13-26.

Nuopponen, M.; Wikberg, H.; Vuorinen, T.; Maunu, S.; Jämsä, S.; Viitaniemi, P. 2004b. Heat-Treated Softwood Exposed to Weathering. Journal of Applied Polymer Science 91 (4): 2128-2134.

Nunes, L.; Nobre, T.; Rapp, A. 2004. Thermally modified wood in choice tests with subterranean termites. COST E37. Reinbeck.

Okino, E.; Teixeira, D.; Del Menezzi, C. 2007. Post-thermal treatment of oriented strandboard (OSB) made from cypress (*Cupressus glauca*

lam.). Maderas. Ciencia y tecnología 9 (3): 199-210.

Oliveira, R.; André Brisolari, A.; Almir Sales, A.; Gonçalves, D. 2010. Wettability, Shrinkage and Color Changes of *Araucaria angustifolia* After Heating Treatment. *Materials Research* 13 (3): 351-354.

Packman, D. 1960. The Acidity of Wood. *Holzforschung* 14 (6): 178-183.

Paul, W.; Ohlmeyer, M.; Leithoff, H.; Boonstra, M.; Pizzi, A. 2006. Optimising the properties of OSB by a one-step heat pre-treatment process. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (3): 227-234.

Paul, W.; Ohlmeyer, M.; Leithoff, H. 2007. Thermal modification of OSB-strands by a one-step heat pre-treatment-Influence of temperature on weight loss, hygroscopicity and improved fungal resistance. *Holz als Roh- und Werkstoff* 65 (1): 57-63.

Paul, W.; Ohlmeyer, M. 2010. Thermally and Chemically Modified Wood-Based Panels. Chapter 8. In: *Wood-Based Panels: An Introduction for Specialists*. Brunel University Press. London, England. 304 p.

Pelen, P., Poblete, H., Inzunza, L. 1998. Duramen y albura de *Acacia melanoxylon* como materia prima para tableros de partículas. *Bosque* 19 (2): 29-36.

Pessoa, A.; Filho, E.; Brito, J. 2006. Avaliação da madeira termorretrificada de *Eucalyptus grandis*, submetida ao ataque de cupim de madeira seca, *Cryptotermes brevis*. *Scientia Forestalis* 72: 11-16.

Peters, J.; Fischer, K.; Fisher, S. 2008. Characterization of emissions from thermally modified wood and their reduction by chemical treatment. *BioResources* 3 (2): 491-502.

Petersen, H.; Reuther, W.; Eisele, W.; Wittmann, O. 1973. Zur Formaldehydabspaltung bei der Spanplattenerzeugung mit Harnstoff-Formaldehyd-Bindemitteln. Zweite Mitteilung: Der Einfluß von Festharzmenge, Presszeit und Presstemperatur. Holz als Roh- und Wersktstoff 31 (12): 465-469.

Petric, M.; Knehtl, B.; Krause, A.; Militz, H.; Pavlic, M.; Pétrissans, M.; Rapp, A.; Tomazic, M.; Welzbacher, C.; Gérardin, P. 2007. Wettability of waterborne coatings on chemically and thermally modified pine wood. Journal of Coatings Technology and Research 4 (2): 203-206.

Pfriem, A.; Zuer, M.; Wagenführ, A. 2009. Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry. Holzforschung 63 (1): 94-98.

Phetkaew, W.; Kyokong, B.; Khongtong, S.; Mekanawakul, M. 2009. Effect of pre-treatment and heat treatment on tensile and thermal behavior of Parawood strands. Songklanakarin Journal of Science and Technology 31 (3): 323-330.

Phuong, L.; Shida, S.; Saito Y. 2007. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. Journal of Wood Science 53 (3): 181-186.

Pincelli, A.; Brito, J.; Corrente, J. 2002. Avaliação da termorretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea*. Scientia Forestalis 61: 122-132.

Pizzi, A. 1983. Aminoresin Wood Adhesives. Chapter 2. In: Pizzi, A. Ed. Wood Adhesives. Chemistry and Technology. Marcel Dekker, INC. New York, United States. 362 p.

Plath, E.; Plath, L. 1957. Dämpfen von Rundholz – Zweite Mitteilung:

Mikroskopische Untersuchungen über das Dämpfen von Rotbuche. Holz als Roh- und Werkstoff 15 (2): 80-86.

Poblete, H. 1983. Veränderungen in Holzspänen Während der Trocknung und des Pressens zu Holzspanplatten. Dissertation zur Doktorgrades. Georg August Universität zu Göttingen. 157 p.

Poblete, H.; Roffael, E. 1985. Über chemische Veränderungen in Holzspänen bei der Herstellung von Harnstoff-Formaldehydharz-gebundenen Spanplatten. Holz als Roh- und Werkstoff 43 (2): 57-62.

Poblete, H.; Zárate, M. 1986. Influencia de los extraíbles sobre las propiedades de la madera y su utilización como materia prima. Publicación Docente N° 20. Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Austral de Chile. Valdivia, Chile. 55 p.

Poblete, H. 2001. Tableros de partículas. Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias Forestales. Editorial El Kultrún. Valdivia, Chile. 177 p.

