UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE MONTES, FORESTAL
Y DEL MEDIO NATURAL

Higroscopicidad y propiedades termodinámicas de
maderas modificadas natural y artificialmente
a través de sus isothermas de sorción

TESIS DOCTORAL

Alberto García Iruela
Ingeniero de Montes

2021

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE MONTES,
FORESTAL Y MEDIO NATURAL

Higroscopicidad y propiedades termodinámicas de
maderas modificadas natural y artificialmente
a través de sus isothermas de sorción

TESIS DOCTORAL

Alberto García Iruela
Ingeniero de Montes

2021

PROGRAMA DE DOCTORADO
EN INVESTIGACIÓN FORESTAL AVANZADA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE MONTES,
FORESTAL Y MEDIO NATURAL

Higroscopicidad y propiedades termodinámicas de
maderas modificadas natural y artificialmente
a través de sus isotermas de sorción

Alberto García Iruela
Ingeniero de Montes

DIRECTORES

Luis García Esteban
Doctor Ingeniero de Montes

Francisco García Fernández
Doctor Ingeniero de Montes

2021

Tribunal nombrado por el Rector Magnífico de la Universidad Politécnica de Madrid, el día de de 2021

Presidente D. _____

Vocal D. _____

Vocal D. _____

Vocal D. _____

Secretario D. _____

Realizado del acto de defensa y lectura de la Tesis el día de de 2021 en Madrid.

Calificación _____

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

*Dedico esta tesis a mi abuelo Luis,
que desde el cielo estará orgulloso de mi.*

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, los profesores, Luis García Esteban y Francisco García Fernández por toda su dedicación durante la realización de este estudio, así como a todo el personal del Laboratorio de la Cátedra de Tecnología de la Madera de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y Medio Natural por ayudarme siempre que lo necesitaba.

A Paloma de Palacios por su apoyo y consejos en la realización de la tesis, así como en la revisión completa de la misma.

A María Eugenia Eugenio por permitirme la utilización de la infraestructura del Departamento de Productos Forestales del Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA), y a Raquel Martín Sampedro por enseñarme a obtener la composición química de la pared celular.

Al CAI de Espectroscopia y Correlación, y al CAI de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid por la realización de los ensayos de infrarrojos y rayos X.

Al Dr. Reza Hosseinpourpia del Department of Forestry and Wood Technology de la Linnaeus University, Suecia, por la realización de las muestras de madera en DVS para la construcción de las isotermas.

Al Dr. Junji Sugiyama por su ayuda en difracción de rayos X mediante el ajuste por deconvolución.

Al profesor Alejandro Rodríguez Navarro del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada por su inestimable ayuda en la difracción de rayos X y cristalinidad de la madera.

Al profesor Luis Gil Sánchez del Departamento de Sistemas y Recursos Naturales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y Medio Natural por facilitarnos las muestras de madera arqueológica sepultada durante 400 años.

Al Consorci de Gerri de la Sal por su asistencia en este estudio en particular Aroa Yagüe Medina y Ángel Ruiz García que sin su ayuda no hubiera sido posible recolectar las muestras de madera en contacto con sal y las muestras de referencia de los montes de Gerri.

A Garnica Plywood por facilitarnos las muestras de madera de *Populus* spp.

Finalmente, a mi familia, Vanesa y amigos, por el apoyo continuo tanto en los buenos como en los malos momentos durante todos estos años.

Índice

Resumen	I
Abstract	IV
Abreviaturas	VI
1. Objetivos	1
2. Introducción	5
2.1. Plantas con madera	7
Referencias	14
2.2. Componentes de la pared celular y estructura en capas	15
2.2.1. Componentes	15
2.2.1.1. Celulosa	15
2.2.1.2. Hemicelulosas	17
2.2.1.3. Lignina	18
2.2.1.4. Extractos	18
2.2.1.5. Compuestos inorgánicos	19
2.2.2. Estructura en capas	19
Referencias	21
2.3. Relaciones agua-madera	23
2.3.1. Introducción	23
2.3.2. Línea de Investigación en sorción en la Cátedra de Tecnología de la Madera	24
2.3.3. Sorción de agua en la madera	28
2.3.3.1. Estados del agua en la madera	30
2.3.3.2. Punto de saturación de la fibra (PSF)	31
2.3.3.3. Isotermas de sorción e histéresis	32
Referencias	37
2.4. Maderas envejecidas natural y artificialmente	43
2.4.1. Madera envejecida naturalmente	43
2.4.2. Madera modificada artificialmente	47
2.4.3. Ciclos alternativos	50
Referencias	52
3. Material y métodos	55
3.1. Materiales	57
3.1.1. Madera en contacto con sal	57
3.1.2. Madera arqueológica sepultada durante 400 años	60
3.1.3. Madera de chopo sometida a ciclos de vacío-presión	64
3.1.4. Madera modificada térmicamente (termotratada)	65

Referencias	67
3.2. Métodos	69
3.2.1. Método de sales saturadas	69
3.2.2. Método Dynamic vapor sorption (DVS)	71
3.2.3. Modelo GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent)	73
3.2.4. Composición química de la pared celular.	
Cromatografía líquida de alta resolución	
(High Performance Liquid Chromatography - HPLC)	74
3.2.5. Espectroscopía de infrarrojos para determinación	
de los grupos funcionales (FTIR-ATR infrared spectrometer)	75
3.2.6. Difracción de rayos X para determinación de la	
cristalinidad	76
3.2.6.1. Introducción	76
3.2.6.2. Tamaño de cristalito (D_{200})	79
3.2.6.3. Difracción de rayos X (muestras en polvo)	
(Powder X-ray Diffraction)	80
3.2.6.4. Difracción de rayos X bidimensional	
(Two-Dimensional -2D- X-Ray Diffraction)	81
3.2.7. Determinación de grupos funcionales.	
Ecuación de Rowell	82
3.2.8. Termodinámica del proceso de sorción	83
3.3. Análisis estadístico	89
Referencias	91
4. Resultados y discusión	101
4.1. Madera en contacto con sal	103
4.2. Madera arqueológica sepultada durante 400 años	115
4.3. Madera de chopo sometida a ciclos de vacío-presión	125
4.4. Madera modificada térmicamente (termotratada)	141
Referencias	157
5. Conclusiones	163

Índice de figuras

Figura 2.1.- Árbol hipotético basado en datos de filogenie molecular de traqueofitas, 7

Figura 2.2.- Gimnospermas no coniferales. **A.-** *Cycas revoluta* Thunb.; **B.-** *Ginkgo biloba* L.; **C.-** *Zamia* spp., 10

Figura 2.3.- Gimnospermas no coniferales. **A.-** *Ephedra viridis* Coville; **B.-** *Welwitschia mirabilis* Hook. f. **C.-** *Gnetum gnemon* L., 11

Figura 2.4.- **A.-** Angiosperma monocotiledónea *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H.Wendl.; **B.- a;** tallo joven de Angiosperma monocotiledónea, **b;** tallo joven de Angiosperma dicotiledónea. **C.-** Angiosperma dicotiledónea de bosque tropical en Ecuador, 12

Figura 2.5.- Anatomía de la “madera” de Gimnospermas no coniferales. **A-C.** *Ephedra gerardiana* Wall. ex Klotzsch & Garcke; **A.-** Sección transversal, **B.-** Sección tangencial, **C.-** Sección radial; **D-F.** *Ginkgo biloba* L.; **D.-** Sección transversal, **E.-** Sección tangencial, **F.-** Sección radial; **G-I.** *Gnetum gnemon* L; **G.-** Sección transversal, **H.-** Sección tangencial, **I.-** Sección radial, 13

Figura 2.6.- Sección transversal de una microfibrilla según *Li and Renneckar (2011)*, 16

Figura 2.7.- Estructura en capas de la pared celular, 20

Figura 2.8.- **(a)** Softening de hemicelulosas (círculos) y lignina (triángulos) en función del contenido de humedad. Líneas grises (isohumas) de humedad relativa constante. **(b)** Isotermas de sorción estándar. Los dos estados marcados por puntos A y B son los mismos en ambos diagramas, 35

Figura 3.1. a.- Almacén de la sal Real Alfolí – Gerri de la Sal, Lérida – España, **b.-** Restos de las antiguas salinas a orillas del río Noguera Pallaresa, **c.-** Forjado de madera en contacto con la sal durante 300 años, **d.-** Lugar de extracción de las muestras rodeado de sal acumulada, 57

Figura 3.2.- Madera en contacto con sal, identificación microscópica y ataques. **a.-** Muestra de madera con sal extraída de una viga. *Sección transversal*. **b.-** Anillos de crecimientos marcados con transición abrupta, **c.-** Canal resinífero axial con células epiteliales delgadas. *Sección tangencial*. **d.-** Radio leñoso pluriseriado con canal resinífero transversal. *Sección radial*. **e.- 1.-** Punteadura del campo de cruce tipo ventana, **2.-** Engrosamiento dentado en traqueida radial, **f.** y **g.** Hifas de hongo. Escalas: **b** y **d.-** 250 µm, **c** y **f.-** 100 µm, **e** y **g.-** 50 µm, 59

Figura 3.3.- **A, B, C.-** Muestras procedentes del féretro. **D.-** Sección transversal- Anillos de crecimiento netamente diferenciados con transición abrupta y canales resiníferos axiales con células epiteliales delgadas. **E.-** Sección tangencial- Radio leñoso multiseriado que ha contenido canal resinífero transversal. **F.-** Radio leñoso heterogéneo- **a.-** campo de cruce tipo ventana, **b.-** traqueidas radiales dentadas, **c.-** punteaduras areoladas en las paredes finales de las traqueidas radiales. Escalas: **D.-** 400 µm; **E.-** 150 µm; **F.-** 50 µm 62

Figura 3.4.- **A, B, C, G.-** Hifas de hongos. **D.-** Cadenas de cavidades dentro de la pared secundaria por pudrición blanda (soft-rot), **E.-** Estado avanzado de deterioro de la pared celular, **F.-** Trabécula en el interior de las traqueidas axiales, **G.-** Hifas. Escalas: **A.-** 350 µm; **B.-** 200 µm; **C.-** 100 µm; **D, E, F** and **G.-** 50 µm, 63

Figura 3.5.- **A.** Autoclave, **B.** Manómetro, **C.** Vacuómetro, **D.** Muestras de chopo, **E.** Muestras sumergidas en agua dentro del autoclave, **F.** Medidor de temperatura, 66

Figura 3.6.- Baños termostáticos: **A.-** 1, Frasco portamuestras; 2, Sal saturada en el fondo del frasco; 3, Soporte Petri, **B – C.-** Baño termostático; **D - E.-** Frasco de sorción con frascos portamuestras y sal en el fondo; **F.-** Detalle de frascos portamuestras en el interior del frasco de sorción y sal en el fondo; **G.-** Balanza para pesada de frasco portamuestras con madera; **H.-** Frascos portamuestras en desecador con pentóxido de fósforo para estado anhidro, 70

Figura 3.7.- **A.-** Equipo de DVS; **B.-** Microbalanza simétrica ubicada en un flujo constante de aire con un humedad y temperatura determinada, 73

Figura 3.8.- Diagrama que muestra los niveles de energía potencial relativa de vapor de agua, agua líquida, hielo y agua ligada en la madera a diferentes contenidos de humedad EMC en términos de la energía Q (cal/g de agua), 86

Figura 4.1.- Isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada y madera en contacto con sal, 104

Figura 4.2.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada y madera en contacto con sal, 106

Figura 4.3.- Área de histéresis de madera recién cortada y madera en contacto con sal para 15° y 35°C, 107

Figura 4.4.- Coeficientes de histéresis de madera recién cortada y madera en contacto con sal para 15° y 35°C, 108

Figura 4.5.- Composición química de madera recién cortada y madera en contacto con sal expresada en %, 110

Figura 4.6.- Patrones de difracción de rayos X de A) madera recién cortada y B) madera en contacto con sal. Se ajusta a los datos de los diferentes picos gaussianos cristalinos y amorfos supuestos, 110

Figura 4.7. Espectros de infrarrojos de madera recién cortada y madera en contacto con sal, 112

Figura 4.8.- Comparación del calor isostérico neto de sorción de madera recién cortada y madera en contacto con sal, 114

Figura 4.9.- Isotermas de sorción-desorción a 15° y 35°C de la madera juvenil, madura y arqueológica, 116

Figura 4.10.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada juvenil y madura y arqueológica, 117

Figura 4.11.- Coeficientes de histéresis para las isotermas de 15° y 35 °C obtenidos por diferencia entre EMC de desorción y EMC de sorción, 119

Figura 4.12.- Área de histéresis de madera de referencia (juvenil y madura) y madera arqueológica para 15° y 35°C, 120

Figura 4.13.- ATR-FTIR espectro de madera juvenil, madura y arqueológica, 121

Figura 4.14.- Análisis por difracción de rayos X de muestras de madera. Patrones 2D-XRD de muestras de madera juvenil (A), madura (B) y arqueológica (C) medidas perpendicularmente al haz de rayos X. D. Escaneos 2Theta calculados integrando radialmente la intensidad de los patrones 2D, 122

Figura 4.15.- Comparación del calor isostérico neto de sorción y desorción de madera juvenil, madura y arqueológica, 124

Figura 4.16.- Isotermas de sorción a 15° y 35° C sin ciclos y con 20, 60, 80 ciclos (*Populus* spp.), 127

Figura 4.17.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera sin ciclos y con 20, 60, 80 ciclos (*Populus* spp.), 128

Figura 4.18.- Composición química de la madera sin ciclos y con ciclos (*Populus* spp.), 130

Figura 4.19.- Área de histéresis de madera sin ciclos y madera sometida a 20, 60 y 80 ciclos (*Populus* spp.), 131

Figura 4.20. Coeficientes de histéresis de madera sin ciclos y madera sometida a 20, 60 y 80 ciclos para 15° y 35°C (*Populus* spp.), 132

Figura 4.21.- ATR-FTIR espectros de madera nueva y 20,60,80 ciclos de madera de *Populus* spp., 134

Figura 4.22.- Análisis por difracción de rayos X de muestras de madera de *Populus* spp., 136

Figura 4.23.- Comparación de los calores isostéricos netos de sorción y desorción de la madera sin ciclos, con 20, 60 y 80 ciclos (*Populus* spp.), 139

Figura 4.24.- Isotermas de sorción a 15°, 35° y 50°C de madera sin tratar y termotratada, 144

Figura 4.25.- Derivadas de las isotermas de sorción de 15°, 35° y 50°C de madera sin tratar y termotratada, 145

Figura 4.26.- Área del bucle de histéresis en madera sin tratar y madera termotratada para las isotermas de 15°. 35° y 50°C, 147

Figura 4.27.- Coeficientes de histéresis de la madera sin tratar y termotratada para 15°, 35° y 50°C, **148**

Figura 4.28.- Contenido de los componentes principales de madera sin tratar y termotratada, **150**

Figura 4.29.- ATR-FTIR espectros de la madera sin tratar y termotratada, **151**

Figura 4.30.- Patrón 2D XRD de muestras de madera de *P. radiata* analizadas con sus fibras orientadas perpendicularmente al haz de rayos X, **153**

Figura 4.31.- Escaneo 2Theta calculado de muestras de *P. radiata* sin tratar y termotratada, **153**

Figura 4.32.- Comparación de los calores isostéricos netos de sorción y desorción de la madera sin tratar y termotratada, **155**

Índice de tablas

Tabla 2.1.- Composición química de la pared celular (%), 15

Tabla 2.2.- Modelos de sorción más utilizados en madera, 36

Tabla 2.3.- Procesos comerciales de madera termotratada, 49

Tabla 3.1.- Sales utilizadas para las isotermas de 15, 35 y 50°C, 69

Tabla 3.2.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus correspondientes bandas de absorción en el infrarrojo, 75

Tabla 4.1.- Humedad de equilibrio (%) en sorción (EMC_a) y desorción (EMC_d) de madera recién cortada y madera en contacto con sal para las isotermas de 15 y 35°C, 103

Tabla 4.2.- Resultados del ajuste GAB de madera recién cortada y madera en contacto con sal, 105

Tabla 4.3.- Composición química de madera recién cortada y madera en contacto con sal expresada en %, 109

Tabla 4.4.- Índices de cristalinidad $CrI\%$ y dimensión promedio (D_{200}) del cristal de celulosa de madera recién cortada y madera cubierta de sal, 110

Tabla 4.5.- Concentración estimada de grupos -OH en madera recién cortada y madera en contacto con sal, 111

Tabla 4.6.- Principales grupos funcionales presentes en la madera recién cortada y en contacto con sal y sus bandas de absorción, 112

Tabla 4.7.- Parámetros termodinámicos de madera recién cortada y en contacto con sal, 112

Tabla 4.8.- Contenido de humedad de equilibrio (%) en sorción (EMC_a) y desorción (EMC_d) de madera de referencia juvenil y madura y madera arqueológica para isotermas de 15° y 35°C, 115

Tabla 4.9.- Resultados del ajuste GAB de madera recién cortada juvenil y madura y madera arqueológica, 118

Tabla 4.10.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus bandas de absorción de madera recién cortada juvenil y madura y madera arqueológica, 121

Tabla 4.11.- Cristalinidad, orientación de cristales y porcentaje de celulosa $I\beta$ determinada por difracción de rayos-X de madera recién cortada juvenil y madura y madera arqueológica, 122

Tabla 4.12.- Parámetros termodinámicos de madera juvenil, madura y arqueológica, 124

Tabla 4.13.- Contenidos de humedad de equilibrio en sorción $EMC_a(\%)$ y desorción $EMC_d(\%)$ de madera sin ciclos y con ciclos para isotermas de 15°C y 35°C (*Populus* spp.), 126

Tabla 4.14.- Parámetros de ajuste GAB para isotermas de 15°C y 35°C de madera con ciclos y sin ciclos (*Populus* spp.), 129

Tabla 4.15.- Composición química de madera sin ciclos y con ciclos (*Populus* spp.), 130

Tabla 4.16.- Principales grupos funcionales presentes en la madera de *Populus* spp. y sus bandas de absorción, 133

Tabla 4.17.- Datos de cristalinidad del análisis de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X en polvo. D_{200} Tamaño medio del cristal, CrI Índice de cristalinidad, en madera de *Populus* spp., 134

Tabla 4.18.- Concentración estimada de grupos -OH en madera de *Populus* spp., 135

Tabla 4.19.- Tamaño del cristalito y parámetros de orientación de muestras de madera de *Populus* spp. con diferente tratamiento determinado por difracción de rayos X 2D, 137

Tabla 4.20.- Parámetros termodinámicos de madera sin ciclos y con 20, 60 y 80 ciclos en madera de *Populus* spp., 138

Tabla 4.21.- Contenidos de humedad de equilibrio en sorción $EMC_a(\%)$ y desorción $EMC_d(\%)$ de madera sin tratar y madera termotratada para isotermas de 15°, 35° y 50°C, 142

Tabla 4.22.- Parámetros de ajuste GAB para isothermas de 15°C, 35°C y 50°C de madera termotratada y sin tratar, **143**

Tabla 4.23.- Número teórico de grupos -OH y número de grupos -OH accesibles, **149**

Tabla 4.24.- Composición química de madera sin tratar y termotratada, **150**

Tabla 4.25.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus bandas de absorción en madera sin tratar y termotratada, **151**

Tabla 4.26.- Tamaño del cristalito de celulosa y parámetros de orientación de muestras de madera modificadas térmicamente y sin tratar. AS_{200} es la extensión angular de los arcos mostrados en la reflexión 200, **153**

Tabla 4.27.- Datos de cristalinidad del análisis de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X en polvo de madera sin tratar y termotratada. D_{200} .- Tamaño medio del cristal, CrI .- Índice de cristalinidad, **154**

Tabla 4.28.- Parámetros termodinámicos de madera sin tratar y termotratada, **155**

Esta tesis ha dado lugar a los siguientes artículos científicos durante su periodo de realización:

- García-Iruela, A., García Esteban, L., de Palacios, P., García Fernández, F., Martín-Sampedro, R. y Eugenio, M.E. 2019. *Changes in Cell Wall Components of Pinus sylvestris L. Wood after 300 Years in Contact with Salt (NaCl)*. Bioresources, 2 (14), 3069-3091. <https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3069-3091>
- García-Iruela, A., Esteban, L.G., García Fernández, F. de Palacios, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Sampedro, R. Eugenio, M.E. 2019. *Effect of vacuum/pressure cycles on cell wall composition and structure of poplar wood*. Cellulose, 26, 8543-8556. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02692-7>
- García-Iruela, A., García Esteban, L., García Fernández, F., de Palacios, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Sánchez, L.G., Hosseinpourpia, R. 2020. *Effect of Degradation on Wood Hygroscopicity: The Case of a 400-Year-Old Coffin*. Forests, 11(7), 712. <https://doi.org/10.3390/f11070712>
- García-Iruela, A., Esteban, L.G., García Fernández, F. de Palacios, P., Rodríguez-Navarro, A.B., Martín-Sampedro, R. Eugenio, M.E. 2021. *Changes in cell wall components and hygroscopic properties of Pinus radiata D. Don caused by heat treatment*. European Journal of Wood and Wood Products. *En revisión*

El comportamiento higroscópico de la madera varía con el tiempo en función de las condiciones del entorno en las que se desarrolla su uso y la duración del mismo. Este trabajo recoge el estudio de cuatro situaciones de envejecimiento de la madera, dos de ellas bajo condiciones naturales y otras dos en las que la madera ha sido sometida a procesos artificiales, analizando sus respuestas higroscópicas y termodinámica, así como las posibles modificaciones y reorganización sufridas por los componentes de la pared celular.