Poblete, H., Niemz, P., Baechle, F., Schanack, F. 2005. Investigation on hydrothermal treatment of *Pinus radiata* D. Don. Wood Research 50 (1): 2005.

Poblete, H.; Burgos, R. 2010. Eucalyptus nitens como materia prima para tableros de partículas. Maderas. Ciencia y tecnología 12 (1): 25-35.

Poncsák, S.; Kocaefe, D.; Bouazara, M.; Pichette, A. 2006. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). Wood Science and Technology 40 (8): 647-663.

Popper, R., P. Niemz y G. Eberle. 2005. Untersuchungen zum Sorptions- und Quellungsverhalten von thermisch behandeltem Holz. Holz

als Roh- und Werkstoff 63 (2): 135-148.

Popper, R.; Niemz, P.; Torres, M. 2006. Einfluss des Extraktstoffanteils ausgewählter fremdländischer Holzarten auf deren Gleichgewichtsfeuchte. Holz als Roh- und Werkstoff 64 (6): 491-496.

Poth, S.; Monzon, M.; Tippkötter, N.; Ulber, R. 2011. Lignocellulosic biorefinery: process integration of hydrolysis and fermentation (SSF process). Holzforschung 65 (5): 633-637.

Que, Z.; Furuno, T.; Katoh, S.; Nishino, Y. 2007a. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. Building and Environment 42 (3): 1242-1249.

Que, Z.; Furuno, T.; Katoh, S.; Nishino, Y. 2007b. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. Building and Environment 42 (3): 1257-1263.

Rapp, A.; Sailer, M.; Peek, R. 2000. Innovative Holzvergütung zur Erhöhung der Dauerhaftigkeit. Mitteilungen der Bundesforschungsanstalt fuer Forst- und Holzwirtschaft 200: 27-34.

Rapp, A.; Militz, H.; Bravery, A. 2001. Review on heat treatments of wood. European Thematic Network for Wood Modification. The European Commission. Hamburg, Germany. 66 p.

Rapp, A.; Sailer, M. 2001. Oil heat treatment of wood in Germany - State of the art. In: Rapp, A. Review on heat treatment of wood. European Commission. Cost action E22 Environmental optimisation of wood protection. Proceedings of Special Seminar. Antibes, France. 66 p.

Rétfalvi, T.; Hofmann, T.; Albert, L.; Niemz, P. 2009. The environmental chemical features of waste water originated from the thermal treatment of wood. *Wood Research* 54 (4): 13-22.

Roffael, E.; Schaller, K. 1971. Einfluß thermischer Behandlung auf Cellulose. *Holz als Roh- und Werkstoff* 29 (7): 275-278.

Roffael, E. 1979. Zur Erfassung von Verhornungen bei der Trocknung von initialfeuchten Zellstoffen. *Holzforschung* 33 (2): 33-35.

Roffael, E.; Stegmann, G. 1983. Bedeutung der Holz-Extraktstoffe in chemisch-technologischer Hinsicht. *Adhäsion* 27 (7/8): 7-11, 14-19.

Roffael, E. 1987a. Wie wirkt sich die Trocknung von Kiefernholzspänen auf die Festigkeit von Spanplatten aus?. Teil 1: Bindung von Holzspänen mit PMDI-klebstoffen. *Adhäsion* 31 (7/8): 37-41.

Roffael, E. 1987b. Einfluß der Trocknungsbedingungen auf Kiefernspäne und ihre Verleimbarkeit mit UF-Harzen. *Holz als Roh- und Werkstoff* 45 (11): 449-456.

Roffael, E. 1988. Drying of pine particles and the effect on the strength of particleboard. *Proceedings 21st International Particleboard/Composite Materials Symposium*. Washington State University. Pullman, United States. 361-381 pp.

Roffael, E. 1989a. Zur Bildung von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. *Holz-Zentralblatt* 115 (7): 112, 114-115.

Roffael, E. 1989b. Abgabe von flüchtigen organischen Säuren aus Holzspänen und Holzspanplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 47 (11): 447-452.

Roffael, E.; Kraft, R.; Niemz, P. 2008. Formaldehydabgabe und Säureanteil in Thermoholz – Formaldehydabgabe aus den Laubhölzern Buche und Eiche deutlich niedriger als aus Fichtenholz. *Holz-Zentralblatt* 134 (50): 1418.

Roffael, E.; Johnsson, B.; Engström, B. 2010. On the measurement of formaldehyde release from low-emission wood-based panels using the perforator method. *Wood Science and Technology* 44 (3): 369-377.

Roffael, E. 2012. Influence of resin content and pulping temperature on the formaldehyde release from medium density fibreboards (MDF). *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (5): 651-654.

Roffael, E.; Kraft, R. 2012. Einfluss der thermischen Modifizierung von Holz auf das Wasserrückhaltevermögen (WRV-Wert). *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (1-3): 393-395.

Roffael, E.; Uhde, M. 2012. Influence of storage on the emission of volatile acids from wood chips. *European Journal of Wood and Wood Products* 70 (5): 763-765.

Rosen, H.; Bodkin, R. 1981. Steam drying lumber above atmospheric pressure. North Central Forest Experiment Station. Carbondale, United States. In: *Western Dry Kiln Clubs Meeting* 32nd. 98-105 pp.

Rousset, P.; Perré, P.; Girard, P. 2004. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P.robusta*) after a thermal treatment at high temperature. *Holz als Roh- und Werkstoff* 62 (2): 113-119.

Rousset, P.; Turner, I.; Donnot, A.; Perré, P. 2006. Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la microparticule en vue de la modélisation macroscopique. *Annals of Forest Science* 63 (2): 213-229.

Rowell, R. 1995. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. In: Hon D. Chemical modification of lignocellulosic materials. CRC Press. New York, United States. pp. 295-310. 384 p.

Rowell, R.; Lange, S.; Davis, M. 2001. Steam stabilization of aspen fiberboards. Forest Products Laboratory. Madison, United States. 14 p.

Rowell, R.; Ibach, R.; Nilsson, T. 2010. Wood durability and stability without toxicity. Chapter 8. In: Sustainable Development in the Forest Products Industry. Universidade Fernando Pessoa. Oporto, Portugal. 284 p.

Runkel, R. 1951. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Erste Mitteilung. Holz als Roh- und Werkstoff 9 (2): 41-53.

Runkel, R.; Wilke, K. 1951. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Zweite Mitteilung. Holz als Roh- und Werkstoff 9 (7): 260-270.

Rusche, H. 1973a. Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 200 °C – Erste Mitteilung: Festigkeitseigenschaften von trockenem Holz nach thermischer Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 31 (7): 273-281.

Rusche, H. 1973b. Die thermische Zersetzung von Holz bei Temperaturen bis 200 °C – Zweite Mitteilung: Reaktionskinetik des Masseverlustes bei Wärmebehandlung von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff 31 (8): 307-312.

Sahin, H.; Arslan, M.; Korkut, S.; Sahin, C. 2011. Colour Changes of Heat-Treated Woods of Red-Bud Maple, European Hophornbeam and Oak. Color Research and Application 36 (6): 462-466.

Sahin Kol, H.; Özbay, G.; Altun, S. 2009. Shear strength of heat-treated tali (*Erythrophleum ivorense*) and iroko (*Chlorophora excelsa*) woods, bonded with various adhesives. *BioResources* 4 (4): 1545-1554.

Sahin Kol, H. 2010. Characteristics of heat-treated Turkish pine and fir wood after ThermoWood processing. *Journal of Environmental Biology* 31 (6): 1007-1011.

Salmen, L. 1982. Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials. PhD Thesis. Department of Paper Technology. The Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden. 150 p.

Sandermann, W.; Augustin, H. 1963. Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz - Erste Mitteilung: Stand der Forschung. *Holz als Roh- und Werkstoff* 21 (7): 256-265.

Sandermann, W.; Augustin, H. 1964. Chemische Untersuchungen über die thermische Zersetzung von Holz – Dritte Mitteilung: Chemische Untersuchung des Zersetzungsablaufs. *Holz als Roh- und Werkstoff* 22 (10): 377-386.

Sandermann, W.; Gerhardt, U.; Weissmann, G. 1970. Untersuchungen über flüchtige organische Säuren in einigen Holzarten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 28 (2): 59-67.

Sandoval-Torres, S.; Jomaa, W.; Marc, F.; Puiggali, J. 2010. Causes of color changes in wood during drying. *Forestry Studies in China* 12 (4): 167-175.

Santos, J. 2000. Mechanical behaviour of Eucalyptus wood modified by heat. *Wood Science and Technology* 34 (1): 39-43.

Santos, A.; Souza, F.; Costa, M.; Teles, R.; Pazetto, V.; Del Menezzi, C. 2009. Efeito do tratamento térmico sobre a resistência ao cisalhamento da linha de cola em painéis OSB. *Ciência Florestal* 19 (1): 31-40.

Schäfer, M.; Roffael, E. 2000. On the formaldehyde release of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 58 (4): 259-264.

Schaffer, E. 1973. Effect of Pyrolytic Temperatures on the Longitudinal Strength of Dry Douglas-Fir. *Journal of Testing and Evaluation* 1 (4): 319-329.

Schmidt, K. 1982. Auswirkungen verschiedener Parameter beim Dämpfen von Rotbuchenholz, 2. Teil Feuchtaufnahme während des Dämpfens. *Holzforschung und Holzverwertung* 34 (4): 65-69.

Schneider, A. 1971. Untersuchungen über den Einfluß von Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 100 bis 200 C auf Elastizitätsmodul, Druckfestigkeit und Bruchschlagarbeit von Kiefern-Splint- und Buchenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 29 (11): 431-440.

Schneider, A. 1973. Zur Konventionstrocknung von Schnittholz bei extreme hohen Temperaturen. Zweite Mitteilung: Trocknungsschäden, Sorptions-, Farb- und Festigkeitsänderungen von Kiefern-Splint- und Buchenholz bei Trocknungstemperaturen von 110 bis 180 °C. *Holz als Roh- und Werkstoff* 31 (5): 198-206.

Schneider, A.; Rusche, H. 1973. Sorptionsverhalten von Buchen- und Fichtenholz nach Wärmeeinwirkung in Luft und Vakuum. *Holz als Roh- und Werkstoff* 31 (8): 313-319.