Las maderas estudiadas envejecidas de forma natural son de pino silvestre (*Pinus sylvestris* L.). Una de ellas había permanecido en contacto con sal (NaCl) durante 300 años y procedía de un edificio que sirvió de almacén en las antiguas salinas de Gerri de la Sal (Lérida). La otra formaba parte de un ataúd, presumiblemente usado para depositar los restos del célebre escritor español Miguel de Cervantes Saavedra (1547-1616).

Las dos maderas sometidas a procesos artificiales han sido: madera de chopo (*Populus* spp.) recién desenrollada y sometida a ciclos (20, 60 y 80 repeticiones) de vacío (85 kPa) y presión (600 kPa) sumergida en agua en autoclave y un proceso de secado posterior en estufa a 70°C; y madera de pino radiata (*Pinus radiata* D. Don) termotratada a 210°C por el método de Thermowood.

Para la respuesta higroscópica se han construido las isothermas de sorción de 15° y 35°C para todas las maderas y, además, la de 50°C para la madera termotratada de pino radiata, haciendo uso del método de sales saturadas o del método de DVS (Dynamic vapor sorption), según el caso, para la obtención de los contenidos de humedad de equilibrio higroscópico. El ajuste se ha realizado con el modelo Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent.

La composición química se ha determinado mediante cromatografía líquida de alta resolución. Se ha utilizado espectroscopía de infrarrojos y difractogramas de rayos X para determinar los grupos funcionales y analizar cristalinidad y organización de los componentes de la pared celular.

Las propiedades termodinámicas fueron obtenidas a través de las isothermas de sorción, mediante el modelo de integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los resultados obtenidos han sido comparados con maderas de la misma especie y de la misma región de procedencia recién cortadas.

La madera en contacto con sal ha tenido mayores valores de contenido de humedad de equilibrio respecto a la madera recién cortada, salvo en el primer tramo de la isoterma de sorción, probablemente por la acción conjunta de un menor número de sitios activos $-OH$ y el bloqueo mecánico de estos sitios polares por acción de los cristales de sal. Sus elevados valores del punto de saturación de las fibras se deben a la sal disuelta en agua a partir del 75% de humedad relativa. La energía involucrada en el proceso de desorción es mayor que en sorción, siendo los valores superiores en la madera en contacto con sal.

Las isotermas de la madera del ataúd (madera arqueológica) están por encima de las de la madera recién cortada. Los coeficientes de histéresis y las áreas del bucle de histéresis son mayores en la madera arqueológica. La ausencia del grupo 1740 cm^{-1} indica la degradación de las hemicelulosas en la madera arqueológica y el análisis de los difractogramas de rayos X muestra una reducción notable de la cristalinidad y una desorganización de los cristalitos de celulosa. La termodinámica del proceso indica mayor calor involucrado en la sorción de la madera arqueológica que en la madera recién cortada.

Los ciclos sobre madera de chopo han provocado una disminución del contenido de humedad de equilibrio higroscópico, un aporte menor de la monocapa a medida que aumenta el número de ciclos (en la isoterma de 15°C en sorción desciende de 8,12% sin ciclos a 6,16% con 80 ciclos y en desorción de 10,23% a 8,13%; en la isoterma de 35°C de 7,45% a 5,57% en sorción y en desorción de 8,86% a 6,54%), una disminución del área del bucle de histéresis, una disminución de los porcentajes de los componentes de la pared celular (en celulosa y extractivos y en el contenido de lignina entre la madera sin ciclos y la madera con 60 y 80 ciclos, y en hemicelulosas entre la madera sin ciclos y la madera con 80 ciclos), un aumento de la cristalinidad entre madera sin ciclos (CRI% 52,1%) y madera con ciclos (CRI% 81,60-92,50%) y una reorganización de la ultraestructura de la pared celular, concretamente en el aumento del tamaño del cristal de celulosa de la fracción orientada paralela al eje de la fibra. En cuanto a la termodinámica del proceso el balance de energía es mayor cuanto mayor es el número de ciclos.

Por último, el tratamiento térmico de la madera ha producido una reducción en el contenido de humedad de equilibrio, una menor área de histéresis, es decir, madera higroscópicamente más estable, descenso del contenido de hemicelulosas y aumento del porcentaje relativo de celulosa, lignina y extractos, así como un mayor grado de cristalinidad y de orientación de los cristales de celulosa. La reorganización de la celulosa podría explicarse por el crecimiento epitaxial de la celulosa a partir de las regiones orientadas altamente cristalinas durante el proceso de recristalización. Todos estos cambios químicos y estructurales inducidos por el calentamiento podrían explicar

la reducción de las propiedades higroscópicas de la madera, así como su estabilidad. En cuanto a la termodinámica de la madera termotratada, la disminución de los contenidos de humedad de equilibrio higroscópico supone un menor balance energético en el proceso de sorción.

El estudio demuestra que las diferentes condiciones de envejecimiento analizadas, tanto naturales como artificiales, han provocado cambios higroscópicos, modificaciones y reorganización de los componentes de la pared celular y una termodinámica del proceso de sorción diferente.

The hygroscopic behaviour of wood varies over time depending on the environmental conditions where it is used and how long it remains in place. This work is a study of four situations of wood ageing, two in natural conditions and two in which the wood was subjected to artificial processes, analysing their hygroscopic and thermodynamic responses and any changes in or reorganisation of the cell wall components.

The naturally aged woods studied were Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). One had been in contact with salt (NaCl) for 300 years and came from a building that had been used as a storehouse at the former Gerri de la Sal saltworks (Lérida, Spain). The other was part of the structure of a coffin allegedly used to hold the remains of famous Spanish writer Miguel de Cervantes Saavedra (1547-1616).

The two woods subjected to artificial processes were recently peeled poplar (*Populus* spp.) subjected to vacuum cycles (20, 60 and 80 repetitions) (85 kPa) and pressure cycles (600 kPa) submerged in water in an autoclave, followed by oven drying at 70°C, and radiata pine (*Pinus radiata* D. Don) thermally modified at 210°C using the Thermowood method.

For the hygroscopic response, the 15° and 35°C sorption isotherms were plotted for all the woods, as well as the 50°C sorption isotherm for the thermally modified radiata pine, using the saturated salt method or DVS (Dynamic vapor sorption) depending on the wood, to obtain the hygroscopic equilibrium moisture content. The isotherms were fitted using the Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) model.

Chemical composition was determined by high performance liquid chromatography, and infrared spectroscopy and X-ray diffractograms were used to determine the functional groups and analyse the crystallinity and organisation of the cell wall components.

The thermodynamic properties were obtained through the sorption isotherms, by integration of the Clausius-Clapeyron equation.

The results obtained were compared with recently felled (recent) wood of the same species from the same region of provenance.

The wood in contact with salt (salt-covered wood) had higher equilibrium moisture content values except in the first interval of the adsorption isotherm, probably because of the mechanical blocking of polar sites by salt crystals. The high fibre saturation point values of this wood are caused by the salt dissolved in water above

water activity of about 0.75. More energy is invested in the desorption process, and the values are higher in the salt-covered wood.

The isotherms of the coffin wood (archaeological wood) are above the isotherms of the recent wood. The hysteresis coefficients and hysteresis loop areas are greater in the archaeological wood. The absence of the 1740 cm^{-1} group indicates hemicellulose degradation in the archaeological wood, and the X-ray diffractograms show a considerable decrease in cellulose crystallinity and disorganisation of the cellulose crystallites. The thermodynamics of the process indicate that greater heat is involved in the sorption of the archaeological wood than of the recent wood.

The cycles on the poplar wood caused a decrease in the equilibrium moisture content, a lower contribution of the monolayer as the number of cycles increased (in the 15°C isotherm, a decrease from 8.12% without cycles to 6.16% with 80 cycles in adsorption and from 10.23% to 8.13% in desorption; in the 35°C isotherm a decrease from 7.45% to 5.57% in adsorption and from 8.86% to 6.54% in desorption), a decrease in the hysteresis loop area, a decrease in the percentages of the cell wall components (in cellulose and extractives and in the lignin content between the wood without cycles and the wood with 60 and 80 cycles, and in hemicellulose between the wood without cycles and wood with 80 cycles), an increase in crystallinity between the wood without cycles (CRI% 52.1%) and the wood with cycles (CRI% 81.60-92.50%), and a reorganisation of the cell wall ultrastructure, specifically in the increase in size of the cellulose crystal of the fraction oriented parallel to the grain. In the thermodynamics of the process, the energy balance is greater the higher the number of cycles is.

Heat treatment caused the following changes in the wood: a decrease in the equilibrium moisture content (EMC); a smaller hysteresis area and therefore more hygroscopically stable wood; a decrease in the hemicellulose content; an increase in the relative percentage of cellulose, lignin and extractives; and a higher degree of crystallinity and crystal orientation of the cellulose. The reorganisation of the cellulose could be explained by epitaxial growth of cellulose starting from the oriented highly crystalline regions during the recrystallisation process. All these chemical and structural changes induced by heating could explain the reduction in hygroscopic properties of wood, as well as its stability. In the thermodynamics of the thermally modified wood, the decrease in the hygroscopic equilibrium moisture content indicates a lower energy balance in the sorption process.

The study shows that the different ageing conditions analysed, both natural and artificial, caused hygroscopic changes, changes in and reorganisation of the cell wall components, and different thermodynamics in the sorption process.

- *200, 004*.- picos de difracción (reflexiones) principales de celulosa. Los reflejos de celulosa 004 y 200 están relacionados con direcciones de cristal orientadas ortogonalmente (ejes c y a, respectivamente)
- *2D-XRD*.- 2D X-ray diffraction – Difracción de rayos X bidimensional
- *-OH*.- Grupos polares – sitios activos
- *OHgroup_t*.- Número teórico de grupos -OH
- *A_{am}*.- es la contribución amorfa dada por el pico ancho
- *A_{hkl}*.- Áreas de los picos indicados por los índices de Miller
- *Ara*.- Arabinosa
- *AS₂₀₀ Angular spread*.- Propagación angular en la reflexión principal de la celulosa
- *ATR*.- Attenuated total reflection – Reflectancia total atenuada
- *a_w*.- Actividad del agua (adimensional)
- *Cel*.- Celulosa
- *C_g*.- Constante de Guggenheim (adimensional)
- *CrI*.- Índice de cristalinidad (%)
- *D₂₀₀*.- dimensión promedio del cristal de celulosa a partir del ancho de los picos de Bragg
- *DVS*.- Dynamic vapor sorption
- *EMC*.- Equilibrium moisture content – contenido humedad de equilibrio higroscópico
- *EMC_s*.- Contenido de humedad de equilibrio en sorción
- *EMC_d*.- Contenido de humedad de equilibrio en desorción
- *EMC_f*.- Contenido de agua absorbida por sorción en la monocapa después del punto de inflexión
- *FTIR*.- Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- *FWHM*.- Full width at half maximum - Ancho a mitad de altura de los picos principales en los diagramas 2θ
- *GAB*.- Guggenheim-Anderson-de Boer
- *Gal*.- Galactosa
- *Glu*.- Glucosa
- *Hexosan*.- Hexosas
- *HPLC*.- High performance liquid chromatography – Cromatografía líquida de alta resolución
- *IHS*.- Total isosteric heat of sorption – calor isostérico total de sorción
- *K*.- constante (adimensional)
- *Man*.- Manosa
- *m_f*.- Contenido de humedad del punto de saturación de las fibras (%)
- *MOE*.- Módulo de elasticidad
- *MOR*.- Módulo de rotura

- *NREL*.- National Renewable Energy Laboratory
- *Pentosan*.- Pentosas
- *PSF*.- Punto de saturación de la fibra
- q_s .- Calor neto IHS (J mol^{-1})
- Q_s .- Calor total IHS (J mol^{-1})
- R .- Constante universal de los gases (J (mol K)^{-1})
- *RH*.- Relative humidity - Humedad relativa
- *RMSE*.- Root Medium Square Error - Error cuadrático medio
- T .- Temperatura absoluta
- W_0 .- Calor total de mojado (J mol^{-1} madera seca)
- X .- Contenido de humedad de equilibrio EMC (%)
- X_m .- Contenido de humedad de saturación de la monocapa (%)
- *XRD*.- X-ray diffraction – Difracción de rayos X
- *Xyl*.- Xilosa
- ΔH_{vap} .- Calor latente de vaporización (constante) (J mol^{-1})

1. Objetivos

1. Objetivos

- Estudiar las propiedades higroscópicas y termodinámicas de cuatro maderas en distintas condiciones de envejecimiento: madera de *Pinus sylvestris* L. en contacto con sal (NaCl) durante 300 años, madera de *Pinus sylvestris* L. enterrada durante 400 años, madera de *Populus* spp. sometida a ciclos de envejecimiento acelerado y madera de *Pinus radiata* D.Don modificada térmicamente, y posteriormente comparar dichas propiedades con las de madera recién cortada de la misma especie y procedencia.
- Explicar cómo ha variado en función del tipo de envejecimiento la respuesta higroscópica haciendo uso para ello de la composición química de la madera, el número de grupos polares accesibles y los espectros de infrarrojos (FTIR-ATR).
- Explicar cómo se ha modificado la organización de los componentes cristalinos de la pared celular utilizando los difractogramas de rayos X (XRD).
- Relacionar la respuesta termodinámica con la respuesta higroscópica a partir de las isothermas de sorción.

2. Introducción

La madera sólo se genera en el grupo monofilético Spermatophyta, que incluye a todas las plantas vasculares que producen semillas (Gimnospermas y Angiospermas).

En base a la filogenie molecular *Cole et al. (2018)* dividen las Gimnospermas en cinco ordenes (Cycadales, Ginkgoales, Gnetales, Pinales y Cupressales) (Fig. 2.1). Sólo Pinales, con su familia Pinaceae, y Cupressales, con sus familias Araucariaceae, Cupressaceae, Podocarpaceae, Podocarpaceae, Sciadopityaceae y Taxaceae producen madera en sentido estricto ya que la madera producida en Cycadales (Cycadaceae y Zamiaceae) y Gnetales (Ephedraceae, Welwitschiaceae y Gnetaceae) (Figs. 2.2, 2.3) difieren del concepto de madera con un único cambium.

Figura 2.1.- Árbol hipotético basado en datos de filogenie molecular de traqueofitas (*Cole et al. 2018*)

En Angiospermas, la clasificación tradicional en Monocotiledóneas y Dicotiledóneas, desde el punto de vista de generación de madera es muy útil, porque presentan características diferenciales (Fig. 2.4). En Monocotiledóneas no hay crecimiento secundario, y por lo tanto no se genera madera, mientras que en Dicotiledóneas sí lo hay. Incluso las raíces de las primeras también carecen de crecimiento secundario, mientras que en las segundas sí lo tienen. Las Monocotiledóneas tienen cambium fascicular o intrafascicular, es decir, un cambium generado entre el

xilema y el floema de un haz vascular, mientras que en las Dicotiledóneas, el cambium es interfascicular.

No obstante, a pesar de carecer de crecimiento secundario, algunas especies de Monocotiledóneas crecen en espesor, engrosando su tallo. Además del cambium fascicular incluido en los haces vasculares, estas especies generan un cambium externo, procedente de las células más internas de la corteza, con características y posición similar al cambium vascular interfascicular de las Dicotiledóneas, pero con la particularidad de producir exclusivamente células de parénquima. Precisamente, algunas de estas células se dividen y diferencian en más haces vasculares secundarios conteniendo floema y xilema. Las células externas a los haces se transforman en fibras de paredes gruesas, mientras que las células de parénquima que no se diferenciaron en haces vasculares se quedan formando parte del resto del tejido. Los “troncos” resultantes, son “leñosos” gracias a las fibras.

En Ginkgoales en términos de embriología, *Ginkgo* es muy similar a *Cycas*, pero en macromorfología y anatomía vegetativa es más similar a las coníferas, lo que sugiere que puede encontrarse en una posición filogenética intermedia entre las cicas y las coníferas (Wang *et al.* 2011). Posee crecimiento secundario, originando una madera similar a una conífera con abundantes inclusiones cristalinas tipo drusa en el parénquima axial (Tupper 1911; Torelli 1999). Esa similitud a una madera de coníferas hizo que la madera de *Ginkgo* fuera incluida en IAWA Committee (2004) dentro de *Iawa list of microscopic features for softwood identification* (Fig. 2.5).

En el género *Cycas*, Terrazas (1991) confirma la presencia de un primer cambium vascular, así como cambium sucesivos posteriores al primero simultáneamente activos. El xilema secundario de *Cycas* esquemáticamente se puede resumir como la presencia de filas de traqueidas mezcladas con células de parénquima de paredes delgadas.

Los nueve géneros de Zamiaceae (*Bowenia* Hook., *Ceratozamia* Brongn., *Dioon* Lindl., *Encephalartos* Lehm., *Lepidozamia* Regel, *Macrozamia* Miq., *Microcycas* (Miq.) A.DC., *Stangeria* T.Moore, *Zamia* L.) tienen una estructura similar a Cycadaceae, es decir monoxylca, con filas de traqueidas y abundantes células de parénquima, generalmente con alto contenido de almidón.

El género *Ephedra*, único de Ephedraceae, desarrolla madera con características propias de coníferas y Angiospermas Dicotiledóneas, de hecho, Carlquist (1992) se pregunta si pertenece a un grupo u otro. Para algunos autores (Thompson 1918; Bailey 1944) es claramente una gimnosperma, para otros (Muhammad and Sattler 1982) debido a la presencia de vasos con perforaciones escalariformes es una angiosperma. Lo cierto es que la presencia de elementos propios de los dos grandes grupos, vasos de

Angiospermas y traqueidas de coníferas hace que este género sea muy especial desde el punto de vista anatómico y evolutivo (Fig. 2.5).

Por último, *Welwitschia mirabilis* Hook. f. con tan solo dos hojas que genera durante toda su vida, necrosándose la punta a medida que crece, desarrolla un pequeño tronco en el que se desarrollan cambium sucesivos, que producen xilema y floema, pero que no se forman anualmente. Genera elementos vasales y traqueidas siempre muy estrechas, de manera que todos los xilemas secundarios se pueden considerar de carácter tardío (Carlquist and Gowans 1995; Carlquist 2012). Se aleja mucho de una estructura típica de madera de coníferas o Angiospermas Dicotiledóneas, pero lo cierto es que sus elementos individuales son propios de madera (vasos con perforaciones simples, traqueidas, pequeñas porciones de parénquima axial dispersas entre los vasos y las traqueidas del xilema secundario, así como radios de células exclusivamente erectas).

Gnetum también contiene traqueidas y vasos con un crecimiento secundario similar a *Ephedra*, en especies arbóreas o arbustivas, mientras que en especies lianoides presenta un crecimiento cambial anómalo (Carlquist 1996). El cambium primario deja su actividad rápidamente y sucesivos cambium aparecen procedentes del floema secundario más externo hacia adentro (Fig. 2.5).

Figura 2.2.- Gimnospermas no coniferales. **A.-** *Cycas revoluta* Thunb.; **B.-** *Ginkgo biloba* L.; **C.-** *Zamia* spp.

Figura 2.3.- Gimnospermas no coniferales. **A.-** *Ephedra viridis* Coville; **B.-** *Welwitschia mirabilis* Hook. f. **C.-** *Gnetum gnemon* L.