Schneider, T.; Roffael, E.; Dix, B. 2001. Farbverkernung begünstigt die MDF-Eigenschaften. Göttinger und Braunschweiger Forscher untersuchen Einfluss des Buchen-Rotkerns auf physikalisch-technologische

Werte. Holz-Zentralblatt 127 (115): 1418-1419.

Seborg, R., H. Tarkow y A. Stamm. 1953. Effect of heat upon the dimensional stabilization of wood. *Journal of the Forest Products Research Society* 3 (9): 59-67.

Sehlstedt-Persson, M. 1998. Torkning av furu. Reaktionen hos vedceller. SEM studier av furu torkat vid förhöjd temperatur. Teknisk rapport 1998:24, Luleå Tekniska Universitet. In: Sehlstedt-Persson, M. 2005. Properties of solid wood. Responses to drying and heat treatment. Licentiate Thesis. Luleå University of Technology, Skellefteå, Sweden. 142 p.

Sehlstedt-Persson, M. 2003. Colour responses to heat treatment of extractives and sap from pine and spruce. *Proceedings 8th International IUFRO Wood Drying Conference*. Brasov, Romania. pp. 459-464.

Sehlstedt-Persson, M.; Karlsson, O.; Wamming, T.; Morén, T. 2011. Mold growth on sapwood boards exposed outdoors: The impacts of wood drying. *Forest Products Journal* 61 (2): 170-179.

Sernek, M. 2002. Comparative analysis of inactivated wood surfaces. PhD. Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, United States. 193 p.

Sernek, M.; Boonstra, M.; Pizzi, A.; Despres, A.; Gérardin, P. 2008. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives. *Holz als Roh- und Werkstoff* 66 (3): 173-180.

Shi, J.; Kocaefe, D.; Zhang J. 2007a. Mechanical behaviour of Quebecwood species heat-treated using ThermoWood process. *Holz als Roh- und Werkstoff* 65 (4): 255-259.

Shi, J.; Kocaefe, D.; Amburgey, T.; Zhang, J. 2007b. A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of

thermally-modified and ACQ-C-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 65 (5): 353-358.

Sinha, A.; Nairn, J.; Gupta, R. 2011. Thermal degradation of bending strength of plywood and oriented strand board: a kinetics approach. *Wood Science and Technology* 45 (2): 315-330.

Smotrina, T.; Kynin, A.; Grebennikov, S. 2004. Effect of Thermal Treatment on the Fine Structure of Cellulose Materials. *Russian Journal of Applied Chemistry* 77 (3): 480-483.

Stamm, A. 1956. Thermal degradation of wood and cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry* 48 (3): 413-417.

Stamm, A. 1964. *Wood and Cellulose Science*. The Ronald Press Company. New York, United States. Chapter 19. pp 312-342. 549 p.

Stanzl-Tschegg, S.; Beikircher, W.; Loidl, D. 2009. Comparison of mechanical properties of thermally modified wood at growth ring and cell wall level by means of instrumented indentation tests. *Holzforschung* 63 (4): 443-448.

Stegmann, S. 1959. Beiträge zur Kenntnis der chemisch-thermischen Veränderung des Lignins im Fichtenholz. Dissertation. Naturwissenschaftlich-Philosophische Fakultät an der Technischen Hochschule Braunschweig. 81 s.

Steinmetz, P. 1973. Producing hardboards from red oak. United States Department of Agriculture. Forest Service. Forest Product Laboratory. Research Paper FPL 219. Madison, Wisconsin. 13 p.

Suchsland, O.; Enlow, R. 1968. Heat treatment of exterior particleboard. *Forest Products Journal* 18 (8): 24-28.

Sundqvist, B. 2004. Colour changes and acid formation in wood during heating. Doctoral Thesis. Luleå University of Technology. Skellefteå, Sweden. 154 p.

Sundqvist, B.; Karlsson, O.; Westermarck, U. 2006. Determination of formic-acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to colour, strength and hardness. *Wood Science and Technology* 40 (7): 549-561.

Sundqvist, B.; Morén, T. 2002. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff* 60 (5): 375-376.

Šušteršič, Ž.; Mohareb, A.; Chaouch, M.; Pétrissans, M.; Petrič, M.; Gérardin, P. 2010. Prediction of decay resistance of heat treated wood on the basis of its elemental composition. *Polymer Degradation and Stability* 95 (1): 94-97.

Sweet, M.; Winandy, J. 1999. Influence of Degree of Polymerization of Cellulose and Hemicellulose on Strength Loss in Fire-Retardant-Treated Southern Pine. *Holzforschung* 53 (3): 311-317.

Syrjänen, T. 2001. Production and classification of heat treated wood in Finland. In: Review on heat treatments of wood. European Thematic Network for Wood Modification. The European Commission. Hamburg, Germany. 66 p.

Takeda, T.; Nakashima, Y. 2005. Impact Bending Strength of Small Specimens Cut from Japanese larch Timber Kiln-dried by the High-temperature Setting Method. *Eurasian Journal of Forest Research* 8 (2): 105-110.

Tanritanir, E.; Hiziroglu, S.; As, N. 2006. Effect of steaming time on surface roughness of beech veneer. *Building and Environment* 41 (11): 1494-1497.

Tausch A. 2011. Pilzresistenz von Thermoholz – Gravimetrische und mikroskopische Untersuchungen: Untersuchungen zum Resistenzverhalten von sechs thermisch behandelten Laub- und Nadelholzarten gegenüber Basidiomyceten unter kontrollierten Bedingungen. Dissertation zur Doktorwürde. Fakultät für Forst- und Umweltwissenschaften. Albert-Ludwigs-Universität. Freiburg im Breisgau, Deutschland. 342 s.

Teichgräber, R. 1966. Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaftsänderungen des Holzes beim Dämpfen. *Holz als Roh- und Werkstoff* 24 (11): 548-551.

Tjeerdsma, B.; Boonstra, M.; Pizzi, A.; Tekely, P.; Miltz, H. 1998. Characterisation of thermally modified wood: Molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff* 56 (3): 149-153.

Tjeerdsma, B.; Miltz, H. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 63 (2): 102-111.

Todorovic, N.; Popovic, Z.; Milic, G.; Popadic, R. 2012. Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. *BioResources* 71 (1): 799-815.

Tomek, A. 1966. Die Heißvergütung von Holzspänen, ein neues Verfahren zum Hydrophobieren von Spanplatten. *Holztechnologie* 7 (3): 157-160.

Unsal, O.; Ayilmis, N. 2005. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) Wood. *Journal of Wood Science* 51 (4): 405-409.

Unsal, O., Ayrimis, N., Korkut, S., 2005. Effect of drying temperature on surface roughness in beech (*Fagus orientalis* L.) veneer. In: 9th International IUFRO Wood Drying Conference. Nanjing, China. pp. 316-319.

Unsal, O.; Candan, Z. 2008. Moisture Content, Vertical Density Profile and Janka Hardness of Thermally Compressed Pine Wood Panels as a Function of Press Pressure and Temperature. *Drying Technology* 26 (9): 1165-1169.

Unsal, O.; Kartal, S.; Candan, Z.; Arango, R.; Clausen, C.; Green, F. 2009. Decay and termite resistance, water absorption and swelling of thermally compressed wood panels. *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (5): 548-552.

Unsal, O.; Candan, Z.; Buyuksari, U.; Korkut, S.; Babiak, M. 2010. Effects of thermal modification on surface characteristics of OSB panels. *Wood Research* 55 (4): 51-58.

Vernois, M. 2000. Heat treatment of wood in France-State of the art. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, Paris, France. 6 p.

Vernois, M. 2001. Heat treatment of wood in France – State of the art. In: Review on heat treatments of wood. European Thematic Network for Wood Modification. The European Commission. Hamburg, Germany. 66 p.

Voß, K. 1952. Die Wärmebehandlung von Holzfaser-Hartplatten. *Holz als Roh- und Werkstoff* 10 (8): 299-305.

Vorreiter, L. 1949. Holztechnologisches Handbuch. Band 1. Allgemeines, Holzkunde, Holzschutz und Holzvergütung. Verlag George Fomme & Co. Wien, Österreich. 548 s.

Weiland, J.; Guyonnet, R. 2003. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (3): 216-220.

Wellons, J. 1980. Wettability and gluability of Douglas-fir veneer. *Forest Products Journal* 30 (7): 53-55.

Wetzig, M.; Sieverts, T.; Bergemann, H.; Niemz, P. 2012a. Mechanische und physikalische Eigenschaften von mit dem Vakuumpress-Trocknungsverfahren thermisch behandeltem Holz. *Bauphysik* 34 (1): 1-10.

Wetzig, M.; Kraft, R.; Roffael, E.; Schmutz, A.; Huber, C.; Niemz, P. 2012b. Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter verfahrenstechnischer Parameter auf die VOC-Emission und ausgewählte mechanische Kennwerte wärme behandelten Holzes. *Holztechnologie* 53 (2): 24-30.

White, R., Dietenberger, M. 2001. Wood Products: Thermal Degradation and Fire. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* 9712-9716.

Wiberg, P.; Sehlstedt-Persson, S.; Morén, T. 2000. Heat and Mass Transfer During Sapwood Drying Above the Fibre Saturation Point. *Drying Technology* 18 (8): 1647-1664.

Wienhaus, O. 2005. Chemische Änderungen bei der Wärmebehandlung von Holz. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 156 (11): 427-431.

Wikberg, H.; Maunu, S. 2004. Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CP/MAS NMR. *Carbohydrate Polymers* 58 (4): 461-466.

Wilke, K. 1951. Untersuchungen über die thermische Plastizierung von Holz. Dissertation zur Doktorgrades. Universität Hamburg. 99 s.

Winandy, J. 1995. Effects of fire retardant treatments after 18 months of exposure at 150 °F (66 °C). U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Res. Note FPL-RN-0264. Madison, United States. 13 p.

Winandy, J. 1996. Effects of Treatment, Incising, and Drying on Mechanical Properties of Timber. In: Ritter, M.; Duwadi, S.; Lee, P. Proceedings National conference on wood transportation structures - new wood treatments. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison, United States. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR 94: 371-378.