Figura 2.4.- A.- Angiosperma monocotiledónea *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H.Wendl.; B.- a; tallo joven de Angiosperma monocotiledónea, b; tallo joven de Angiosperma dicotiledónea. C.- Angiosperma dicotiledónea de bosque tropical en Ecuador.

Figura 2.5.- Anatomía de la “madera” de Gimnospermas no coniferales. A-C. *Ephedra gerardiana* Wall. ex Klotzsch & Garcke; **A.-** Sección transversal, **B.-** Sección tangencial, **C.-** Sección radial; **D-F.** *Ginkgo biloba* L.; **D.-** Sección transversal, **E.-** Sección tangencial, **F.-** Sección radial; **G-I.** *Gnetum gnemon* L.; **G.-** Sección transversal, **H.-** Sección tangencial, **I.-** Sección radial. Fotografías.- Peter Gasson.

Referencias

- Bailey IW (1944) The development of vessels in angiosperms in morphological research. *Amer J Bot* 31:421-428.
- Carlquist S (1992) Wood, Bark, and Pith Anatomy of Old World Species of *Ephedra* and Summary for the Genus. *Aliso: A Journal of Systematic and Evolutionary Botany* 13(2):255-295.
- Carlquist S, Gowans DA (1995) Secondary growth and wood histology of *Welwitschia*. *Bot J Linn Soc* 118(2):107-121. <https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.1995.tb00464.x>
- Carlquist S (1996) Wood, bark, and stem anatomy of gnetales: a summary. *t. J Plant Sci* 157(6 Suppl.): S58-S76.
- Carlquist S (2012) Wood Anatomy of Gnetales in a Functional, Ecological, and Evolutionary Context. *Aliso: A Journal of Systematic and Evolutionary Botany* 30(1):33-47.
- Cole TCh, Bachelier JB, Hilger HH (2018) Tracheophyte Phylogeny Poster. Hypothetical tree based on molecular phylogenetic data. References Schuettpelz, Schneider, The Pteridophyte Phylogeny Group, 2016 Kubitzki (ed.) 1990, FGVP, Vol. I, Pteridophytes and Gymnosperms Christenhusz et al. 2011/2014; Soltis et al. 2005/2011; Ran et al. 2018 Stevens 2018, APweb, www.mobot.org/MOBOT/research/APweb.
- IAWA Committee (2004) IAWA list of microscopic features for softwood identification. *IAWA J* 25(1):1-70.
- Muhammad AF, Sattler R (1982) Vessel structure of *Gnetum* and origin of angiosperms. *Amer J Bot* 69:1004-1021.
- Terrazas T (1991) Origin and activity of successive cambia in *Cycas* (*Cycadales*). *Amer J Bot* 78(10):1335-1344. <https://doi.org/10.1002/j.1537-2197.1991.tb12600.x>
- Thompson WP (1912) The anatomy and relationships of the Gnetales. I. The genus *Ephedra*. *Ann Bot* 26:1077-1104.
- Torelli N (1999) Dvokrpi ginko (*Ginkgo biloba* L.) in njegov les [Maidenhair tree (*Ginkgo biloba* L.) and its wood]. *Les (Ljubljana)* 51:397-402.
- Tupper WW (1911) Notes on *Ginkgo biloba*. *Botanical Gazette* 51(5):374-377. <https://doi.org/10.1086/330527>
- Wang L, Wang D, Lin MM, Lu Y, Jang XX, Jin B (2011) An embryological study and systematic significance of the primitive gymnosperm *Ginkgo biloba*. *49(4):353-361*. <https://doi.org/10.1111/j.1759-6831.2011.00123.x>

2.2. Componentes de la pared celular y estructura en capas

2.2.1. Componentes

La madera es un material con una organización estructural compleja fruto de la composición y disposición de sus componentes en la pared celular. Para conocer su respuesta física y mecánica es necesario conocer en dicha organización desde el nivel molecular, pasando por el microscópico hasta el macroscópico. Los componentes básicos de la pared celular son todos ellos biopolímeros: celulosa, hemicelulosas y lignina, siendo los porcentajes de estos componentes variables en función del grupo al que pertenecen (*Tabla 2.1*).

	Coníferas	Frondosas
Celulosa	40-50	40-50
Hemicelulosa	20-30	25-40
Lignina	25-35	20-25

Tabla 2.1.- Composición química de la pared celular (%) (*Siau 1995*)

2.2.1.1. Celulosa

No sólo es el principal componente de la pared celular, sino que es el compuesto orgánico más abundante en la Tierra. Es un polisacárido lineal, de estructura muy simple comparado con otros componentes de la pared celular como la lignina. Está formado por la unión de β -glucopiranosas que se unen mediante enlaces $\beta(1-4)$ -glicosídicos (*Tekniska 2007*). La unidad de repetición del polímero es la celobiosa (*Fengel and Wegener 1983; Esteban et al. 2003; Tekniska 2007*), con una longitud de $10,38 \text{ \AA} = 1,038 \text{ nm}$ (*Nishiyama et al. 2002, 2003*). El grado de polimerización medio es de 9.000-10.000 unidades, aunque puede llegar a 15.000. Al tamaño medio de 10.000 unidades le corresponde una longitud de cadena lineal de aproximadamente $5 \text{ }\mu\text{m}$. Las cadenas de celulosa están alineadas y agrupadas en microfibrillas compuestas por unas 36 cadenas (*Ding and Himmel 2006*) organizadas en una sección transversal hexagonal (*Li and Renneckar 2011*) (*Fig. 2.6*). Esas cadenas se ordenan en ocho planos u hojas paralelas entre sí, de manera que las moléculas de celulosa dentro de cada hoja se mantienen unidas por fuertes puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo, mientras que las hojas se unen entre sí por puentes de hidrógeno más débiles y por fuerzas de van der Waals (*Li and Renneckar 2011*), aunque *Tekniska (2007)* sostiene que los planos u hojas de las cadenas de celulosa se sitúan unas encima de otras uniéndose mediante fuerzas de tipo van der Waals e interacciones hidrofóbicas, pero no mediante puentes de hidrógeno.

Figura 2.6.- Sección transversal de una microfibrilla según *Li and Renneckar (2011)*

Estas uniones dan lugar a la celulosa I o también llamada celulosa nativa, es decir la que se encuentra en la naturaleza (*O'Sullivan 1997*). En función de cómo se produzca la unión entre los planos de celulosa se pueden generar dos tipos diferentes de cristales, que se denominan celulosa I α y I β . Esta diferenciación surge porque los residuos de celobiosa de dos capas sucesivas no se encuentran uno encima de otro, sino que existe un pequeño desplazamiento entre ellos. Cuando la tercera capa se sitúa en la misma dirección que la segunda se forma la celulosa I α , mientras que si la disposición es en dirección opuesta se formará celulosa I β . La celulosa I α se caracteriza por ser más metaestable y puede transformarse a la configuración I β , que es más estable (*Tekniska 2007*). Tanto I α como I β se pueden localizar dentro de la misma microfibrilla (*Wada and Okano 2001; Horikawa and Sugiyama 2009*), aunque con anterioridad *Yamamoto et al. (1996)* sugirieron que las microfibrillas estaban formadas por I α recubierta de I β .

Los modelos iniciales de las microfibrillas (*Mark 1928; Kollmann 1959*) postulaban una alternancia de parte cristalina interrumpida por regiones amorfas, sin embargo, los estudios recientes ponen de manifiesto que las microfibrillas son paquetes continuos (*Ding and Himmel 2006*) siguiendo un helicoides *Hanley et al. (1997)* cuya torsión probablemente depende de las dimensiones de la sección transversal (*Atalla et al. 2008*). De hecho, en los modelos actuales la celulosa amorfa no interrumpe la cristalina sino que ésta se encuentra en la superficie de las microfibrillas (*Larsson et al. 1999*). El 33% de los grupos hidroxilos de la celulosa se encuentran en la superficie de las microfibrillas, precisamente donde más cantidad de celulosa amorfa hay. En cualquier caso, hay que precisar que la celulosa superficial no es amorfa en sentido estricto, sino que se encuentra menos ordenada que la celulosa del interior de la microfibrilla (*O'Sullivan 1997*).

La microscopía electrónica y atómica revelan que las microfibrillas a su vez se agregan entre sí (*Fahlén and Salmén 2005*) y que se ondulan longitudinalmente (*Ding and Himmel 2006*).

Las microfibrillas se encuentran amalgamadas por las hemicelulosas y la lignina. Los estudios experimentales indican que el glucomanano (*Åkerholm 2003*), xilano (*Stevanic and Salmén 2009*) y las ligninas (*Åkerholm and Salmén 2003*) se encuentran orientados de manera paralela a las microfibrillas. El compuesto más cercano a las microfibrillas es el glucomanano (*Åkerholm and Salmén 2003*), mientras que la lignina no condensada es la más alejada. Entre ambos se ubican xilano y lignina condensada (*Ruel et al. 2006*) unidos por enlaces covalentes entre sí (*Salmen and Olsson 1998*).

2.2.1.2. Hemicelulosas

La fracción correspondiente a las hemicelulosas en realidad consiste en un grupo de polisacáridos de menor grado de polimerización que la celulosa, y por lo tanto de menor peso molecular (*Siau 1995*). El grado de polimerización se sitúa en torno a 100-200 (*Rowell et al. 2005*) incluso 300 unidades (*Hill 2006*). Se dividen en dos grupos, por un lado hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) y por otro, pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), pudiéndose encontrar también pequeñas cantidades de deoxihexosas (L-ramnosa y L-fructosa) y ácidos poliurónicos (ácido 4-O-metil-D-galacturónico y ácido D-glucurónico) (*Simón 2015*). La estabilidad química y térmica de la hemicelulosa es generalmente menor que en la celulosa (*Tekniska 2007*), debido a su naturaleza amorfa que deja los grupos -OH accesibles para reaccionar (*Hill 2006*). Las maderas de coníferas presentan mayor cantidad de hexosas, especialmente manosas, mientras que las frondosas se caracterizan por poseer mayor cantidad de pentosas, particularmente xilosas (*Kollmann 1959; Esteban et al. 2003*).

La estructura amorfa de las hemicelulosas deja grupos -OH libres que contribuyen junto con los -OH libres de la celulosa a la higroscopicidad de la madera y son las primeras en degradarse tras someterse la madera a procesos de envejecimiento acelerado o natural.

2.2.1.3. Lignina

La lignina es un polímero amorfo ramificado aromático, altamente complejo de estructura tridimensional (*Esteban et al. 2003*), cuyo peso molecular es indeterminado (*Hill 2006*). Se compone de subunidades de fenilpropano unidas por enlaces éter y/o carbono-carbono. Las ligninas se dividen en función de los componentes estructurales. Las ligninas guayacil son principalmente polimerizadas por el alcohol coniferil y se localizan en las maderas de coníferas. En cambio, en las frondosas predominan las ligninas de guayacil-siringil que se copolimerizan con alcohol coniferil y siringil (*Simón 2015*).

En las maderas de coníferas en función del modo de polimerización se distinguen dos tipos diferentes, condensada y no condensada (*Ruel et al. 2006*)

La lignina se encarga de rellenar los huecos existentes entre las microfibrillas de celulosa y la hemicelulosa, fijando unas a otras, lo que proporciona a la pared celular sus propiedades (*Esteban et al. 2003; Tekniska 2007*) y diferencia a la madera de otros materiales celulósicos (*Tsoumis 1991*). Precisamente, el conjunto de las hemicelulosas y la lignina es lo que se conoce como matrix de la pared celular.

La cantidad de grupos -OH presentes en la lignina es menor comparada con los compuestos polisacáridos celulosa y hemicelulosa (*Hill 2006*), pero también contribuye a la higroscopicidad de la madera.

2.2.1.4. Extractos

La madera además de celulosa, hemicelulosa y lignina, contiene otros compuestos que se depositan en el lumen o en las paredes celulares y se denominan extractos (*Esteban et al. 2003*). Como su nombre indica son compuestos químicos de la madera que se pueden extraer de ella mediante disolventes (*Rowell et al. 2005*). Están formados por: gomas, grasas, ácidos resínicos, fenoles, terpenos, aceites, almidón, alcaloides y taninos, entre otros. Estas sustancias pueden ser extraídas, por lo menos parcialmente, con agua, alcohol, benceno, acetona, o éter. Se han identificado cientos de extractos en la madera, algunos de ellos con un papel específico en el árbol, pero otros con una función aún desconocida (*Rowe 1989*). La proporción y composición química de los extractos en la madera varía entre especies, siendo mayor en las maderas tropicales, pero también dentro de un mismo individuo varía su contenido (*Hillis 1987; Tsoumis 1991*). Generalmente, la concentración de extractos es mayor en el duramen frente a la albura (*Siau 1995*).

La presencia de estos compuestos en la madera da lugar a modificaciones del peso específico, la higroscopicidad, las características mecánicas, la resistencia al fuego, etc. (Esteban *et al.* 2003).

Pueden servir al árbol como parte de su mecanismo de defensa y han servido al hombre desde la antigüedad, por ejemplo, para la industria o con fines medicinales, entre otros.

2.2.1.5. Compuestos inorgánicos

Los componentes inorgánicos de la madera se refieren al contenido de cenizas, que en el fondo es una medida del contenido de minerales y otras sustancias inorgánicas tras una combustión en horno mufla a $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ (Rowell *et al.* 2005).

Generalmente el contenido de inorgánicos en la madera es muy bajo, inferior al 1% respecto de su peso seco (Esteban *et al.* 2003) en especies de zonas templadas, pero en algunas maderas con altos contenidos de sílice, especialmente en el parénquima radial, alcanzan porcentajes mayores.

2.2.2. Estructura en capas

La pared celular está estructurada en capas que se fabrican en distintas etapas de la diferenciación celular. La primera de ellas es la **laminilla media**, que se crea inmediatamente después de la división celular y es la encargada de adherir una célula a otra. Su espesor varía entre 0,5 y 1,5 μm y está compuesta por sustancias pécticas a las que se une lignina durante la diferenciación celular. Al iniciarse la diferenciación se crea la **pared primaria**, capa muy elástica gracias a la presencia de microfibrillas de celulosa que se depositan de forma aleatoria, amalgamadas por sustancias pécticas, hemicelulosas y lignina. Tan sólo cuenta con 0,1 μm de espesor. Inmediatamente después se forma una nueva capa denominada **secundaria**, subdividida en tres subcapas S1, S2 y S3, donde las microfibrillas se orientan con distintos ángulos respecto al eje axial de la célula. La capa S1 es la más delgada de las tres con tan sólo 0,10-0,35 μm . Las microfibrillas en esta subcapa están orientadas con ángulos entre 60 y 80° respecto al eje axial de la célula. La subcapa S2, al ser la de mayor espesor (1-10 μm) y con orientaciones de las microfibrillas entre 5 y 30° respecto al eje axial de la célula, es la más importante en relación con las características mecánicas de la madera. Cuanto mayor es el ángulo de esta capa, disminuye la rigidez y el MOE longitudinal. Por último, en la capa S3, también delgada (0,5-1,10 μm), las microfibrillas se orientan entre 60 y 90° respecto al eje de la célula. En las tres subcapas, las microfibrillas están amalgamadas por hemicelulosas y

lignina (Plomion *et al.* 2001; Esteban *et al.* 2003). El mecanismo por el cual las capas obedecen a este patrón de orientación sigue sin conocerse.

Figura 2.7.- Estructura en capas de la pared celular (tomada de Esteban, L.G. 2020. Vivir con madera. Discurso de ingreso en la Real Academia de Ingeniería)

Referencias

- Åkerholm M (2003) Ultrastructural aspects of pulp fibers as studied by dynamic FT-IR spectroscopy. PhD thesis, Royal Institute of Technology, KTH, Stockholm, Sweden.
- Åkerholm M, Salmén L (2003) The oriented structure of lignin and its viscoelastic properties studied by static and dynamic FT-IR spectroscopy. *Holzforschung* 57:459-465.
- Atalla RH, Brady JW, Matthews JF, Ding SY, Himmel ME (2008) Structures of plant cell wall celluloses. In *Biomass Recalcitrance - Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy* (Himmel, M. E., ed.), Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK, 188-212.
- Ding SY, Himmel ME (2006) The maize primary cell wall microfibril: A new model derived from direct visualization. *J Agr Food Chem* 54:597-606.
- Esteban LG, Guindeo A, Peraza C, de Palacios P (2003) La madera y su anatomía. Ed. Fundación Conde del Valle de Salazar, Mundi-prensa y AiTiM, Madrid, Spain, 327pp.
- Fahlén J, Salmén L (2005) Pore and matrix distribution in the fiber wall revealed by atomic force microscopy and image analysis. *Biomacromolecules* 6:433-438.
- Fengel D, Wegener G (1983) *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, New York, USA.
- Hanley SJ, Revol JF, Godbout L, Gray DG (1997) Atomic force microscopy and transmission electron microscopy of cellulose from *Micrasterias denticulata*; evidence for a chiral helical microfibril twist. *Cellulose* 4:209-220.
- Hill CAS (2006) *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons, Ltd, England.
- Hillis WE (1987) Chemical aspects of the heartwood formation. *Wood Sci Technol* 2:241-259.
- Horikawa Y, Sugiyama J (2009) Localization of crystalline allomorphs in cellulose microfibril. *Biomacromolecules* 10:2235-2239.
- Kollmann F (1959) *Tecnología de la Madera y sus Aplicaciones*. Tomo primero, Traducida de la segunda edición alemana por el Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Montes, Caza y Pesca Fluvial, Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Madrid, Spain.
- Larsson PT, Hult EL, Wickholm K, Pettersson E, Iversen T (1999) CP/MAS C-13-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I. *Solid State Nucl Mag* 15:31-40.
- Li Q, Renneckar S (2011) Supramolecular structure characterization of molecularly thin cellulose I nanoparticles. *Biomacromolecules* 12:650-659.
- Mark H (1928) The physical ground base of micellar theory. *Naturwissenschaften* 16:892-900.
- Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H (2002) Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I-beta from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc* 124:9074-9082.
- Nishiyama Y, Sugiyama J, Chanzy H, Langan P (2003) Crystal structure and hydrogen bonding system in cellulose I-alpha from synchrotron x-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc* 125:14300-14306.
- O'Sullivan AC (1997) Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4:173-207.
- Plomion C, Leprovost G, Stokes A (2001) *Wood Formation in Trees*. *Plant Physiol* 127:1513-1523.
- Rowe JW (1989) *Natural products of woody plants. Chemicals extraneous to the lignocellulosic wall*, vol II. Springer, Berlin Heidelberg New York, 552 pp.
- Rowell RM, Pettersen R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA (2005) *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. CRC Press.

- Ruel K, Chevallier-Billosta V, Guillemin F, Sierra JB, Joseleau JP (2006) The wood cell wall at the ultrastructural scale - formation and topochemical organization. *Maderas-Cienc Tecnol* 8:107-116.
- Salmén L, Olsson AM (1998) Interaction between hemicelluloses, lignin and cellulose: Structure-property relationships. *J Pulp Pap Sci* 24:99-103.
- Siau JF (1995) Wood: Influence of moisture on physical properties. Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- Simón C (2015) Determinación de la higroscopicidad y comportamiento termodinámico de la madera juvenil y madura a través de sus isothermas de sorción. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain.
- Stevanic JS, Salmén L (2009) Orientation of the wood polymers in the cell wall of spruce wood fibres. *Holzforschung* 63:497-503.
- Tekniska K (2007) The Ljungberg Textbook: Wood chemistry and wood biotechnology, 3D1058. KTH Chemical Science and Engineering, Stockholm.
- Tsoumis G (1991) Science and technology of wood. Kluwer Academic Publishers, New York, USA.
- Wada M, Okano T (2001) Localization of I-alpha and I-beta phases in algal cellulose revealed by acid treatments. *Cellulose* 8:183-188.
- Yamamoto H, Horii F, Hirai A (1996) In situ crystallization of bacterial cellulose, 2: Influences of different polymeric additives on the formation of cellulose I-alpha and I-beta at the early stage of incubation. *Cellulose* 3:229-242.

2.3. Relaciones agua-madera (sorci3n)

“Las puertas no se hacen de una sola vez, sino que, cuando est1n a1n separadas, se las pone derechas y se las termina al a1o siguiente o, a veces, al tercer a1o, si se han propuesto los artesanos hacer una obra excelente. Porque en el verano como la madera se reseca, se abre, pero en el invierno se contrae. La raz3n es que la madera floja y carnosa del abeto atrae al aire que est1 saturado de humedad.”