Winandy, J.; Lebow, P. 2001. Modeling strength loss in wood by chemical composition. Part I. An individual component model for southern pine. *Wood and Fiber Science* 33 (2): 239-254.

Winandy, J.; Rowell, R. 2005. Chemistry of Wood Strength. Chapter 11. In: Rowell, R. Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC Press. Boca Raton, United States. pp. 303-357. 703 p.

Winandy, J.; Krzysik, A. 2007. Thermal degradation of wood fibers during hot-pressing of MDF composites: Part 1. Relative effects and benefits of thermal exposure. *Wood and Fiber Science* 39 (3): 450-461.

Widsten, P.; Laine, J.; Qvintus- Leino, P.; Tuominen, S. 2001. Effect of high-temperature fiberization on the chemical structure of softwood. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 21 (3): 227-245.

Windeisen, E.; Strobel, C.; Wegener, G. 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood Science and Technology* 41 (6): 523-536.

WTT. 2012. WTT Wood Treatment Technology. INTERNET: http://www.wtt.dk/Hear4t_Treatment.asp (Marzo 18, 2012).

Xing, C.; Zhang, Y.; Deng, J.; Riedl, B.; Cloutier, A. 2006a. Medium-density fiberboard performance as affected by wood fiber acidity, bulk density, and size distribution. *Wood Science and Technology* 40 (8): 637-646.

Xing, C.; Deng, J.; Zhang, S.; Riedl, B.; Cloutier, A. 2006b. Properties of MDF from black spruce tops as affected by thermo mechanical refining conditions. *Holz als Roh- und Werkstoff* 64 (6): 507-512.

Yamauchi, S.; Iijima, Y.; Doi, S. 2005. Spectrochemical characterization by FT-Raman spectroscopy of wood heat-treated at low temperatures: Japanese larch and beech. *Journal of Wood Science* 51 (5): 498-506.

Yao, C.; Yongming, F.; Jianmin, G.; Houkun, L. 2012. Coloring characteristics of in situ lignin during heat treatment. *Wood Science and Technology* 46 (1-3): 33-40.

Yapıcı, F.; Özçifçi, A.; Özbay, G. 2010. Compression and bonding strength of heat treated scotch pine (*Pinus sylvestris* L.) wood bonded with D-VTKA adhesive. *e-Journal of New World Sciences Academy* 5 (2): 196-200.

Yildiz, S.; Gezer, E.; Yildiz, U. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and Environment* 41 (12): 1762-1766.

Yildiz, S.; Gümüşkaya, E. 2007. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Building and Environment* 42 (1): 62-67.

Yilgor, N.; Unsal, O.; Kartal, S. 2001. Physical, mechanical, and chemical properties of steamed beech wood. *Forest Products Journal* 51 (11/12): 89-93.

Yilgör, N.; Kartal, S. 2010. Heat modification of wood: chemical properties and resistance to mold and decay fungi. *Forest Products Journal* 60 (4): 357-361.

Yongming, F.; Jianmin, G.; Yao, C. 2010. Colour responses of black locust (*Robinia pseudoacacia* L.) to solvent extraction and heat treatment. *Wood Science and Technology* 44 (4): 667-678.

Zhang, X.; Lu, R.; Wang, W.; Pu, A. 1997. Heat post-treatment to reduce thickness swelling of particleboard from fast-growing poplars. *Journal of Forestry Research* 8 (3): 188-190.

Zhou, J.; Hu, C.; Hu, S.; Yun, H.; Jiang, G.; Zhang, S. 2012. Effects of Temperature on the bending performance of Wood-based panels. *Bio-Resources* 7 (3): 3597-3606.

Zimmermann, T.; Sell, J.; Eckstein, D. 1994. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an Zugbruchflächen von Fichtenholz. *Holz als Roh- und Werkstoff* 52 (4): 223-229.

Živković, V.; Prša, I.; Turkulin, H.; Sinković, T.; Jirouš-Rajković, V. 2008. Dimensional stability of heat treated Wood floorings. *Drvna Industrija* 59 (2): 69-73.

GLOSARIO

Ácidos volátiles: Compuestos ácidos que pueden influir en la emisión de formaldehído desde materiales de madera tratados.

Adhesivo dispersado: Capa de adhesivo aplicada de manera uniforme entre las capas de madera para mejorar la unión.

Akbulut, T.; Koç, E. 2004. The effect of panel density, panel temperature, and cutter sharpness during edge machining on the roughness of the surface and profiled areas of medium density fiberboard. *Forest Products Journal* 54 (12): 67-70.

Anisótropo: Propiedad de la madera que indica que sus propiedades mecánicas varían en dirección a las fibras, es decir, es más resistente en la dirección longitudinal que en la transversal.

Biodegradable: Capacidad de la madera para descomponerse naturalmente en el medio ambiente, principalmente por la acción de microorganismos.

Biodegradación: Proceso de descomposición de la madera por organismos biológicos como hongos.

Capacidad tampón: Capacidad de un sistema para resistir cambios en el pH al añadir ácidos o bases.

Celulosa amorfa: Forma amorfa de la celulosa, que aumenta en la madera térmicamente modificada y afecta la humectabilidad de la madera.