Tomada de Ruiza, et al. 2004

Teofrasto (371 a.C. – 287 a.C.)
“De historia plantarum” Libro 5

2.3.1. Introducci3n

Esta frase de Teofrasto (371 a. C. – 287 a.C), considerado el padre de la bot1nica, incluida en su obra “De historia plantarum”, pone de manifiesto que hace m1s de 2000 a1os el hombre observ3 la relaci3n agua-madera y sin saber por qu3 la observaci3n les permiti3 concluir que si la dejaban orearse varios a1os antes de su puesta en uso esta se estabilizar1a.

Estaban muy lejos todav1a de hablar de la higroscopicidad de la madera, de conocer su ontogenia y su ultraestructura, pero sab1an que la madera hinchaba y mermaba seg1n las condiciones del medio.

Es cierto que se ha avanzado mucho en el estudio de las relaciones agua-madera, se sabe la relaci3n que existe entre higroscopicidad y los grupos polares (-OH) de las cadenas de celulosa y de las hemicelulosas y que la multicapa contribuye sustancialmente al contenido de humedad final de la madera, sin embargo, queda un largo recorrido para que un modelo convincente abarque toda la isoterma de sorci3n, que se desarrolle un modelo de hist3resis que justifique todas las etapas, que nuevos modelos te3rico-pr1cticos permitan un c1lculo de los par1metros termodin1micos sin restricciones y que seamos capaces de explicar cu1les son los mecanismos que provocan los profundos cambios en la ultraestructura de la madera a medida que pasa el tiempo por ella. Grandes retos que la ciencia ir1 desvelando con el uso de nuevos equipos y t3cnicas de an1lisis.

Mientras tanto, el conocimiento de la respuesta de la madera ante situaciones diferentes permitir1, primero conocer mejor el material y segundo, postular y discutir nuevas teor1as sobre las relaciones agua-madera.

2.3.2. Línea de Investigación en sorción en la Cátedra de Tecnología de la Madera

Todavía se siguen formulando hipótesis sobre cuál es el mecanismo de fijación de agua por la madera, de manera que los estudios sobre higroscopicidad de este material son recurrentes y a la vez actuales.

La Cátedra de Tecnología de la Madera del Departamento de Sistemas y Recursos Forestales de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Montes, Forestal y del Medio Natural de la Universidad Politécnica de Madrid, desarrolla desde 1990 una ambiciosa línea de investigación sobre la relación agua-madera con el fin de conocer cuáles son los mecanismos por los cuales la madera modifica su higroscopicidad con el paso del tiempo.

El primero de los trabajos realizados se desarrolló por *Esteban (1990)* con su tesis doctoral “**Fatiga higroscópica y dimensional de la madera**”. Fue realizada sobre siete especies *Pinus sylvestris* L., *P. pinaster* Ait., *Populus spp.*, *Quercus pirenaica* Willd., *Pinus radiata* D.Don., *Fagus sylvatica* L. y *Eucalyptus globulus* Labill. A diferencia de estudios posteriores, las condiciones de humedad de equilibrio de la madera se obtuvieron en cámara higrotérmica con la consiguiente inversión en tiempo para la construcción de las isotermas frente al método de sales saturadas o el actual método de DVS (Dynamic Vapor Sorption). Se eligieron tres puntos de humedad relativa: 65, 82 y 90% siguiendo la isoterma de 20°C. El modelo utilizado para la construcción de las isotermas fue el de *Kollmann*, caracterizado por la suma de tres etapas: sorción molecular, adsorción y condensación capilar. De manera simultánea a la construcción de las isotermas, se obtuvieron las dimensiones de las probetas despiezadas radial y tangencialmente en cada uno de los tres estados higrotérmicos.

Conocida la isoterma de 20°C de cada una de las maderas elegidas, el siguiente paso consistió en envejecer las mismas probetas con las que se obtuvo dicha isoterma.

Dicho envejecimiento tuvo por objeto forzar en la madera contenidos de humedad cambiantes en cortos periodos de tiempo, como consecuencia de situaciones higrotérmicas variables. En definitiva, se trató con este procedimiento de fatiga, representar en un corto periodo de tiempo un largo periodo de puesta en obra de la madera.

Para ello se siguieron dos tipos de envejecimiento:

a.- Ciclos alternativos de fatiga por isoterma de 50°C y desecación hasta peso anhidro (5 ciclos).

b.- Ciclos alternativos de fatiga por inmersión en agua a 20°C y desecación hasta peso anhidro (5 ciclos).

Ambos métodos perseguían un objetivo común, provocar en la madera una pérdida de respuesta frente a condiciones higrotérmicas cambiantes.

Finalmente, se compararon los resultados de tres estados de equilibrio: 65, 82 y 90% siguiendo la isoterma de 20°C y se definió el coeficiente de fatiga higroscópica de la madera, acuñado por primera vez en la literatura científica, como el cociente entre la tangente del ángulo que forman dos puntos de equilibrio higroscópico consecutivos de la isoterma de sorción correspondiente a madera sin fatigar, y la tangente del ángulo que forman los mismos puntos de equilibrio higroscópico de la isoterma de sorción correspondiente a madera fatigada. Según fue definido dicho coeficiente, permitía afirmar que valores distintos a la unidad suponían fatiga positiva o negativa. La primera de ellas significará que la madera perdía poder de respuesta frente a condiciones higrotérmicas cambiantes y, por tanto, alcanzaba contenidos de humedad en estados de equilibrio higroscópico menores a los iniciales.

Este estudio permitió demostrar el fenómeno de fatiga higroscópica obteniendo coeficientes de fatiga superiores a la unidad en todas las maderas estudiadas y envejecidas por el método A, en los dos intervalos elegidos (65-82%, 82-90%). Los resultados obtenidos por el método B no fueron tan homogéneos.

A pesar de no contar con un método lo suficientemente exacto, los resultados arrojaron tendencias similares a los que se obtendrían en años posteriores, y muy especialmente en la comparación de grupos de maderas. En este trabajo ya se atribuía a las maderas de frondosas estudiadas unos coeficientes mayores de fatiga higroscópica como consecuencia de su mayor porcentaje de hemicelulosas.

También se concluyó que el fenómeno de fatiga higroscópica es un proceso ligado a la pared celular carente de cualquier relación con la orientación de las probetas.

Igualmente, fue valorado el fenómeno asociado de fatiga dimensional una vez alcanzados los estados de equilibrio en 65, 82 y 90% siguiendo la isoterma de 20°C. En las maderas estudiadas tuvo lugar el fenómeno de fatiga dimensional, significando que la madera a la vez que pierde capacidad de respuesta higroscópica, pierde respuesta dimensional, volviéndose más estable cuantos más ciclos cambiantes de humedad relativa y temperatura pasen por ella.

El siguiente trabajo realizado en la cátedra lo llevó a cabo *García-Fernández (2004)* dando lugar a la tesis doctoral "**Histéresis higroscópica de la madera antigua de *Pinus sylvestris* L.**" A diferencia de la metodología de la investigación anterior, se pudo implementar el método de sales saturadas aportando al estudio no sólo precisión sino una reducción notable en el tiempo para la obtención de los puntos de equilibrio.

Tan sólo fue utilizada una sola especie, pero la metodología de la tesis permitió desarrollar una ininterrumpida investigación sobre la higroscopicidad de la madera ubicada en distintas situaciones.

El método para la obtención de los puntos de equilibrio de la madera fue el desarrollado por la Oficina Comunitaria de Materiales de Referencia (Community Bureau of Reference – BCR) en 1989, utilizando como material de referencia la celulosa microcristalina AVICEL ®PH-101.

Una vez obtenidos los puntos de equilibrio se construyeron las isothermas según el modelo GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent), modelo ampliamente utilizado en la actualidad para el ajuste de las isothermas de sorción de la madera.

Esta tesis tuvo dos hitos importantes: 1.- la implantación del método de sales saturadas en la obtención de puntos de equilibrio en nuestro laboratorio y 2.- el desarrollo del modelo GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent) y su significado en los parámetros de sorción, teniendo en cuenta, como así asegura el modelo, que las segundas y siguientes capas son termodinámicas idénticas, pero distintas del agua líquida. También se utilizó FTIR y difracción de rayos X.

Este método permite conocer a partir de qué porcentaje de humedad relativa, la fisisorción o multicapa domina sobre la quimisorción o monocapa, todo ello a través de la derivada de la curva de sorción. Esta derivada no sólo permite conocer la aportación total de humedad por la monocapa sino que su pendiente permite conocer el grado de estabilidad de la madera, es decir, si intercambia mayor cantidad de agua entre dos puntos de equilibrio consecutivos.

El uso de este método permitió comparar madera recién cortada con madera envejecida, obteniendo como resultado que la madera envejecida, modifica su grado de cristalinidad, aumenta el número de zonas amorfas y con ello también aumenta el número de sitios activos, alcanzando contenidos de humedad de equilibrio mayores que en madera recién cortada.

La última investigación realizada sobre el binomio agua-madera, fue desarrollada por Simón (2015), dando lugar a la tesis doctoral **“Determinación de la higroscopicidad y comportamiento termodinámico de la madera juvenil y madura a través de sus isothermas de sorción.”**

La investigación se basó en determinar las diferencias de sorción entre madera juvenil y madura de seis especies (*Abies pinsapo* Boissier, *Abies alba* Mill., *Pinus canariensis* C. Sm. ex DC., *Pinus nigra* Arnold, *Pinus uncinata* Mill. ex Mirb. y *Pinus pinea* L.) a través de las isothermas de 15°, 35° y 50°C. Los puntos de equilibrio fueron obtenidos por sales saturadas y en algunas de las maderas se utilizó por primera vez el método DVS

(Dynamic vapor sorption). Al carecer de este equipo, se utilizó el existente en el departamento de Wood Biology & Wood Products de la Georg August University of Göttingen, Alemania, gracias a la estancia de la doctoranda en dicha universidad.

El uso de este equipo acorta sustancialmente la obtención de los puntos de equilibrio, pasando de unos meses a tan sólo unos días y tiene mayor precisión. Además, dispone de valores continuos de cambios de masa frente a datos discretos del método estático lo que permite controlar el proceso en tiempo real y estudiar su evolución temporal. Posibilita la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de sorción y se pueden lograr contenidos de humedad de equilibrio hasta el 96% de humedad relativa, valor ciertamente difícil de estabilizar en los baños de sales saturadas.

Al igual que en la tesis de *García-Fernández (2004)* los valores de EMC se ajustaron al modelo GAB y se calcularon, además, los coeficientes de histéresis y las áreas del bucle de histéresis para todas las muestras, tanto en sorción como en desorción.

Siguiendo la pauta de la tesis de *García-Fernández (2004)*, también se determinó la composición química, espectros de infrarrojos (FTIR) y difractogramas de rayos X de cada una.

Aunque en la tesis citada no incluyó la termodinámica del proceso de sorción, trabajos de la cátedra sí lo hicieron y *Simón (2015)* lo incluyó dentro de la metodología de su trabajo.

Se determinaron los parámetros termodinámicos - calor isostérico neto y *total heat of wetting* - mediante el método de integración de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

El hito más representativo de su tesis fue la utilización en Georg August University of Göttingen, Alemania, de DVS (Dynamic Vapor Sorption) para la obtención de isothermas, comprobando finalmente que los resultados obtenidos no presentaban diferencias significativas respecto del método de sales.

Los resultados mostraron que los puntos de equilibrio son, en la mayor parte de los casos, superiores en la madera madura frente a la juvenil, y por tanto las isothermas de la madera madura se encuentran siempre por encima de las de la juvenil, debido principalmente a la composición química.

Respecto a las propiedades termodinámicas, determinó que la energía involucrada en los procesos de sorción es mayor en la madera madura que en la madera juvenil, siendo mayor en el proceso de desorción frente al de sorción.

2.3.3. Sorción de agua en la madera

El hecho de que la madera sea un material higroscópico debido a la presencia de esos grupos -OH libres o también denominados sitios activos, y que se encuentre permanentemente cambiando agua con el medio que la rodea, ha hecho que desde la antigüedad la madera se haya considerado un material “vivo”, probablemente debido al cambio dimensional fruto de la hinchazón y merma asociada a los procesos de sorción-desorción. En realidad, no es un material vivo, sino sencillamente higroscópico.

Esta propiedad, lejos de ser una ventaja es un hándicap, ya que asociada a la sorción-desorción está ligado no sólo un cambio dimensional sino variaciones en sus propiedades físicas, mecánicas y aquellas asociadas a procesos de desintegración por agentes xilófagos.

Los investigadores que se han dedicado a evaluar el fenómeno de sorción en la madera han sido muchos, y aunque se han formulado multitud de teorías sobre dicho fenómeno y sus correspondientes efectos como el de la histéresis, por el momento, ninguna de las teorías satisface todas las etapas de la isoterma hasta el punto de saturación de la pared celular.

Lo que sí está claro es la relación entre el fenómeno de sorción y la termodinámica del proceso. Cuando la madera toma agua, la pérdida de energía al ser fijadas las moléculas de agua a la madera es transformada en calor, denominado calor de hinchazón (proceso exotérmico), mientras que para ceder agua o sacar el agua por secado, por el contrario, es necesario aportar calor para romper los enlaces (proceso endotérmico).

Esto ha permitido que algunos investigadores como *Stamm and Loughborough (1935)* pusieran de manifiesto que la curva del calor de hinchazón se mantenga por encima de la curva de energía libre. *Haller (1929)* interpretó esto como que las moléculas de agua sorbidas por la madera se disponían de un modo especial, probablemente debido a su polaridad.

Frey-Wyssling (1935) interpreta lo que ocurre durante la fase de sorción molecular. Como la molécula de agua dispone de un polo electronegativo en el oxígeno y uno electropositivo en el hidrógeno, dichas moléculas de agua próximas a los grupos -OH de la pared celular, se orientan de manera que el polo positivo se aproxima a los sitios activos cargados negativamente -OH. Esa entrada de agua inicial, lejos de producir hinchazón en la madera, lo que produce es una contracción del volumen por esa ordenación molecular.

Desde la propuesta de los primeros modelos hasta hoy, han sido muchas las teorías y el análisis del fenómeno termodinámico asociado, aunque como se ha dicho al principio, ninguna satisface todo el rango de la isoterma.

Precisamente, desde hace muchos años son las isotermas las curvas más utilizadas a la hora de estudiar el fenómeno de sorción, como una reducción simplista de la realidad, ya que son pocos los lugares donde la madera se puede encontrar bajo unas condiciones de temperatura constante. No obstante, es la única forma por el momento de estudiar las relaciones agua-madera de la pared celular y sus procesos asociados. Incluso, desde hace muchos años los parámetros termodinámicos han sido extraídos del desarrollo de las isotermas, como un método aproximado que pudiera sustituir a los calorímetros convencionales.

Hay muchos ejemplos donde se han utilizado las isotermas de sorción (*Popper et al. 2009; Forest Products Laboratory 2010; Hill et al. 2010; Hoffmeyer et al. 2011; Zaihan et al. 2011; Fernandez et al. 2014; Simón et al. 2016a, 2016b*), diferenciando entre madera juvenil y madura (*Simón et al. 2015; Esteban et al. 2015*) diferenciando también entre albura y duramen (*Themelin et al. 1997; Ball et al. 2001; Ishikawa et al. 2004; Telkki et al. 2013; Rautkari et al. 2014; Song et al. 2014*). Asimismo se han obtenido las isotermas de madera modificada térmicamente (*Lenth and Kamke 2001; Ishikawa et al. 2004; Kubojima et al. 2005; Popper et al. 2005; Esteves et al. 2007; Engelund et al. 2010; Jalaludin et al. 2010; Hill et al. 2012; Murata et al. 2013; Pearson et al. 2013; Rautkari et al. 2014; Rautkari and Hill 2014; Kallbom et al. 2018*) o químicamente (*Hill and Jones 1996, 1999; Papadopoulos and Hill 2003; Cao and Kamdem 2004; Papadopoulos 2005; Dieste et al. 2008, 2010; Engelund et al. 2010; Xie et al. 2010, 2011; Papadopoulos and Mantani 2012; Soltani et al. 2013; Popescu et al. 2014; Himmel and Mai 2015*), y de madera antigua (*Esteban et al. 2006, 2008a, 2008b, 2009, 2010; Bratasz et al. 2012; Popescu and Hill 2013; Simón et al. 2017a; Broda et al. 2018; Majka et al. 2017, 2018*); se han utilizado para comparar el método de sales saturadas con DVS (*Simón et al. 2017b*); para revisar el modelo Kelvin-Voigt (*Simón et al. 2016a*); en maderas densificadas (*Yu et al. 2018*) o para estudiar la influencia de los extractivos en la sorción de agua por la madera (*Vahtikari et al. 2017*), entre otros.

2.3.3.1. Estados del agua en la madera

El agua en la madera se encuentra en dos formas: agua ligada o de impregnación y agua libre.

El agua ligada o de impregnación, es la que se fija a los sitios activos – grupos polares – de los compuestos hidrofílicos de la pared celular. Los encargados de fijar las moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno son fundamentalmente los grupos –OH de los distintos polímeros de la pared celular. Las hemicelulosas son las que mayor cantidad de grupos –OH aportan, seguidas de la celulosa y la lignina.

En la celulosa hasta 2/3 de los grupos –OH de su composición se encuentran unidos entre sí, para formar las microfibrillas, de manera que estos 2/3 son inaccesibles para fijar las moléculas de agua (O'Sullivan 1997).

El número teórico de sitios activos se puede obtener por varios métodos, pero uno de los más utilizado es mediante la ecuación de Rowell (Rowell 1980), capaz de hacer una estimación de los grupos -OH por unidad de madera seca a partir de los componentes principales de la pared celular (Hill and Jones 1996, 1999; Chang and Chang 2002; Hill 2006; Hill et al. 2009, 2010; Rautkari et al. 2013).

$$OH_{group_t} = \frac{3A}{162} + \frac{3B}{162} + \frac{2C}{132} + \frac{D}{180}$$

Siendo,

A contenido en celulosa (%)

B en hexosanós (%)

C en pentosanós (%)

D en lignina (%).

No obstante, esta ecuación debe ser corregida, porque en su cálculo se tienen en cuenta todos los grupos aportados por las hemicelulosas, la lignina y la celulosa, y en esta última se debe ajustar con el índice de cristalinidad ya que en la zona cristalina los grupos -OH son inaccesibles (Hill and Jones 1999; Hill et al. 2009, 2010; Zaihan et al. 2009; Rautkari et al. 2013). El valor medio calculado de los grupos hidroxilos accesibles es de 9 mmol -OH/g madera seca. Sin embargo, Hill et al. (2009) cuestionaron esta metodología al considerarla poco precisa. Otros autores, empleando deuterio o tritio, y realizando el análisis espectroscópica o gravimétricamente han determinado la accesibilidad de los grupos –OH de la celulosa y la madera (Morrison 1960; Sepall and Mason 1961a, 1961b; Sumi et al. 1964; Chow 1972; Tsuchikawa and Siesler 2003a, 2003b; Hofstetter et al. 2006; Phuong et al. 2007; Suchy et al. 2010a, 2010b; Fernandes et al. 2011; Lee et al. 2011; Rautkari et al. 2013; Hill et al. 2014; Ponni et al. 2014; Popescu et al. 2014). Gracias a la capacidad que tiene el deuterio y el tritio de penetrar en los grupos hidroxilo, se obtiene un valor medio de 7 mmol -OH/g madera seca mediante esta técnica.

Mediante NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (*Phuong et al. 2007; Filpponen and Argyropoulos 2008; Telkki et al. 2013*) también es posible obtener la cantidad de grupos -OH accesibles mediante la integración de la señal del agua unida por puentes de hidrógeno dando un valor medio de 5 mmol -OH/g madera seca, siendo inferior a los métodos anteriormente mencionados.

El agua libre es la que circula por el interior del lumen celular.

2.3.3.2. Punto de saturación de la fibra (PSF)

También conocido como punto de saturación de la pared celular. Corresponde al contenido de humedad de la madera en el que todos los grupos -OH se encuentran saturados y todos los capilares de la pared celular también.

En una madera recién cortada, o madera verde, todas sus células se encuentran saturadas de agua y en sus lúmenes se encuentra agua líquida, en forma de vapor-líquido o en forma de vapor. Una vez que se seca la madera por debajo del punto de saturación de la fibra y se elimina el agua libre de los lúmenes, para que la madera vuelva a disponer de agua en sus lúmenes es necesario sumergirla en agua y realizar un ligero vacío de 1 a 2 mbar (*Fredriksson and Thybring 2018*), sólo así se logra que la madera vuelva a superar el punto de saturación.

Los valores de contenido de humedad de madera verde pueden llegar hasta el 300% en madera de chopo.

El punto de saturación de las fibras, como cualquier otro de los obtenidos para un determinado estado higrotérmico no debe considerarse único, ya que corresponde a un estado de equilibrio dinámico entre madera y agua.

Han sido muchas las definiciones que se han dado para definir este punto, unas desde el punto de vista físico, las más, y otras desde el punto de vista mecánico.

Por ejemplo, *Tiemann (1906)* lo definió como contenido de humedad de la madera en el que los lúmenes no tienen agua y las paredes celulares comienzan a secarse. Esta definición es válida a nivel celular, es decir a nivel de pared celular, pero no es válida desde el punto de vista operativo por dos razones. Primero, según *Stamm (1971)* los dos fenómenos – que los lúmenes no tengan agua y que las paredes celulares comiencen a secarse- no tienen porque producirse en el mismo punto. Segundo, a este hecho, se le suma que durante el secado, en los lúmenes puede mantenerse agua libre como agua eliminada (*Araujo et al. 1992; Hernández and Bizón 1994; Almeida and Hernández 2006; Hernández and Pontin 2006*).

En cuanto a los valores obtenidos del punto de saturación de las fibras, y habida cuenta de la variación que experimenta el contenido de humedad dentro de una misma

madera, se necesitan definiciones más operativas e incluso estandarizadas como la dada por *Hoffmeyer et al. (2011)* que considera el punto de saturación de las fibras como el contenido de humedad de equilibrio correspondiente a un potencial hídrico de -0.1 MPa en una humedad relativa del 99,93%. Con esta definición a una temperatura de 20°C se obtuvieron valores del 42%, valores, por otro lado, que coinciden con los obtenidos por otros métodos como el de exclusión de soluto (*Hill et al. 2005*) o el obtenido por *Hernández and Bizón (1994)*, a través del método de membrana de presión. Los valores obtenidos por estos métodos sitúan el punto de saturación de las fibras entre el 38% y el 42%, alejado del 30% por debajo del cual se producen cambios en las propiedades físicas y mecánicas (*Stamm 1929, 1971*). De hecho, el PSF también se define como el contenido de humedad por debajo del cual las propiedades físicas y mecánicas (hinchazón, merma, dureza, MOE, MOR, propiedades eléctricas, térmicas, acústicas, etc...) varían con el contenido de humedad de la madera.

Esa diferencia del 10% entre el 30% y el 40% plantea la duda de por qué ese 10% no afecta a las propiedades físicas y mecánicas de la madera como el tramo hasta el 30%, estando todavía el agua ligada. *Engelund et al. (2013)* postulan que el punto de saturación de la pared celular podría considerarse como un estado transicional en el que hasta el 30% el agua entra en la pared celular rompiendo intra e inter los puentes de hidrógeno de los polímeros de la pared celular y que entre el 30% y el 40% el agua penetra en la madera sin producir roturas.

2.3.3.3. Isotermas de sorción e histéresis

La madera se encuentra intercambiando vapor de agua con el entorno que la rodea en una situación de equilibrio dinámico con constantes cambios de humedad relativa y temperatura en el medio, siendo muy difícil estudiar la relación agua-madera en condiciones tan cambiantes, sencillamente porque el tiempo que tarda la madera en alcanzar el equilibrio es normalmente superior al tiempo que tardan en cambiar las condiciones higrotérmicas. Por esta razón, se utiliza la construcción de isotermas de sorción en el rango de humedades relativas 0-99%. Así pues, las isotermas de sorción son una forma de conocer la respuesta higroscópica de la madera para un rango de humedad relativa lo más amplio posible.

Las isotermas de la madera se encuentran dentro de las de tipo II (*Skaar 1988, 1988; Simpson 1980; Avramidis 1997*) características de las soluciones gas-sólido de sólidos deformables y de un proceso de sorción acompañado con un calor de sorción significativo. Las isotermas que describen esta curva tienen forma sigmoidea y para su construcción se deben tener en cuenta factores como: si la muestra pertenece a albura o duramen, si es madera juvenil o madura, si ha sufrido ciclos previamente o ha sido recién cortada, si ha estado sometida a cargas o si ha sufrido ataques xilófagos, entre otros.

Cuando la humedad relativa aumenta progresivamente tiene lugar el proceso de sorción de agua por la madera en el que los EMC aumentan hasta alcanzar el punto de saturación de las fibras (**PSF**). Por el contrario, cuando la humedad relativa disminuye progresivamente tiene lugar el proceso de desorción hasta alcanzar el estado anhidro. Las dos isothermas generadas desde el estado anhidro al PSF y viceversa, dan lugar a un bucle conocido como **bucle de histéresis** en el que la isoterma de desorción siempre se sitúa por encima de la isoterma de sorción. Este bucle de histéresis también se le conoce con el nombre de **curva límite** (boundary curve) (Engelund et al. 2013). Cuando el recorrido de la isoterma es entre estos dos puntos, a medida que se van realizando ciclos de sorción-desorción el bucle va disminuyendo su área, hasta el extremo de que la repetición de ciclos completos desde el estado anhidro hasta el PSF, daría lugar a una isoterma única.

Si en lugar de realizar ciclos completos se parte de un punto inferior al PSF el bucle descrito es interior al inicial y recibe el nombre de curva de escaneo (scanning curve) (Engelund et al. 2013).

A esta relación agua-madera (sorción-desorción) se encuentran asociados complejos procesos termodinámicos (sorción-exotérmico, desorción-endotérmico) que han sido interpretados durante años a través de los clásicos modelos de sorción Hailwood-Horrobin (HH), Brunauer, Emmet y Teller (BET), Guggenheheim, Anderson y De Boer-Dent (GAB) y que recientemente han sido puestos en duda (Zelinka et al. 2018), aunque queda mucho por discutir sobre este asunto.

A medida que aumenta la temperatura los EMC descienden, dando lugar a isothermas de menor pendiente. Por encima de los 75°C la histéresis desaparece porque se sobrepasa la T_g o temperatura glassy del material y se comporta de diferente manera.

El bucle de histéresis (curva límite), cerrado en los extremos de estado anhidro y PSF, presenta una zona en torno al 60-70% de humedad relativa donde las diferencias de sorción-desorción son mayores y la derivada de las curvas presenta un repentino ascenso, es decir una pendiente mas elevada que ha sido habitualmente atribuida al agua libre de los capilares (Sheppard 1933; Barkas 1937; Babbitt 1942; Stamm 1950; Spalt 1958; Kollmann 1962), al menos por encima del 90% de humedad relativa. Sin embargo, un estudio de Thygesen et al. (2010) en el rango 90-99,9% de humedad relativa en madera modificada por acetilación, ha puesto de manifiesto que la contribución con por capilaridad es insignificante por debajo del 99,5% HR. Posteriormente, esta conclusión fue elaborada por caculos teóricos (Engelund et al. 2010). Así pues, la aportación por condensación capilar considerada hasta de 6-8% al total de proceso de sorción es cuestionada en la actualidad.

Para otros autores (*Mauze and Stern 1984; Vrentas and Vrentas 1991*) el aumento de la pendiente de la curva se debe al efecto softening, es decir la transición entre el estado glassy (cristalino) y el rubbery (gomoso) de los polímeros amorfos, el cual decrece significativamente la viscosidad y rigidez de la red polimérica (*Engelund et al. 2013*). Este efecto podría aumentar la capacidad de acomodar moléculas de agua en la pared celular. De hecho, a temperatura ambiente el reblandecimiento de las hemicelulosas tiene lugar en torno al 75% de humedad relativa (*Olsson and Salmén 2004*). *Engelund et al. (2013)* confirmaron que dicho reblandecimiento de las hemicelulosas tiene lugar entre el 60 y 90% de humedad relativa para un amplio rango de temperatura, aproximadamente de 20-120°C (*Fig. 2.8*).

Son muchos los modelos propuestos para representar las isothermas de sorción de forma sigmoidea, y todos ellos se incluyen en dos escenarios posibles: 1.- los que consideran la sorción como un fenómeno de superficie, por ejemplo, Langmuir, BET y GAB; 2.- los que consideran la sorción como un fenómeno de solución, por ejemplo, el modelo Hailwood-Horrobin. Aunque todos ellos ajustan bien los datos obtenidos, ya sea por sales saturadas o por DVS (Dynamic vapor sorption) lo que se cuestiona es la termodinámica del proceso, o lo que es lo mismo, el uso de las isothermas para obtener resultados termodinámicos del proceso de sorción (*Simpson 1980; Zelinka et al. 2018*) (*Tabla 2.2*).

En cuanto a la histéresis del proceso de sorción-desorción de agua en la madera se han enunciado varias teorías, pero ninguna ofrece un modelo físicamente consistente. Por esta razón, no se incluye información sobre el fenómeno de histéresis en esta tesis. Un amplio resumen de los modelos se incluye en las tesis de *Esteban (1990)*, *García Fernández (2004)* y *Simón (2015)*, así como en la revisión de *Engelund et al. (2013)*.

Figura 2.8.- (a) Softening de hemicelulosas (círculos) y lignina (triángulos) en función del contenido de humedad. Líneas grises (isohumas) de humedad relativa constante. **(b)** Isotermas de sorción estándar. Los dos estados marcados por puntos A y B son los mismos en ambos diagramas.

Figura tomada de *Engelund et al. (2013)*

<p>Langmuir (1918)</p> <ul style="list-style-type: none"> - La sorción no puede tener lugar más allá de una monocapa. Supone que una vez completada la monocapa cesa la sorción. - Todos los centros activos de sorción son equivalentes y la superficie es uniforme, esto es, la superficie es perfectamente homogénea a escala microscópica. - La capacidad de una molécula para adsorberse en un centro de sorción determinado es independiente de la ocupación de los centros vecinos. 	$X = \frac{c \cdot a_w}{1 + c \cdot a_w} \cdot X_m$
<p>Brunauer, Emmet y Teller (BET) (1938)</p> <ul style="list-style-type: none"> - La superficie del adsorbente se supone uniforme y no porosa. - Las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas (multicapa), completas o no, en equilibrio dinámico con las moléculas del gas. 	$X = \frac{c \cdot a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 + c \cdot a_w)} \cdot X_m$
<p>Guggenheheim, Anderson y De Boer-Dent (GAB)</p> <ul style="list-style-type: none"> - El modelo GAB-Dent es una derivación del modelo de multicapas BET. - El modelo considera que las segundas y siguientes capas son termodinámicamente idénticas, pero distintas del agua líquida. - Introduce en la ecuación BET una constante, la constante de Guggenheheim (K_g), que significa cuanto de distinto es el estado termodinámico de las moléculas de las capas superiores de estado de las moléculas de agua líquida. Pero ambos modelos asumen que el estado de las segundas, terceras,... capas son idénticos. - Modelo especialmente adecuado para obtener un buen ajuste cuando se incluyen los valores de actividades del agua altos, superiores al 90% de humedad relativa. 	$X = \frac{C_g \cdot K \cdot a_w}{(1 - a_w \cdot K) \cdot (1 + K \cdot (C_g - 1) \cdot a_w)} \cdot X_m$
<p>Modelo Hailwood-Horrobin (HH) (1946)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Se asume que el agua se presenta en dos formas distintas: la primera, como agua de hidratación entre las moléculas y los sitios de sorción, y la segunda, como agua en disolución en el polímero. Por lo tanto, la pared celular puede considerarse integrada por tres componentes: madera seca, madera hidratada y agua disuelta. 	$m = \frac{18}{W} \cdot \left[\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot a_w}{1 + k_1 \cdot k_2 \cdot a_w} + \frac{k_2 \cdot a_w}{1 - k_2 \cdot a_w} \right] = m_h + m_d$
<p>Modelo de Kollmann (1962)</p> <ul style="list-style-type: none"> - La sorción se divide en tres partes cuya suma da lugar al contenido de humedad de equilibrio final: sorción química, adsorción y condensación capilar 	$m = m_1 + m_2 + m_3$ $m_1 = A^h$ $m_2 = C_1 \cdot e^{\frac{(B_1 \cdot h - 1)^2}{2}}$ $m_3 = C_2 \cdot e^{\frac{(B_2 \cdot h - 1)^2}{2}}$

Tabla 2.2.- Modelos de sorción más utilizados en madera

Referencias

- Almeida G, Hernández RE (2006) Changes in the physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood Sci Technol* 40:599-613.
- Araujo CD, MacKay AL, Hailey JRT, Whittall KP, Le H (1992) Proton magnetic resonance techniques for characterization of water in wood—application to white spruce. *Wood Sci Technol* 26:101-113.
- Avramidis S (1997) The basics of sorption. In: *Proceedings of International Conference of COST Action E8: Mechanical Performance of Wood and Wood Products*, Copenhagen, Denmark: 1-16.
- Babbitt JD (1942) On the adsorption of water vapour by cellulose. *Can J Res A* 20:143-172.
- Ball, RD, Simpson, IG, Pang S (2001) Measurement, modelling and prediction of equilibrium moisture content in *Pinus radiata* heartwood and sapwood. *Eur J Wood Wood Prod* 59:457-462.
- Barkas WW (1937) Wood–water relationships—part 3. Molecular sorption of water by sitka spruce wood. *Proc Phys Soc* 49:237-242.
- Bratasz L, Kozłowska A, Kozłowski R (2012) Analysis of water adsorption by wood using the Guggenheim-Anderson-de Boer equation. *Eur J Wood Wood Prod* 70:445-451.
- Broda M, Majka J, Olek W, and Mazela B (2018) Dimensional stability and hygroscopic properties of waterlogged archaeological wood treated with alkoxysilanes. *Int Biodeter Biodegr* 133:34-41. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.06.007>
- Cao JZ, Kamdem DP (2004) Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus* spp.). *Holzforschung* 58:32-38.
- Chang HT, Chang ST (2002) Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technol* 85:201-204.
- Chow SZ (1972) Hydroxyl accessibility, moisture content and biochemical activity in cell walls of Douglas-fir trees. *Tappi* 55:539-544.
- Dieste A, Krause A, Militz H (2008) Modification of *Fagus sylvatica* (L.) with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethylene urea (DMDHEU): Part 1. Estimation of heat adsorption by the isosteric method (Hailwood-Horrobin model) and by solution calorimetry. *Holzforschung* 62:577-583.
- Dieste A, Krause A, Mai C, Militz H (2010) The calculation of EMC for the analysis of wood/water relations in *Fagus sylvatica* L. modified with 1,3-dimethylol-4,5-dihydroxyethyleneurea. *Wood Sci Technol* 44:597-606.
- Englund ET, Klamer M, Venas TM (2010) Acquisition of sorption isotherms for modified woods by the use of dynamic vapour sorption instrumentation. Principles and Practice. In: *International Research Group on Wood Protection*. vol. IRG/WP 10-40518, The International Research Group on Wood Protection, IRG 41 Annual Meeting, Biarritz, France.
- Englund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill CAS (2013) A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Sci Technol* 47:141-161. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0514-7>
- Esteban LG (1990) *Fatiga higroscópica y dimensional de la madera*. Tesis doctoral, ETSI Montes, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain, 416 pp.
- Esteban LG, Fernandez FG, Casasus AG, De Palacios P, Gril J (2006) Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Ann Forest Sci* 63:309-317.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Casasus AG, Cano NN (2008a) Sorption and thermodynamic properties of old and new *Pinus sylvestris* wood. *Wood Fiber Sci* 40:111-121.

- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Casassus AG, Conde M, Baonza V (2008b) Sorption and thermodynamic properties of juvenile *Pinus sylvestris* L. wood after 103 years of submersion. *Holzforschung* 62:745-751.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Martin JA, Genova M, Fernandez-Golfin JJ (2009) Sorption and thermodynamic properties of buried juvenile *Pinus sylvestris* L. wood aged 1170±40 BP. *Wood Sci Technol* 43:140-151.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Garcia-Amorena I (2010) Effects of burial of *Quercus* spp. wood aged 5910±250 BP on sorption and thermodynamic properties. *Int Biodeter Biodegr* 64:371-377.
- Esteban LG, Simón C, García Fernández F, de Palacios P, Martín-Sampedro R, Eugenio ME, and Hosseinpourpia R (2015) Juvenile and mature wood of *Abies pinsapo* Boissier: sorption and thermodynamic properties. *Wood Sci Technol* 49(4):725-738. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0730-z>
- Esteves B, Marques AV, Domingos I, Pereira H (2007) Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Sci Technol* 41:193-207.
- Fernandes AN, Thomas LH, Altaner CM, Callow P, Forsyth VT, Apperley DC, Kennedy CJ, Jarvis MC (2011) Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 108:E1195-E1203.
- Fernandez FG, Esteban LG, De Palacios P, Simón C, Garcia-Iruela A, de la Fuente J (2014) Sorption and thermodynamic properties of *Terminalia superba* Engl. & Diels. and *Triplochiton scleroxylon* K. Schum. through the 15, 35 and 50°C sorption isotherms. *Eur J Wood Wood Prod* 72:99-106.
- Filpponen I, Argyropoulos DS (2008) Determination of cellulose reactivity by using phosphitylation and quantitative ³¹P NMR spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry* 47:8906-8910.
- Forest Products Laboratory (2010) Wood handbook - wood as an engineering material. Technical Report FPL-GTR-190. US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison.
- Fredriksson M, Thybring EE (2018) Scanning or desorption isotherms? Characterising sorption hysteresis of wood. *Cellulose* 25:4477-4485. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1898-9>
- Frey-Wissling A (1935) Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen, pag 110. Berlin (In Kollmann 1959).
- García Fernández F (2004) Histéresis higroscópica de la madera antigua de *Pinus sylvestris* L. Tesis doctoral, ETSI Montes, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain, 263 pp.
- Haller W, Kolloid-ZT (1929) pp 74. (In Kollmann 1959).
- Hernández RE, Bizón M (1994) Changes in shrinkage and tangential compression strength of sugar maple below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci* 26:360-369.
- Hernández RE, Pontin N (2006) Shrinkage of three tropical hardwoods below and above the fiber saturation point. *Wood Fiber Sci* 38:474-483.
- Hill CAS, Jones D (1996) The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. The effect of chain length. *Holzforschung* 50:457-462.
- Hill CAS, Jones D (1999) Dimensional changes in Corsican pine sapwood due to chemical modification with linear chain anhydrides. *Holzforschung* 53:267-271.
- Hill, CAS, Forster, SC, Farahani, MRM, Hale, MDC, Ormondroyd, GA, Williams, GR (2005) An investigation of the cell wall micropore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. *Int Biodeterior Biodegrad* 55:69-76.