Celulosa cristalizada: Forma cristalina de la celulosa, presente en la estructura de la madera y responsable de ciertas propiedades mecánicas.

Celulosa: Componente principal de la pared celular de la madera, que puede experimentar cambios durante el tratamiento térmico, y que contribuye a los cambios de color en la madera.

Compuestos orgánicos volátiles: Sustancias químicas que se emiten de la madera durante el tratamiento térmico, incluyendo ácidos, aldehídos, terpenos, entre otros, y que pueden tener efectos en la salud y el medio ambiente.

Degradación: Proceso en el cual los componentes de la madera se descomponen, cambian o pierden sus propiedades debido al tratamiento térmico.

Densificación: Proceso de aumento de la densidad de la madera, que puede ocurrir durante el tratamiento térmico, y puede mejorar sus propiedades mecánicas.

Durabilidad: Capacidad de la madera para resistir la descomposición biológica, la degradación por hongos y el ataque de insectos, lo que aumenta su vida útil.

Emisión de formaldehído: Liberación de formaldehído, un compuesto químico utilizado en la fabricación de adhesivos, por parte de los tableros de madera tratada térmicamente, un compuesto químico perjudicial para la salud.

Endurecedor: Agente químico utilizado para mejorar la resistencia y durabilidad de la resina en tableros de madera.

Estabilidad dimensional: Propiedad de la madera que se refiere a su capacidad para mantener su forma y dimensiones ante cambios en la humedad y la temperatura del ambiente.

Exfoliación: Separación de capas de madera, que puede ocurrir como resultado de tensiones internas durante el tratamiento térmico.

Extraíbles: Componentes químicos presentes en la madera, que incluyen azúcares, polímeros, grasas, ceras, entre otros, y que se pueden eliminar de la madera durante el tratamiento térmico.

Fenoles: Compuestos orgánicos que se incrementan durante el tratamiento térmico y que contribuyen a la estabilidad dimensional de la madera.

Hemicelulosas: Polisacárido presente en la madera que puede degradarse durante el tratamiento térmico, y que es responsable de la sorción de humedad.

Hidrofobicidad: Propiedad de repeler el agua, que puede influir en la durabilidad de la madera contra la humedad.

Higroscopicidad: Capacidad de la madera para absorber y liberar humedad del ambiente.

Higrotérmico: Tratamiento que se realiza en presencia de vapor con la combinación de humedad y temperatura, que tiene como objetivo reducir el comportamiento hidrofílico de la madera por la modificación tridimensional de la estructura química de sus componentes, utilizando una reacción de pirólisis suave.

Lignina: Polímero que proporciona rigidez a la madera y puede experimentar cambios durante el tratamiento térmico, teniendo efectos en los cambios de color y en las propiedades mecánicas.

Lijado: Proceso de suavizado de la superficie de la madera mediante la abrasión con papel de lija u otro material abrasivo.

Línea de cola: Capa de adhesivo que une las capas y partículas de madera en madera sólida y tableros.

Lixiviación: Proceso de liberación de sustancias solubles de la madera tratada, que puede afectar su resistencia a los hongos.

Modificación química: Cambios en la composición química de la madera que pueden ocurrir durante el tratamiento térmico.

Modificación térmica: Proceso de alteración de la estructura anatómica de la madera y sus derivados, incluyendo la emisión de formaldehído en los tableros, mediante tratamiento térmico.

Módulo de elasticidad (MOE): Medida de la rigidez y elasticidad de la madera, que indica su capacidad para deformarse elásticamente bajo carga.

Moléculas flavonoides: Componentes de la madera que experimentan condensación y oxidación durante el tratamiento térmico.

Oxidación térmica: Proceso en el que la madera experimenta un cambio de color debido a la exposición al calor.

Pérdida de peso: Reducción en el peso de la madera como resultado de procesos de degradación o tratamiento.

Plasticidad: Capacidad de un material para deformarse permanentemente sin romperse, influenciando su resistencia a la ruptura.

Porosidad: Poros o espacios vacíos en la estructura de la madera.

Poroso: Característica de la madera que la hace permeable a líquidos y gases debido a la presencia de espacios intercelulares.

Preservantes: Sustancias químicas empleadas para proteger la madera de la descomposición biológica y otros daños, como la creosota, el pentaclorofenol, el arsenato de cobre cromatado, entre otros.

Presión de prensado: Fuerza aplicada durante el proceso de prensado de tableros de madera para mejorar la unión entre las partículas.

Propiedades mecánicas: Características de la madera, como resistencia, elasticidad, flexión, compresión, corte y abrasión.

Punteadura: Concavidad en la pared secundaria de una célula, junto con su membrana de cierre hacia el exterior; internamente desemboca en el lumen.

Radicales fenoxilo: Compuestos derivados de la lignina que ayudan a mejorar la estabilidad dimensional de la madera tratada térmicamente.

Radio: Agregado de células semejante a una cinta, cuyo origen se debe al cambium y el cual se extiende radialmente tanto en el xilema como en el floema.

Resina fenólica: Tipo de resina utilizada en la fabricación de tableros de madera para mejorar la resistencia y durabilidad.