- Hill CAS (2006) Wood modification. Chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons, Ltd, England. <https://doi.org/10.1002/0470021748>.
- Hill CAS, Norton A, Newman G (2009) The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J Appl Polym Sci* 112:1524-1537.
- Hill CAS, Norton AJ, Newman G (2010) The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus. *Wood Sci Technol* 44:497-514.
- Hill CAS, Ramsay J, Keating B, Laine K, Rautkari L, Hughes M, Constant B (2012) The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. *J Mater Sci* 47:3191-3197.
- Hill CAS, Popescu CM, Rautkari L, Curling S, Ormondroyd G, Xie Y, Jalaludin Z (2014) The role of hydroxyl groups in determining the sorption properties of modified wood. In: The 7th European Conference on Wood Modification, Lisbon, Portugal.
- Himmel S, Mai C (2015) Effects of acetylation and formalization on the dynamic water vapor sorption behavior of wood. *Holzforschung* 69:633-643.
- Hofstetter K, Hinterstoisser B, Salmen L (2006) Moisture uptake in native cellulose - the roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium exchange. *Cellulose* 13:131-145.
- Hoffmeyer P, Englund ET, Thygesen LG (2011) Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions. *Holzforschung* 65:875-882.
- Ishikawa A, Kuroda N, Kato A (2004) In situ measurement of wood moisture content in high-temperature steam. *J Wood Sci* 50:7-14.
- Jalaludin Z, Hill CAS, Samsi HW, Husain H, Xie Y (2010) Analysis of water vapour sorption of oleo-thermal modified wood of *Acacia mangium* and *Endospermum malaccense* by a parallel exponential kinetics model and according to the Hailwood-Horrobin model. *Holzforschung* 64:763-770.
- Kallbom S, Altgen M, Miltz H and Walinder M (2018) Sorption and surface energy properties of thermally modified spruce wood components *Wood Fiber Sci* 50(3):346-357.
- Kollmann F (1962) Eine gleichung der sorptionsisotherme. *Naturwissenschaften* 49:206-207.
- Kubojima Y, Suzuki Y, Tonosaki M (2005) Vibrational properties of green wood in high-temperature water vapor. *Holzforschung* 59:446-450.
- Lee KY, Quero F, Blaker JJ, Hill CAS, Eichhorn SJ, Bismarck A (2011) Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids. *Cellulose* 18:595-605.
- Lenth CA, Kamke FA (2001) Equilibrium moisture content of wood in high-temperature pressurized environments. *Wood Fiber Sci* 33:104-118.
- Majka J, Babiński L, and Olek W (2017) Sorption isotherms of waterlogged subfossil Scots pine wood impregnated with a lactitol and trehalose mixture. *Holzforschung* 71(10):813-819. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0006>
- Majka J, Zborowska M, Fejfer M, Waliszewska B, and Olek W (2018) Dimensional stability and hygroscopic properties of PEG treated irregularly degraded waterlogged Scots pine wood. *J Cult Herit* 31:133-140. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.12.002>
- Mauze GR, Stern SA (1984) The dual-mode solution of vinyl chloride monomer in poly(vinyl chloride). *J Membr Sci* 18:99-109.
- Morrison JL (1960) Deuterium-hydrogen exchange between water and macromolecules: accessibility of cellulose. *Nature* 185:160-161.
- Murata K, Watanabe Y, Nakano T (2013) Effect of thermal treatment on fracture properties and adsorption properties of spruce wood. *Materials* 6:4186-4197.
- O'Sullivan AC (1997) Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4:173-207.

- Olsson AM, Salmén L (2004) The softening behavior of hemicelluloses related to moisture. ACS Symp Ser 864:184-197.
- Papadopoulos AN, Hill CAS (2003) The sorption of water vapour by anhydride modified softwood. Wood Sci Technol 37:221-231.
- Papadopoulos AN (2005) Moisture adsorption isotherms of two esterified Greek hardwoods. Holz RohWerkst 63:123-128.
- Papadopoulos AN, Mantanis GI (2012) Vapour sorption studies of Belmadur wood. Advances in Forestry Letter 1:1-6.
- Pearson H, Gabbitas B, Ormarsson S (2013) Equilibrium moisture content of radiata pine at elevated temperature and pressure reveals measurement challenges. J Mater Sci 48:332-341.
- Phuong LX, Takayama M, Shida S, Matsumoto Y, Aoyagi T (2007) Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and H-2 NMR spectroscopy. Holzforschung 61:488-491.
- Ponni R, Rautkari L, Hill CAS, Vuorinen T (2014) Accessibility of hydroxyl groups in birch kraft pulps quantified by deuterium exchange in D2O vapor. Cellulose 21:1217-1226.
- Popescu CM, Hill CAS (2013) The water vapour adsorption-desorption behaviour of naturally aged *Tilia cordata* Mill. wood. Polym Degrad Stabil 98:1804-1813.
- Popescu CM, Hill CAS, Curling S, Ormondroyd G, Xie YJ (2014) The water vapour sorption behaviour of acetylated birch wood: how acetylation affects the sorption isotherm and accessible hydroxyl content. J Mater Sci 49:2362-2371
- Popper R, Niemz P, Eberle G (2005) Investigations on the sorption and swelling properties of thermally treated wood. Holz Roh Werkst 63:135-148.
- Popper R, Niemz P, Croptier S (2009) Adsorption and desorption measurements on selected exotic wood species. Analysis with the Hailwood-Horrobin model to describe the sorption hysteresis. Wood Res-Slovakia 54:43-55.
- Rautkari L, Hill CAS, Curling S, Jalaludin Z, Ormondroyd G (2013) What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? J Mater Sci 48:6352-6356.
- Rautkari L, Hill CAS (2014) Effect of initial moisture content on the anti-swelling efficiency of thermally modified Scots pine sapwood treated in a high-pressure reactor under saturated steam. Holzforschung 68:323-326.
- Rautkari L, Honkanen J, Hill CAS, Ridley-Ellis D, Hughes M (2014) Mechanical and physical properties of thermally modified Scots pine wood in high pressure reactor under saturated steam at 120, 150 and 180°C. Eur J Wood Wood Prod 72:33-41.
- Rowell RM (1980) Distribution of reacted chemicals in southern pine modified with methyl isocyanate. Wood Science 13:102-110.
- Ruiza M, Fernández T, Tamaro E (2004) Biografía de Teofrasto. In: Biografías y Vidas. La enciclopedia biográfica en línea, Barcelona, Spain.
- Sepall O, Mason SG (1961a) Hydrogen exchange between cellulose and water: 1. Measurement of accessibility. Can J Chem 39:1934-1943.
- Sepall O, Mason SG (1961b) Hydrogen exchange between cellulose and water: 2. Interconversion of accessible and inaccessible regions. Can J Chem 39:1944-1955.
- Sheppard SE (1933) The structure of xerogels of cellulose and derivatives. Trans Faraday Soc 29:0077-0085.
- Simón C (2015) Determinación de la higroscopicidad y comportamiento termodinámico de la madera juvenil y madura a través de sus isotermas de sorción. Tesis doctoral, ETSI Montes, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain, 295 pp.
- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, García-Fernández F, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2015) Thermodynamic analysis of water vapour sorption behaviour of juvenile and

mature wood of *Abies alba* Mill. J Mater Sci 50(22):7282-7292.
<https://doi.org/10.1007/s10853-015-9283-7>

- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, García Fernández F, and García-Iruela A (2016a) Sorption/ desorption hysteresis revisited. Sorption properties of *Pinus pinea* L. analysed by the parallel exponential kinetics and Kelvin-Voigt models. *Holzforschung* 71(2):171-177.
<https://doi.org/10.1515/hf-2016-0097>

- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, García Fernández F, and García-Iruela A (2016b) Thermodynamic properties of the water sorption isotherms of wood of limba (*Terminalia superba* Engl. & Diels), obeche (*Triplochiton scleroxylon* K. Schum.), radiata pine (*Pinus radiata* D.Don) and chestnut (*Castanea sativa* Mill.). *Ind Crop Prod* 94:122-131.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.008>

- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, García-Iruela A, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2017a) Sorption and thermodynamic properties of wood of *Pinus canariensis* C. Sm. ex DC. buried in volcanic ash during eruption. *Wood Sci Technol* 51:517-534.
<https://doi.org/10.1007/s00226-016-0884-3>

- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, Hosseinpourpia R, Carsten Mai C (2017b) Comparison of the saturated salt and dynamic vapor sorption methods in obtaining the sorption properties of *Pinus pinea* L. *Eur J Wood Wood Prod* 75(6):919-926.
<https://doi.org/10.1007/s00107-016-1155-6>

- Skaar C (1988) Wood–water relations. Springer, Berlin.

- Simpson W (1980) Sorption theories applied to wood. *Wood Fiber* 12:183-195.

- Soltani M, Najafi A, Yousefian S, Naji HR, Bakar ES (2013) Water repellent effect and dimension stability of beech wood impregnated with nano-zinc oxide. *BioResources* 8:6280-6287.

- Song KL, Yin YF, Salmen L, Xiao FM, Jiang XM (2014) Changes in the properties of wood cell walls during the transformation from sapwood to heartwood. *J Mater Sci* 49:1734-1742

- Spalt HA (1958) The fundamentals of water sorption by wood. *For Prod J* 8:288-295.

- Stamm AJ (1929) The fiber-saturation point of wood as obtained from electrical conductivity measurements. *Ind Eng Chem* 1(2):94-97.

- Stamm AJ, Loughborough WK (1935) Thermodynamics of the swelling of wood. *J Phys Chem-Us* 39:121-132.

- Stamm AJ (1950) Bound water and hydration. *Tappi* 33:435-439.

- Stamm AJ (1971) A review of nine methods for determining the fiber saturation points of wood and wood products. *Wood Sci* 4:114–128.

- Suchy M, Virtanen J, Kontturi E, Vuorinen T (2010a) Impact of drying on wood ultrastructure observed by deuterium exchange and photoacoustic FT-IR spectroscopy. *Biomacromolecules* 11:515-520.

- Suchy M, Kontturi E, Vuorinen T (2010b) Impact of drying on wood ultrastructure: similarities in cell wall alteration between native wood and isolated wood based fibers. *Biomacromolecules* 11:2161-2168.

- Sumi Y, Hale RD, Meyer JA, Leopold B, Ranby BG (1964) Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water. *Tappi* 47:621-624.

- Telkki VV, Yliniemi M, Jokisaari J (2013) Moisture in softwoods: fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions. *Holzforschung* 67:291-300.

- Themelin A, Rebollo J, Thibaut A (1997) Method for defining the behaviour of lignocellulosic produces at sorption: application to tropical wood species. In: *Proceedings of International Conference of COST Action E8: Mechanical Performance of Wood and Wood Products*, Copenhagen, Denmark: 17-32.

- Thygesen LG, Engelund ET, Hoffmeyer P (2010) Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity—Part 1: results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce. *Holzforschung* 64:315-323.

- Tiemann HD (1906) Effect of moisture on the strength and stiffness of wood. USDA Forest Service, Bulletin 70.
- Tsuchikawa S, Siesler HW (2003a) Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I: Softwood. *Appl Spectrosc* 57:667-674.
- Tsuchikawa S, Siesler HW (2003b) Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part II: Hardwood. *Appl Spectrosc* 57:675-681.
- Vahtikari K, Rautkari L, Nojonen T, Lillqvist K, and Hughes M (2017) The influence of extractives on the sorption characteristics of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *J Mater Sci* 52(18):10840-10852. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1278-0>
- Vrentas JS, Vrentas CM (1991) Sorption in glassy polymers. *Macromolecules* 24:2404-2412.
- Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Jalaludin Z, Militz H, Mai C (2010) Water vapor sorption kinetics of wood modified with glutaraldehyde. *J Appl Polym Sci* 117:1674-1682.
- Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Mai C, Militz H (2011) Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde. *Wood Sci Technol* 45:49-61.
- Yu Y, Jiang X, Ramaswamy HS, Zhu S, Li H (2018) Effect of High-pressure Densification on Moisture Sorption Properties of Paulownia Wood. *Bioresources* 13 (2):2473-2486.
- Zaihan J, Hill CAS, Curling S, Hashim WS, Hamdan H (2009) Moisture adsorption isotherms of *Acacia mangium* and *Endospermum malaccense* using dynamic vapour sorption. *J Trop For Sci* 21:277-285.
- Zaihan J, Hill CAS, Hashim WS, Dahlan JM, Sun DY (2011) Analysis of the water vapour sorption isotherms of oil palm trunk and rubberwood. *J Trop For Sci* 23:97-105.
- Zelinka SL, Glass SV, Englund ET (2018) Myth versus reality: Do parabolic sorption isotherm models reflect actual wood–water thermodynamics? *Wood Sci Technol* 52:1701-1706. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1035-9>

2.4. Maderas envejecidas natural y artificialmente

2.4.1. Madera envejecida naturalmente

Durante milenios, el hombre ha utilizado la madera como material para construcción civil, naval, arquitectura, carpintería, mobiliario, escultura, entre otros usos y gracias a multitud de piezas de madera se ha podido escribir la historia de la humanidad. Al ser un biomaterial, la madera puesta en obra con el paso del tiempo, si las condiciones ambientales son las adecuadas, puede verse sometida a la acción de agentes bióticos (bacterias, algas, hongos, líquenes, insectos, moluscos y crustáceos), o a la acción de agentes abióticos, químicos (ácidos, álcalis, oxígeno, ozono, sales, aerosoles, gases de polución), físico-químicos (radiación solar, radiación nuclear, radiación térmica o fuego) o factores físico-mecánicos (bajas temperaturas, acción física del agua, ciclos de humedad, cargas prolongada, cargas periódicas, impactos de carga, desgaste) (Wazny 1993), que pueden producir la degradación del complejo lignocelulósico de la pared celular, principalmente de los polisacáridos (Fengel 1991), que a su vez modifican la respuesta higroscópica y termodinámica de la madera.

La acción conjunta de la degradación en maderas arqueológicas, por factores abióticos y bióticos simultáneamente, es muy difícil de valorar separadamente, ya que unos y otros pueden degradar los mismos componentes de la pared celular. Por ejemplo, algunas especies de pudrición blanca atacan preferentemente a la lignina, erosionando todas las paredes celulares y degradando la laminilla media; del mismo modo, las bacterias tuneladoras también lo hacen (Blanchette 2000), o de manera abiótica una hidrólisis ácida prolongada en el tiempo en ausencia de microorganismos puede modificar no sólo los carbohidratos, sino la lignina residual (Blanchette, et al. 1991).

No obstante, la presencia de signos de deterioro biótico en maderas arqueológicas se debe fundamentalmente a hongos y bacterias que degradan los componentes de la pared celular. Los efectos de ambos agentes de degradación han sido ampliamente estudiados (Srebotnik and Messner 1991; Blanchette 2000; Pedersen et al. 2014; Pedersen et al. 2015) y el hecho de que dichos agentes bióticos degraden de manera selectiva los componentes de la pared celular, hace que en el estudio higroscópico de maderas arqueológicas se deban tener en cuenta los posibles ataques por hongos y bacterias que permitan comparar adecuadamente su composición química con la madera de referencia, normalmente recién cortada.

La madera al estar compuesta principalmente por microfibrillas de celulosa embebidas en una matrix de lignina y hemicelulosas (Guo et al. 2018) hace que cada uno de sus componentes se degraden de manera distinta en función de las condiciones

ambientales: por oxidación, hidrólisis, despolimerización y otros procesos químicos (Blanchette 2000).

Estudiar el comportamiento higroscópico de la madera envejecida natural o artificialmente permite conocer mejor los mecanismos de sorción de agua por la madera. Para ello se requiere conocer la respuesta de los componentes de la pared celular, tanto a nivel químico como ultraestructural. Si, además, las condiciones a las que ha estado expuesta la madera han sido extremas, no comunes o difícilmente reproducibles en experimentos controlados, los resultados obtenidos aportan una información muy valiosa sobre los citados mecanismos de sorción.

El mejor método para determinar el comportamiento higroscópico de la madera, es mediante las isotermas de sorción.

Son abundantes los trabajos de comparación de respuesta higroscópica a través de isotermas de sorción en maderas expuestas a distintas condiciones. Esteban *et al.* (2006), Esteban *et al.* (2008) informaron que la madera vieja de *Pinus sylvestris* L. describe una isoterma de sorción superior a la de la madera reciente, tanto en sorción como en desorción; Esteban *et al.* (2009, 2010) compararon el comportamiento de sorción en madera de *Pinus sylvestris* L. de 1170 ± 40 años BP y *Quercus* spp. de 5910 ± 250 BP que habían estado enterradas durante mucho tiempo con el comportamiento de sorción de muestras de la misma especie recientemente taladas. Simón *et al.* (2017) ponen de manifiesto la degradación de los polisacáridos por altas temperaturas y el elevado porcentaje de extractivos en madera de *Pinus canariensis* C. Sm. ex D.C. enterrada en cenizas piroclásticas tras una erupción hace unos 3000 años y como consecuencia EMC más bajos en madera enterrada en ceniza frente a los de madera recién cortada de la misma especie. Los resultados mostraron EMC más alto en la madera enterrada que en la madera nueva debido a un aumento de las zonas amorfas. Otros autores, sin embargo, no han observado diferencias significativas entre maderas expuestas y recién cortadas, por ejemplo, Popescu and Hill (2013) estudiaron el efecto de la edad de maderas históricas de *Tilia cordata* Mill. expuestas durante 110, 160, 170 y 240 años y determinaron que no hay una correlación simple entre el tiempo de exposición y su comportamiento a la sorción. De hecho, la muestra más antigua mostró un comportamiento similar al de madera recién cortada de la misma especie tomada como referencia. Aunque se han dado casos de maderas arqueológicas que han permanecido inalteradas con el paso del tiempo, como el caso de bristlecone pine (*Pinus aristata*), datado en unos 8000 años (Blanchette *et al.* 1991), lo normal es que la madera se vea alterada ya sea en su composición química o en su ultraestructura, variando su respuesta higroscópica. Por ejemplo, Tintner *et al.* (2016) han estudiado la composición química de madera de *Picea abies*, *Abies alba* y *Fagus sylvatica* ubicada en una mina de la Edad del Bronce durante un

largo periodo en contacto con sal durante 300 años, revelando que tuvo lugar un proceso de desacetilación. Así mismo, también en contacto con sal *García-Iruela et al. (2019)* estudiaron la composición química, cristalinidad, higroscopicidad y propiedades termodinámicas de madera de *Pinus sylvestris*, observando que la madera en contacto con la sal alcanzaba contenidos de humedad de equilibrio más elevados que en la madera de referencia salvo en el primer tramo de la isoterma, probablemente por el bloqueo mecánico de los grupos -OH por los cristales de sal; los contenidos de celulosa y hemicelulosa y el índice de cristalinidad tuvieron valores significativamente menores en la madera en contacto con sal. *Guo et al. (2018)* determinaron, en madera de *Populus spp.* entre BP 690-790 años, que las hemicelulosas mostraban una disminución en los contenidos del grupo carbonilo en las unidades de ácido glucurónico de xilano, además, la lignina y el glucomanano fueron parcialmente despolimerizados. Así mismo, la cristalinidad disminuyó, justificando junto a la composición química el mayor EMC en madera arqueológica.

Lo cierto es que la respuesta de maderas envejecidas tiene una gran importancia, no sólo por la información sobre los mecanismos de sorción, sino en especial por su repercusión en la restauración de objetos y obras de arte, y efectivamente, por el momento existen discrepancias en los resultados, especialmente cuando se han utilizado los coeficientes de hinchazón como método para determinar el comportamiento higroscópico de la madera. Mientras que unos autores señalan que el paso del tiempo provoca un decrecimiento de los coeficientes de hinchazón en maderas entre 650 y 1300 años de antigüedad (*Kohara and Okamoto, 1955*), *Schulz et al. (1984)* concluyen que en maderas de picea de 300 años se produce un incremento de dichos coeficientes. Además, otros autores, *Holz (1981)* y *Erhardt et al. (1996)* ponen de manifiesto diferencias no significativas para madera de picea de 60-180 años de antigüedad y pino silvestre de 300-400 años, respectivamente. Probablemente, estas diferencias sean fruto de los distintos métodos de cálculo utilizados para determinar los coeficientes de hinchazón (*Kránitz et al. 2014*).

Por ello, el estudio de nuevas muestras de madera en condiciones similares o distintas a las hasta ahora estudiadas, permite aumentar el conocimiento sobre los mecanismos de respuesta higroscópica de la pared celular. Estos mecanismos de respuesta siguen siendo desconocidos, probablemente como consecuencia de que no se sabe todavía con exactitud la participación de la compleja estructura de la pared celular en el intercambio de agua.

En esta tesis se han elegido dos maderas en situaciones de exposición singulares para relacionar respuesta higroscópica y la termodinámica del proceso de sorción y componentes de la pared celular:

1. Madera en contacto con sal durante 300 años. Los estudios sobre el comportamiento de madera tratada con sal (NaCl) son muy escasos. *Loughborough* en *Kollmann (1959)* señala que el cloruro sódico provoca EMC y puntos de saturación de la fibra más elevados, *Lesar et al. (2009)* caracterizaron madera de *Picea abies* impregnada artificialmente con sal y *Petr and Dejmal (2014)* estudiaron los efectos de distintas concentraciones de sal en *Populus alba*. No se han encontrado estudios sobre madera impregnada de forma natural con sal.

Disponer de una madera que ha estado en contacto con sal durante 300 años, permite estudiar un material que ha estado sometido a unas condiciones singulares, alejadas de las originadas por los típicos procedimientos de laboratorio o de impregnación industrial. Este hecho proporciona la oportunidad única de comparar esta madera con otra de la misma especie recién cortada, con el fin de determinar las posibles modificaciones químicas de la pared celular, las variaciones de la cristalinidad de la celulosa, comprobar si se ha producido un cambio en la respuesta higroscópica y si los parámetros termodinámicos asociados al proceso de sorción son distintos entre ambos tipos de maderas.

El hecho de que la madera haya estado durante tanto tiempo en contacto con sal, bajo cubierta y en unas condiciones de humedad relativa y temperatura bastante homogéneas, hace que las muestras estudiadas tengan un elevado valor científico.

El posible envejecimiento biótico y abiótico de la madera, junto a la presencia de sal y sus propiedades osmóticas, deben tener influencia en los componentes de la pared celular, y como consecuencia de ello es presumible que la madera presente un comportamiento higroscópico diferente.

2. Madera enterrada durante algo más de 400 años. Las muestras de madera enterrada es verdad que han sido profusamente estudiadas, pero son pocas en las que se conoce con exactitud las condiciones de la exposición. Precisamente, la madera que se estudia en este trabajo pertenece a un enterramiento que podrían corresponder al ataúd de Miguel de Cervantes Saavedra. Tras su muerte el 23 de abril de 1616 fue enterrado en el convento de las Trinitarias Descalzas de Madrid, pero un siglo después de su enterramiento los restos de Cervantes junto a otras dieciséis personas fueron trasladados intramuros a la cripta, donde han permanecido, dificultando así la identificación del insigne escritor. Fuera o no el ataúd de Miguel de Cervantes lo cierto es que los registros del convento datan el tiempo de enterramiento, extracción y traslado a la cripta.

La madera fue identificada y mostraba un elevado grado de descomposición por hongos de pudrición blanda, con hifas patentes en todas las piezas examinadas, cadenas de cavidades en el interior de la pared secundaria de las traqueidas axiales similares a las descritas por *Blanchette (2000)* debidas a pudrición blanda y que en estados de

descomposición avanzada, como en este caso contienen numerosas cavidades que se unen entre sí. También se han observado filas de trabéculas que según las investigaciones de *Troncoso and Greslebin (2018)*, están relacionadas con el ataque de hongos (ver 3.1.1).

2.4.2. Madera modificada artificialmente

Probablemente la obra más completa sobre madera modificada sea la de *Hill (2006)*, donde se hace una exhaustiva descripción de todos los procesos capaces de modificar la madera, es decir, procesos destinados a que la madera alcance unas propiedades deseadas, por ejemplo, provocar una mejora en la resistencia a la descomposición o reducir la absorción de agua. Precisamente, *Hill (2006)* define el término "modificación de la madera" como *"la acción de un agente químico, biológico o físico sobre el material, lo que da como resultado una mejora deseada de las propiedades durante la vida útil de la madera modificada. La madera modificada no debe ser tóxica en sí misma en condiciones de servicio y, además, no debe haber liberación de sustancias tóxicas durante el servicio o al final de su vida útil, después de la eliminación o el reciclaje de la madera modificada. Si la modificación está destinada a mejorar la resistencia al ataque biológico, entonces el modo de acción debe ser no biocida."* *Sandberg et al. (2017)* hacen una exhaustiva revisión de madera modificada:

Procesos de modificación química de la madera:

- **Madera acetilada.**- Madera modificada por la reacción del anhídrido acético con los polímeros de la madera dando como resultado la esterificación de los grupos -OH accesibles y la formación de un subproducto, ácido acético.
- **Madera furfurilada.**- Madera modificada por la impregnación de alcohol furfurílico y catalizadores que al calentarla provoca la polimerización. Dicho proceso de polimerización es un proceso complejo en el que el propio alcohol furfurílico reacciona consigo mismo y posiblemente con la lignina de la pared celular.
- **Modificación con resinas termoendurecibles.**- Este tipo de madera modificada fue desarrollado por Stamm en el Laboratorio de Productos Forestales en Madison, Wisconsin, a base de resinas de fenol-formaldehído durante la década de 1940. Se sigue utilizando a escala industrial en EEUU, Pakistán e India. En Europa ha aumentado la investigación con resinas de melamina-formaldehído (MF) en las últimas décadas.
- **Modificación con el reactivo 1,3-dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenurea (DMDHEU).**- Utilizado inicialmente por la industria textil hasta la década de 1980 en un intento por fabricar tejidos sin arrugas. La modificación de la

madera con DMDHEU mejora la estabilidad dimensional y la durabilidad, y reduce ligeramente la absorción de humedad de la madera.

- **Modificación con el proceso Indurite.**- Originario de Nueva Zelanda para el tratamiento de *Pinus radiata* por impregnación con una solución soluble en agua a base de soja y maíz. Posteriormente se seca en secadero convencional haciendo uso también de determinados catalizadores.
- **Modificación mediante el proceso KeyWood.**- Procedimiento similar al furfurilado, aunque más soluble en agua lo cual facilita la penetración, utiliza como reactivo pequeñas cantidades de tri-hidroximetilfurano (THMF) y alcohol furfurílico. Deja mayor cantidad de enlaces -OH libres que en la madera furfurilada dando lugar a mayores humedades de equilibrio.
- **Modificación usando monómeros.**- Método basado en la impregnación con monómeros de vinilo (acrilonitrilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo, hidroxietileno metacrilato, etilenglicol, dimetacrilato, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, estireno, acrilamida o acrilonitrilo). La polimerización se realiza utilizando un iniciador de radicales libres térmico, radiación gamma o incluso rayos X. No obstante, también se incluyen impregnación y encolado en el proceso.

Procesos de modificación térmica de la madera:

Dentro de este grupo de madera modificado se distinguen los tratamientos termomidos (TH) y los termomecánicos (THM). En teoría, no se utilizan aditivos y tan sólo la acción del agua, el calor y una fuerza exterior son los encargados del tratamiento. En cualquier caso, los procesos de modificación térmica tienen en común que se realizan o bien en ambiente seco en un gas inerte o en ambiente húmedo con vapor a temperaturas entre 160° y 240°C. De hecho, no se sobrepasa los 240°C debido a que a partir de los 270°C comienza la pirolisis de las hemicelulosas. Hasta los 240°C las hemicelulosas se hidrolizan y la cristalinidad de la celulosa aumenta, mientras que la lignina sólo se ve afectada ligeramente. Los productos degradados actúan como catalizadores y la humedad actúa tanto para la hidrólisis de las hemicelulosas como para los propios catalizadores, dando lugar a un movimiento hacia la superficie de la madera. Los tratamientos térmicos influyen en las propiedades físicas de la madera, se torna más oscura, adquiere un olor característico y necesita mayor tiempo de encolado, disminuye la densidad, la higroscopicidad, fruto de la hidrólisis de las hemicelulosas, y como consecuencia disminuyen los EMC. Por otro lado, aumenta la estabilidad y mejora su respuesta frente a agentes de descomposición, baja la conductividad térmica y aumenta la dureza. En cuanto a las propiedades mecánicas, decrece el MOR y la resistencia al impacto.

Proceso	Año	Marca comercial	EMC inicial (%)	Temperatura ¹ (°C)	Duración (h)	Presión (MPa)	Atmósfera	Observaciones
FWD	1970	-	10-30	120-180	≈15	0.5-0.6	Vapor	Sistema cerrado
Plato	1980	PlatoWood®	14-18	150-180/ 170-190	4-5/ 70-120 hasta 2 semanas	Por encima de la atmosférica (en parte)	Vapor saturado/ aire calentado	Cuatro etapas
ThermoWood	1990	ThermoWood®	10 a verde	130/ 185-215/ 80-90	30-70	Atmosférica	Vapor	Flujo continuo de vapor a través de la madera en proceso que elimina los productos de degradación volátiles.
Le Bois Perdure	1990	Perdure®	verde	200-230	12-36	Atmosférica	Vapor	El proceso consiste en secar y calentar la madera al vapor.
Retification	1997	Retiwood®, Bois Rétifié®, Réti®, Retibois®, Retitech®, Retifier®	≈12	160-240	8-24	-	Nitrógeno u otro gas	La atmósfera de nitrógeno garantiza un contenido máximo de oxígeno del 2%
OHT	2000	OHT®	10 a verde	180-220	24-36	-	Aceites vegetales	Sistema cerrado
TERMOVUOTO (thermo-vacuum treated [TVT] wood)	2010	VacWood®	0% (en la fase TVT)	160-220	hasta 25	Vacío 150-350 (1000) mbar	Vacío	Sistema cerrado, secado inicial a baja temperatura desde el contenido de humedad inicial en el cilindro de TVT

Tabla 2.3.- Procesos comerciales de madera termotratada, tomado de *Sandberg et al. (2017)*

Sin duda, el sistema más utilizado es Thermowood y por esa razón ha sido el utilizado para estudiar la higroscopicidad, sus propiedades termodinámicas y las modificaciones ultraestructurales de la pared celular en madera modificada.

Son muchos los estudios que han demostrado que el tratamiento térmico reduce el contenido de humedad de equilibrio en la madera (*Hill et al. 2012; Olek et al. 2012; Rautkari et al. 2013; Kymäläinen et al. 2015; Sun et al. 2017; Hosseinpourpia et al. 2017; Li et al. 2017; Kymäläinen et al. 2018; Hosseinpourpia et al. 2018; Wang et al. 2018; Tarmian and Mastouri 2019*); mejora su estabilidad dimensional (*Militz 2002; Cermak et al. 2015*) y resistencia a la pudrición (*Kim et al. 1998; Kamdem et al. 2002; Hakkou et al. 2006; Boonstra et al. 2007*), lo que permite que la madera termotratada se use en condiciones menos favorables y compita con maderas tropicales de mayor coste. No obstante, su principal desventaja es la reducción de su resistencia mecánica (*Kim et al. 1998; Hill 2006; Rautkari et al. 2014*). Sin embargo, estamos todavía muy lejos de comprender la respuesta de los componentes de la pared celular a este y otros tratamientos y muy especialmente a su reorganización.

Algunos estudios han intentado explicar el comportamiento higroscópico en maderas modificadas térmicamente a partir de los cambios en la cristalinidad de la celulosa en la madera usando FTIR (Yildiz and Gumuskaya 2007; Rautkari et al. 2013; Wang et al. 2018; Tarmian and Mastouri 2019) o mediante XRD (Segal et al. 1959).

2.4.3. Ciclos alternativos

Por último, y aunque soy consciente de que los ciclos alternativos no es un método tradicional de madera modificada, me ha parecido oportuno incluir un último caso de estudio en esta tesis. Corresponde al envejecimiento acelerado de la madera mediante ciclos alternativos de ambiente seco a ambiente húmedo ya que permite simular bajo condiciones controladas en un corto espacio de tiempo los procesos de contracción y merma asociados a la sorción-desorción sin necesidad de esperar el paso del tiempo o la vida útil de una madera (Esteban et al. 2005). Además, utilizar ciclos en condiciones controladas de humedad relativa y temperatura en maderas recién cortadas elimina la influencia de agentes bióticos (hongos, bacterias, etc...) asociados frecuentemente al estudio de maderas envejecidas naturalmente y que se deben tener en cuenta a la hora de hacer un balance higroscópico, descartando las modificaciones producidas por los agentes bióticos en los carbohidratos y en la lignina. Lo mismo ocurre con el envejecimiento de maderas mediante ciclos de vacío-presión como el incluido en la norma EN 14080: 2013 (AENOR 2013), utilizado para la deslaminación de madera laminada encolada y más agresivo que la alternancia de ciclos de sequedad (estado anhidro) - humedad (saturación). El análisis de las modificaciones que se producen durante cualquiera de estos procesos de envejecimiento artificial permite conocer mejor los mecanismos de sorción de agua por la madera y su posible relación con las modificaciones químicas de los componentes de la pared celular, en especial, la accesibilidad de los grupos -OH y con las variaciones en la cristalinidad de la celulosa. De hecho, Thybring et al. (2017) estudiaron en *Picea abies* la accesibilidad de los grupos hidroxilo después de distintos tipos de secado, y comprobaron que la resaturación al vacío con agua líquida tras el primer secado parece restaurar la accesibilidad de la pared celular, en contra de lo postulado por el fenómeno de hornificación en el que algunos grupos hidroxilos quedaban permanentemente bloqueados.

Y es que los mecanismos de sorción de agua por la madera se encuentran en constante revisión, desde la propia fijación de la molécula de agua a los sitios activos, simple o dimerizada (Willems 2018), pasando por los fenómenos asociados al proceso de sorción como la histéresis (Fredriksson and Thybring 2018), o la propia determinación de las propiedades termodinámicas de la madera a través de los modelos de sorción (Zelinka et al. 2018), puestos en duda desde hace años (Simpson 1980) por la asunción de aspectos

físicos como la reversibilidad del proceso (histéresis), aunque por el momento son los más usados por sus resultados prácticos, frente a la dificultad de obtención por métodos calorimétricos.

Se han realizado algunos estudios del efecto de los ciclos de envejecimiento acelerado. Por ejemplo, *Esteban et al. (2005)* en siete maderas utilizaron cinco ciclos de envejecimiento a 50°C y una humedad relativa del 90% y desecación hasta estado anhidro 103±2°C con tres días para cada uno pero tan sólo estudiaron tres puntos de la isoterma de 25°C (57, 84 y 90 % de humedad relativa). *Cermak et al. (2016)* estudiaron el efecto de los ciclos sobre madera térmicamente modificada a 180 y 220°C de *Pinus sylvestris* en seis ciclos de secado y remojo. En todos los casos, los ciclos tuvieron repercusión de una u otra manera en la higroscopicidad de la madera.

La singularidad de envejecer la madera a base de ciclos radica en utilizar madera que no ha tenido ningún ciclo de histéresis ni natural ni artificialmente y que además no ha sido modificada (acetilación, térmicamente, etc...) y ha sido sometida a condiciones de vacío-presión-estufa con el fin de acelerar la modificación de los componentes y ultraestructura de la pared celular.

Referencias

- AENOR (2013) Standard UNE-EN 14080. Estructuras de madera. Madera laminada encolada y madera maciza encolada. Requisitos.
- Blanchette RA, Cease KR, Abad AR, Burnes TA, Obst JR (1991) Ultrastructural characterization of wood from Tertiary fossil forests in the Canadian Arctic. *Can J Bot* 69:560-568.
- Blanchette RA (2000) A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *Int Biodeter Biodegr* 46:189-204. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00077-9)
- Boonstra MJ, van Acker J, Kegel E, Stevens M (2007) Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. *Wood Sci Technol* 41:31-57. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0087-4>
- Čermák P, Rautkari L, Horacek P, Saake B, Rademacher P, Sablik P (2015) Analysis of dimensional stability of thermally modified wood affected by re-wetting cycles. *BioResources* 10(2):3242-3253.
- Čermák P, Vahtikari, K, Rautkari L, Laine K, Horáček P, Baar J (2016) The effect of wetting cycles on moisture behaviour of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. *J Mater Sci* 51(3):1504-1511. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9471-5>
- Erhardt D, Mecklenburg MF, Tumosa CS, Olstad TM (1996) New versus old wood: differences and similarities in physical, mechanical, and chemical properties. In: Bridgeland J (ed) International council of museums-committee for conservation 11th triennial meeting. James & James, London, pp 903-910.
- Esteban LG, Gril J, de Palacios P, Guindeo A (2005) Reduction of wood hygroscopicity and associated dimensional response by repeated humidity cycles. *Ann For Sci* 62:275-284. <https://doi.org/10.1051/forest:2005020>
- Esteban LG, Fernandez FG, Guindeo A, de Palacios P, Gril J (2006) Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Ann For Sci* 63:309-317. <https://doi.org/10.1051/forest:2006010>
- Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, Guindeo A, Cano NN (2008) Sorption and thermodynamic properties of old and new *Pinus sylvestris* wood. *Wood Fiber Sci* 40:111-121.
- Fengel D (1991) Aging and fossilization of wood and its components. *Wood Sci Technol* 25:153-177. <https://doi.org/10.1007/BF00223468>
- Esteban LG, de Palacios P, García Fernández F, Martín JA, Genova M, Fernández-Golfin JI (2009) Sorption and thermodynamic properties of buried juvenile *Pinus sylvestris* L. wood aged 1.170 ± 40 BP. *Wood Sci Technol* 43:140-151. <https://doi.org/10.1007/s00226-009-0261-6>
- Fredriksson M, Thybring EE (2018) Scanning or desorption isotherms? Characterising sorption hysteresis of wood. *Cellulose* 25(8):4477-4485. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1898-9>
- García-Iruela A, Esteban LG, Paloma de Palacios, García Fernández F, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2019) Changes in Cell Wall Components of *Pinus sylvestris* L. Wood after 300 Years in Contact with Salt (NaCl). *Bioresources* 14(2):3069-3091.
- Guo J, Zhou H, Stevanic JS, Dong M, Yu M, Salmén L, Yin Y (2018) Effects of ageing on the cell wall and its hygroscopicity of wood in ancient timber construction. *Wood Sci Technol* 52:131-147. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0956-z>
- Hakkou M, Pétrissans M, Gérardin P, Zoulalian A (2006) Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. *Polym Degrad Stab* 91:393-397.
- Hill C (2006) Wood Modification. Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, USA. <https://doi.org/10.1002/0470021748>
- Hill C, Ramsay J, Keating B, Laine K, Rautkari L, Hughes M, Constant B (2012) The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. *J Mater Sci* 47(7):3191-3197 <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6154-8>
- Holz D (1981) Zum Alterungsverhalten des Werkstoffes Holz – einige Ansichten, Untersuchungen, Ergebnisse (Aging of wood—some aspects, investigations, results). *Holztechnologie* 22:80-85.

- Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Holstein N, Mai C (2017) Dynamic vapour sorption and water-related properties of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood pre-treated with proton acid. *Polym Degrad Stabil* 138:161-168.
- Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Mai C (2018) Effects of Acid Pre-Treatments on the Swelling and Vapor Sorption of Thermally Modified Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Wood. *Bioresources* 13(1):331-345.
- Kamdem DP, Pizzi A, Jermannaud A (2002) Durability of heat-treated wood. *Holz Roh Werkst* 60(1):1-6.
- Kim G, Yun K, Kim J (1998) Effect of heat treatment on the decay resistance and the bending properties of radiata pine sapwood. *Mater Organismen* 32(2):101-108.
- Kohara J, Okamoto H (1955) Studies of Japanese old timbers. *Sci Rep Saikyo Univ* 7(1a):9-20.
- Kollmann F (1959) *Tecnología de la Madera y sus Aplicaciones*. Tomo primero, Traducida de la segunda edición alemana por el Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Montes, Caza y Pesca Fluvial, Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Madrid, Spain.
- Kránitz K (2014) Effect of natural aging on wood. Doctoral Thesis, ETH Zurich. <https://doi.org/10.3929/ethz-a-010388674>
- Kymäläinen M, Rautkari L, Hill CAS (2015) Sorption behaviour of torrefied wood and charcoal determined by dynamic vapour sorption. *J Mater Sci* 50:7673-7680. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9332-2>
- Kymäläinen M, Ben Mlouka S, Belt T, Merk V, Liljeström V, Hänninen T, Uimonen T, Kostianen M, Rautkari L (2018) Chemical, water vapour sorption and ultrastructural analysis of Scots pine wood thermally modified in high-pressure reactor under saturated steam. *J Mater Sci* 53(4):3027-3037. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1714-1>
- Lesar B, Gorisek Z, Humar M (2009) Sorption properties of wood impregnated with boron compounds, sodium chloride and glucose. *Dry Technol* 2:94-102. <https://doi.org/10.1080/07373930802565947>
- Li T, Cheng D, Avramidis S, Walinder MEP, Zhou D (2017) Response of hygroscopicity to heat treatment and its relation to durability of thermally modified wood. *Constr Build Mater* 144:671-676.
- Militz H (2002) Heat treatment of wood: European processes and their background. In: Paper presented at the proceedings of conference on Enhancing the durability of lumber and engineered wood products, Kissimmee, Orlando, 11–13 Feb.
- Olek W, Majka J, Czajkowski Ł (2012) Sorption isotherms of thermally modified wood. *Holzforschung* 67:183-191.
- Pedersen NB, Schmitt U, Koch G, Felby C, Thygesen LG (2014) Lignin distribution in waterlogged archaeological *Picea abies* (L.) Karst degraded by erosion bacteria. *Holzforschung* 68(7):791-798. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0228>
- Pedersen NB, Gierlinger N, Thygesen LG (2015) Bacterial and abiotic decay in waterlogged archaeological *Picea abies* (L.) Karst studied by Confocal Raman imaging and ATR-FTIR spectroscopy. *Holzforschung* 69(1):103-112. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0024>
- Petr P, Dejmal A (2014) Moisture absorption and dimensional stability of poplar wood impregnated with sucrose and sodium chloride. *Maderas-Cienc Tecnol* 16:299-311.
- Popescu CM, Hill C (2013) The water vapour adsorption-desorption behaviour of naturally aged *Tilia cordata* Mill. *Wood Polym Degrad Stabil* 98:1804-1813. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.021>
- Rautkari L, Hill C, Curling S, Jalaludin Z, Ormondroyd G (2013) What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? *J Mater Sci* 48:6352-6356. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7434-2>
- Rautkari L, Honkanen J, Hill CAS, Ridley-Ellis D, Hughes M (2014) Mechanical and physical properties of thermally modified Scots pine wood in high pressure reactor under saturated steam at 120, 150 and 180 C. *Eur J Wood Wood Prod* 72(1):33-41. <https://doi.org/10.1007/s00107-013-0749-5>