Resistencia a la degradación: Capacidad de la madera tratada para mantener su integridad estructural frente a agentes biológicos como hongos y termitas.

Resistencia a la flexión (MOR): Medida de la resistencia máxima de la madera a la deformación antes de la rotura.

Resistencia a la tracción: Capacidad de un material para resistir fuerzas de tracción sin romperse.

Resistencia al ataque: Capacidad de la madera tratada para resistir la acción de agentes destructivos como hongos, termitas, entre otros.

Resistencia al corte: Capacidad de la madera para resistir fuerzas que intentan cortarla, como las tensiones internas.

Rugosidad superficial: Irregularidades en la superficie de la madera que pueden influir en su procesamiento y apariencia final, pudiendo afectar la calidad de la unión entre capas.

Secuestrante de formaldehído: Sustancia utilizada para reducir la emisión de formaldehído desde materiales de madera tratados.

Termoplástico: Material que se vuelve maleable y moldeable al ser calentado, como algunos adhesivos utilizados en la industria de la madera.

Tratamientos térmicos: Procesos aplicados a la madera con el fin de modificar sus propiedades químicas, físicas y mecánicas mediante el uso de calor controlado.

Viscosidad: Resistencia de un material a fluir, que puede influir en su comportamiento durante el tratamiento térmico.

Esta obra fue auspiciada por:



RESEÑA DE AUTORES

Apellidos y Nombres: **Crespo Gutiérrez Rommel Santiago**
Filiación: Universidad Técnica Estatal de Quevedo
Correo: rcrespo@uteq.edu.ec
 Orcid: 0000-0002-4013-6362
Cédula: 17175312220



Ingeniero Forestal (2007) graduado en la Universidad Técnica Estatal de Quevedo (UTEQ) de Ecuador. Doctor en Ciencias Forestales (2014) por la Universidad Austral de Chile (UACH), Chile. Publicación de artículos científicos en revistas especializadas en el área de madera y productos forestales, como Ciencia y Tecnología (Ecuador), Maderas. Ciencia y tecnología, de Chile y Drvna Industrija, de Croacia. Académico e investigador titular en el área de la tecnología de la madera y productos forestales en la Escuela de Ingeniería Forestal de la Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Técnica Estatal de Quevedo.

Apellidos y Nombres: **Cabrera Verdesoto César Alberto**
Filiación: Universidad Estatal del Sur de Manabí
Correo: cesar.cabrera@unesum.edu.ec
 Orcid: 0000-0001-5101-3520
Cédula: 1200640199



Magister en Desarrollo Rural. Ingeniero Forestal. Profesor Titular Agregado 3 de la Universidad Estatal del Sur de Manabí a tiempo completo: 10 años en docencia universitaria. Ha desarrollado investigación en: etnobiología y vinculación en: ecoturismo, agroturismo, turismo rural y desarrollo agrosilvicultural. Asignaturas que imparte en pregrado: Silvicultura, Ordenación Forestal, Política y Legislación Forestal, Sociología Rural y Urbana, Productos Forestales no Maderables y en posgrado: Agroforestería y Conservación de la Naturaleza, Silvicultura de Plantaciones y Bosques Nativos, Metodología de Investigación. Actualmente Coordinador de la Carrera de Ingeniería Forestal, Miembro Principal del Órgano Colegiado Superior de la UNESUM y Director de la propuesta de proyecto de Investigación titulado “Determinación de Índice de Sitio de Tectona Grandis L. F en la Provincia de Manabí”.

Apellidos y Nombres: **Jiménez Romero Edwin Miguel**
Filiación: Universidad Técnica Estatal de Quevedo
Correo: rcrespo@uteq.edu.ec
 Orcid: 0000-0002-7411-8189
Cédula: 1204481186



Ingeniero Forestal desde el año 2007, Magister en Manejo y Aprovechamiento Forestal, docente investigador de la Universidad Técnica Estatal de Quevedo, autor de varias publicaciones científicas y libros con experiencia en Topografía y silvicultura además en procesos de evaluación de propiedades físico-mecánicas de la madera.



Dr. EDUARDO DÍAZ OCAMPO, Ph.D.

RECTOR

Ing. YENNY GUISELLI TORRES NAVARRETE, Ph.D.

VICERRECTORA ACADÉMICA

Ing. BOLÍVAR ROBERTO PICO SALTOS, Ph.D.

VICERRECTOR ADMINISTRATIVO

Econ. CARLOS EDISON ZAMBRANO, Ph.D.

DIRECTOR DE INVESTIGACIÓN - DICYT

La presente obra compila bibliografía sobre el estado del arte de los distintos tipos de tratamientos térmicos en madera, partículas, hojuelas, chapas y fibras de madera, así como en tableros de madera. Se describen los efectos que causan estos tratamientos en la anatomía y en las propiedades químicas de la madera, además en las propiedades físicas y mecánicas de la madera y tableros, y la emanación de formaldehído de los tableros. Se puntualizan también aspectos importantes como la durabilidad y trabajabilidad de la madera térmicamente modificada.

El objetivo es dar a conocer al lector algunos tópicos relacionados al estado del arte de la modificación térmica de la madera, considerando que los distintos métodos de tratamientos térmicos están desarrollándose vertiginosamente en los últimos años