- Sandberg D, Kutnar A, Mantanis G (2017) Wood modification technologies - a review. iForest 10: 895-908. <https://doi.org/10.3832/ifer2380-010>
- Schulz H, von Aufsess H, Verron T (1984) Eigenschaften eines Fichtenbalkens aus altem Dachstuhl (Properties of a spruce beam after 300 years in roof construction). Holz Roh Werkst 42:109.
- Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. Text Res J 29:786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, García-Iruela A, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2017) Sorption and thermodynamic properties of wood of *Pinus canariensis* C. Sm. ex DC. buried in volcanic ash during eruption. Wood Sci Technol 51:517-534. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0884-3>
- Simpson W (1980) Sorption theories applied to wood. Wood Fiber 12:183-195.
- Srebotnik E, Messner K (1991) Immunoelectron microscopical study of the porosity of brown-rot degraded pine wood. Holzforschung 45(2):95-101. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1991.45.2.95>
- Sun B, Wang Z, Liu JJ (2017) Changes of chemical properties and the water vapour sorption of *Eucalyptus pellita* wood thermally modified in vacuum. Wood Sci 63(2):133-139. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1601-4>
- Tarmian A, Mastouri A (2019) Changes in moisture exclusion efficiency and crystallinity of thermally modified wood with aging. iForest 12(1):92-97 <https://doi.org/10.3832/ifer2723-011>
- Thybring EE, Thygesen LG, Burgert I (2017) Hydroxyl accessibility in wood cell walls as affected by drying and re-wetting procedures. Cellulose 24:2375-2384. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1278-x>
- Tintner J, Smidt E, Tieben J, Reschreiter KH, Kowarik K, Grabner M (2016) Aging of wood under long-term storage in a salt environment. Wood Sci Technol 50(5):953-961. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0830-4>
- Troncoso O, Greslebin A (2018) Trabeculae in Patagonian mountain cypress (*Austrocedrus chilensis*) associated with *Phytophthora austrocedri* infection IAWA J 39(2):209-220. <https://doi.org/10.1163/22941932-20170203>
- Wang X, Chen X, Xie X, Wu Y, Zhao L, Li Y, Wang S (2018) Effects of thermal modification on the physical, chemical and micromechanical properties of Masson pine wood (*Pinus massoniana* Lamb.). Holzforschung 72(12):1063-1070. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0205>
- Wazny J (1993) The present classification of wood degradation factors. Folia Forestalis Polonica. Seria B 24:13-22.
- Willems W (2018) Hygroscopic wood moisture: single and dimerized water molecules at hydroxyl-pair sites? Wood Sci Technol 52(3):777-791 <https://doi.org/10.1007/s00226-018-0998-x>
- Yildiz S, Gümüşkaya E (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. Build Environ 42:62-67.
- Zelinka SL, Glass SV, Engelund ET (2018) Myth versus reality: Do parabolic sorption isotherm models reflect actual wood-water thermodynamics? Wood Sci Technol 52:1701-1706. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1035-9>

3. Material y métodos

3.1.1. Madera en contacto con sal

Las muestras fueron obtenidas de tres vigas de la estructura de madera del edificio conocido como Real Alfolí, de la localidad de Gerri de la Sal, ubicado a las orillas del río Noguera Pallaresa, en la provincia de Lérida (España). Este edificio es la construcción no religiosa más grande de la comarca del Pallars-Sobirà y sirvió para almacenar durante 300 años la sal extraída de las salinas de Gerri (Fig. 3.1).

Figura 3.1. a.- Almacén de la sal Real Alfolí – Gerri de la Sal, Lérida – España, b.- Restos de las antiguas salinas a orillas del río Noguera Pallaresa, c.- Forjado de madera en contacto con la sal durante 300 años, d.- Lugar de extracción de las muestras rodeado de sal acumulada.

En los años 60 del siglo XX, la actividad entró en decadencia y la riada del Noguera Pallaresa de 1982 supuso el punto final de la explotación de las salinas y el consiguiente almacenamiento de sal. Aún así, toda la estructura de madera mantiene adherida la sal, que se ha conservado hasta nuestros días como testigo del pasado del

edificio. En la actualidad alberga el museo de las salinas, designado como Bien del Patrimonio Nacional (*Fig. 3.1*). El edificio es de planta cuadrada de unos 25 metros de lado, con paredes de mampostería de piedra, y estructura de madera. La madera para la construcción del edificio según consta en la documentación del ayuntamiento fue de pino de la zona y, salvo el trazado y construcción reciente de una escalera, la madera del edificio es la original. El corte de dos vigas para el trazado de la escalera permitió contar en la sección transversal de las dos piezas más de 65 años en cada una. Además, puso de manifiesto que como era habitual en los carpinteros de la época utilizaban exclusivamente para las estructuras de madera piezas del centro de árbol, con lo cual nos da idea de la edad de las piezas utilizadas en esta construcción. Las salinas llegaron a producir hasta 1000 toneladas al año, permaneciendo la estructura del edificio prácticamente en contacto con la sal durante todo el año. Las condiciones climáticas del almacén en humedad y temperatura no estuvieron controladas nunca y tan sólo existía ventilación natural a través de las ventanas y huecos practicados en las fachadas para prolongar el secado de la sal tras la eliminación del agua al sol en las balsas. Las muestras fueron extraídas de la cara externa de las vigas, eliminando previamente los restos de sal superficial incrustada en ellas, alcanzando hasta 15 mm de profundidad. De las virutas, finalmente se obtuvieron las partículas necesarias para la construcción de las isotermas.

Identificación de la madera

Para comprobar la presencia de degradación e identificar anatómicamente la madera se realizaron las preparaciones microscópicas en lámina delgada, de unas 15-20 μm de espesor de las secciones transversal, tangencial y radial de una muestra orientada de cada viga de 15x15x15 mm tomada a unos 15 mm de profundidad, una vez retirada la sal incrustada en la superficie de la madera. Se utilizó micrótopo LEICA SM2400.

Para la obtención de las preparaciones en lamina delgada los cubos de 15x15x15 mm fueron reblandecidos en una mezcla de agua y glicerina al 50% durante una hora. La tinción se realizó con una mezcla de 0,5 g de safranina en polvo, 100 ml de agua destilada y 100 ml de alcohol de 96%. El reactivo sobrante se eliminó con alcohol de 96%. Por último, las muestras se deshidrataron para su montaje con alcohol de 96% y alcohol absoluto respectivamente. Se retiró el exceso de alcohol absoluto y se sumergieron en xileno hasta su montaje con Eukitt. Las observaciones se realizaron mediante microscopio óptico LEICA DM2500. La identificación se realizó haciendo uso de las claves recogidas en *Esteban and Guindeo (1988)* y *Esteban et al. (2002)*. La descripción ha sido realizada según *IAWA Committee (2004)*.

Figura 3.2.- Madera en contacto con sal, identificación microscópica y ataques. **a.-** Muestra de madera con sal extraída de una viga. *Sección transversal*. **b.-** Anillos de crecimientos marcados con transición abrupta, **c.-** Canal resinífero axial de células epiteliales delgadas. *Sección tangencial*. **d.-** Radio leñoso pluriseriado con canal resinífero transversal. *Sección radial*. **e.-** 1.- Punteadura del campo de cruce tipo ventana, 2.- Engrosamiento dentado en traqueida radial, **f. y g.** Hifas de hongo. Escalas: **b y d.-** 250 μm , **c y f.-** 100 μm , **e y g.-** 50 μm .

La madera en contacto con sal tiene anillos de crecimiento marcados de transición abrupta, con canales resiníferos axiales y transversales de células epiteliales delgadas, traqueidas axiales y radiales sin engrosamientos helicoidales, radios leñosos heterogéneos con traqueidas radiales de paredes prominentemente dentadas y

punteaduras de los campos de cruce de tipo ventana. Los caracteres concuerdan con los de *Pinus sylvestris* L. que es la especie existente en la zona (Fig. 3.2).

Material de referencia (madera recién cortada)

Como material de referencia se utilizó madera recién cortada de la misma especie (*Pinus sylvestris* L.) de los montes de la localidad y por lo tanto de la misma región de procedencia, para comparar las isotermas de madera en contacto con sal y madera nueva.

Tomando el material de referencia de la misma región de procedencia se ha evitado la variabilidad anatómica debida a la adaptabilidad al sitio que presenta la especie en sus diferentes regiones de procedencia por razones de suelo, clima, altitud, etc. (Martín *et al.* 2010). Para evitar la variación entre árboles se cortaron tres árboles representativos de la zona, de más de 90 años, que no fueran ni dominantes ni dominados, evitando los ejemplares influenciados por el efecto de borde del rodal o con signos de madera de compresión, y se obtuvo un disco de cada uno de ellos a 1,30 m del suelo. Finalmente, de los discos se obtuvieron las muestras de madera madura para compararlas con la madera madura de las vigas en contacto con sal.

3.1.2. Madera arqueológica sepultada durante 400 años

Madera arqueológica

El 24 de enero de 2015 la arqueóloga Almudena García Rubio y el antropólogo forense Francisco Etxeberría, anunciaban haber encontrado un ataúd con las iniciales M.C., que podrían corresponder al ataúd de la máxima figura de la literatura española Miguel de Cervantes Saavedra. Tras su muerte el 23 de abril de 1616 fue enterrado en el convento de las Trinitarias Descalzas de Madrid, pero un siglo después de su enterramiento los restos de Cervantes junto a otras dieciséis personas fueron trasladados intramuros a la cripta, donde han permanecido, dificultando así la identificación del insigne escritor.

La madera del féretro presentaba signos evidentes de deterioro salvo donde se encuentran las iniciales M.C.

Identificación de la madera

Para la identificación de la madera y la determinación de posibles ataques, se utilizó una porción de las muestras tomadas (Fig. 3.3. A-B-C) orientándose en sus tres secciones transversal, tangencial y radial. Para la observación en microscopio óptico, la madera ha sido reblandecida en una mezcla de agua y glicerina al 50% durante una hora. A continuación, las láminas delgadas de 15-20 µm de espesor fueron realizadas con un

micrótopo LEICA SM2400. Las láminas fueron teñidas en una mezcla de 0,5 g de safranina en polvo, 100 ml de agua destilada y 100 ml de alcohol de 96%. La safranina sobrante se eliminó con alcohol de 96%. Finalmente, se deshidrataron con alcohol de 96% y alcohol absoluto respectivamente antes de ser montadas con Eukitt. Las muestras utilizadas para observación en microscopio electrónico de barrido (SEM) fueron orientadas también en sus tres secciones y secadas durante 24 horas a 80°C. A continuación, se adhirieron mediante cinta conductora a un disco metálico de aluminio de 20 mm de diámetro. Una vez realizado el vacío, el conjunto fue recubierto por sputtering con oro-paladio durante 90 segundos a 60 mA. Las observaciones han sido realizadas con microscopio óptico LEICA mod. DM2500 con cámara DFC420 y software de tratamiento de imágenes IM50 v.5 release 220 y con microscopio electrónico de barrido SEM mod. JEOL JSM-6380. La descripción se ha realizado según *IAWA Committee* (2004). Para la identificación se utilizaron las descripciones recogidas en *Esteban and Guindeo* (1988) y *Esteban et al.* (2002).

La muestra corresponde a una madera de coníferas con anillos de crecimiento netamente diferenciados, de transición abrupta, con canales resiníferos axiales (*Fig. 3.3-D*) y horizontales de células epiteliales delgadas (*Fig. 3.3-E*). Radios heterogéneos, con punteaduras de los campos de cruce de tipo ventana (*Fig. 3.3-F-a*) y traqueidas radiales prominentemente dentadas sin ocupar la totalidad del lumen celular (*Fig. 3.3-F-b*). Estos caracteres corresponden con los de *Pinus sylvestris* L., presente en el noroeste de Madrid, en la Sierra de Guadarrama, y frecuentemente utilizado desde hace varios siglos en toda la provincia para construcción, carpintería, mobiliario, etc.

La madera muestra un elevado grado de descomposición por hongos de pudrición blanda, con hifas patentes en todas las piezas examinadas (*Fig. 3.4-A, B, C, G*). Se han observado cadenas de cavidades en el interior de la pared secundaria de las traqueidas axiales similares a las descritas por *Blanchette* (2000) debidas a pudrición blanda (*Fig. 3.4-D*) y que en estados de descomposición avanzada, como en este caso (*Fig. 3.4-D*), contienen numerosas cavidades que se unen entre sí. También se han observado filas de trabéculas (*Fig. 3.4-F*), que según las investigaciones de *Troncoso and Greslebin* (2018), están relacionadas con el ataque de hongos, relación ya puesta de manifiesto por *Jeffrey* (1917) and *Hale* (1935).

Figura 3.3.- A, B, C.- Muestras procedentes del féretro. **D.-** Sección transversal- Anillos de crecimiento netamente diferenciados con transición abrupta y canales resiníferos axiales con células epiteliales delgadas. **E.-** Sección tangencial- Radio leñoso multiseriado que ha contenido canal resinífero transversal. **F.-** Radio leñoso heterogéneo- **a.-** campo de cruce tipo ventana, **b.-** traqueidas radiales dentadas, **c.-** punteaduras areoladas en las paredes finales de las traqueidas radiales. Escalas: **D.-** 400 μm ; **E.-** 150 μm ; **F.-** 50 μm .

Figura 3.4.- A, B, C, G.- Hifas de hongos. D.- Cadenas de cavidades dentro de la pared secundaria por pudrición blanda (soft-rot), E.- Estado avanzado de deterioro de la pared celular, F.- Trabécula en el interior de las traqueidas axiales, G.- Hifas. Escalas: A.- 350 μm ; B.- 200 μm ; C.- 100 μm ; D, E, F and G.- 50 μm .

Material de referencia

Se ha utilizado como material de referencia madera recién cortada (juvenil y madura) de la misma especie (*Pinus sylvestris* L.) del norte de la provincia de Madrid, concretamente en los montes de Rascafría, para comparar las isotermas y cristalinidad de la madera del fétetro y la madera recién cortada. El material de referencia se tomó en la misma región de procedencia, concretamente la región 10 (Catalán *et al.* 1991), evitando así la variabilidad anatómica debida a la adaptabilidad al sitio que presenta la especie en sus diferentes regiones de procedencia por razones de suelo, clima, altitud, etc. (Martín *et al.* 2010; Esteban *et al.* 2012).

Se cortaron tres árboles maduros de más de 90 años que no fueran ni dominantes ni dominados, evitando los ejemplares influenciados por el efecto de borde del rodal o con signos de madera de compresión, y se obtuvo un disco de cada uno de ellos a 1,30 m del suelo. De cada disco se obtuvieron las muestras de madera juvenil y madura, para compararlas con la madera del fétetro. Se comparó con juvenil y madura ya que el comportamiento higroscópico de una y otra son diferentes (Esteban *et al.* 2015).

3.1.3. Madera de chopo sometida a ciclos de vacío-presión

Las muestras de madera de chopo fueron tomadas en la fábrica de chapa y tablero contrachapado Garnica Plywood ubicada en Valencia de Don Juan –León (España). La madera de chopo utilizada del género *Populus* pertenece al clon I-214, muy utilizado en la cuenca del río Duero en plantaciones productoras a turnos de unos 15 años.

La chapa del chopo de 2000x1300x2mm se obtuvo por desenrollo en verde de cinco ejemplares sin proceso de vaporización ni cocción para evitar modificaciones previas de las curvas de sorción.

De cada ejemplar se extrajo una chapa de 2 metros de longitud, de la primera troza, libre de defectos, toda ella de madera de albura y juvenil. Los árboles presentaban unos diámetros entre 30-40 cm a la altura del pecho y por tanto con crecimientos entre 2-2,5 cm/año aproximadamente. La humedad de la madera en el momento de la corta se situó por encima del 150% respecto de su peso seco y en menos de una semana fueron desenrolladas e inmediatamente precintadas con plástico retráctil para conservar una humedad de la madera por encima del punto de saturación. A su llegada al laboratorio se comprobó que la madera tenía una humedad por encima del punto de saturación.

Para conseguir un envejecimiento acelerado mediante vacío-presión en la madera se utilizó la norma UNE-EN 14080: 2013 (AENOR 2013). El principio fue originar tensiones internas en la madera mediante el uso alternativo de vacío-presión y posterior

secado, concretamente esfuerzos perpendiculares a la dirección de la fibra por hinchazón y merma en un corto espacio de tiempo. El equipo utilizado fue un autoclave diseñado para resistir con seguridad una presión de al menos 600 kPa (700 kPa de presión absoluta) y un vacío de al menos 85 kPa (15 kPa de presión absoluta), equipado con un compresor y una bomba de vacío capaz de alcanzar dichos valores (Fig. 3.5).

El ciclo de envejecimiento fue el siguiente: 5 muestras de 100x50x2 mm para cada grupo de ciclos completos se colocaron lastradas en el fondo del autoclave. Se introdujo agua a una temperatura a $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ en cantidad suficiente para que las piezas quedasen completamente sumergidas. Se separaron las probetas por rejillas de manera que las superficies de evaluación quedasen expuestas sin obstáculos al agua. Se realizó un vacío de 85kPa durante 5 min con el fin de eliminar el aire del lumen celular, a continuación, se realizó una presión entre 500 kPa y 600 kPa durante 1h. Permaneciendo las probetas sumergidas, se repitió este ciclo de vacío-presión, efectuando en total dos ciclos que requirieron un tiempo de 130 min.

El ciclo se completó, secando finalmente las muestras en estufa con circulación forzada de aire a $70^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas. Se realizaron 20, 60 y 80 repeticiones de ciclos completos.

3.1.4. Madera modificada térmicamente (termotratada)

La madera de *Pinus radiata* D. Don se obtuvo de las plantaciones del monte Lombrade del municipio de Zeanuri – Vizcaya - España. Se cortaron cinco árboles a 1,30 metros de altura con diámetros comprendidos entre 47 y 57 cm. De la primera troza de unos 1000 mm de largo se cortaron 10 piezas con 25 mm de espesor, 40 mm de ancho y 500 mm de largo entre los anillos 25 y 30, cinco para obtener las muestras de madera sin tratar y las otras cinco para madera modificada térmicamente. Para determinar la EMC, la composición química, FTIR y XRD, se obtuvieron rebanadas de cada pieza sin tratar y modificada térmicamente mediante cepillado manual (aprox. 15 mm de largo, 10 mm de ancho y 1 mm de espesor).

La madera termotratada se trató industrialmente a 210°C mediante el método Thermowood. Este tratamiento consiste en calentar la madera hasta una temperatura entre $185\text{-}215^{\circ}\text{C}$ en un secadero mientras se inyecta vapor y se mantiene la temperatura constante durante 2-3 horas. Finalizada esta fase, se reduce la temperatura mediante pulverización de agua hasta alcanzar contenidos de humedad de la madera del 4-7% (más detalles del proceso en ThermoWood® Handbook 2003).

Figura 3.5.- A. Autoclave, B. Manómetro, C. Vacuómetro, D. Muestras de chopo, E. Muestras sumergidas en agua dentro del autoclave, F. Medidor de temperatura.

Referencias

- AENOR (2013) Standard UNE-EN 14080. Estructuras de madera. Madera laminada encolada y madera maciza encolada. Requisitos.
- Blanchette RA (2000) A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *Int Biodeter Biodegr* 46:189-204. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00077-9)
- Catalán G, Gil P, Galera RM, Martín S, Agúndez D, Alía R (1991) Las regiones de procedencia de *Pinus sylvestris* L. y *Pinus nigra* Arn. subsp. *salzmannii* (Dunal) Franco en España. Instituto Nacional para la Conservación de la Naturaleza, Madrid, Spain.
- Esteban LG, Guindeo A (1988) Anatomía e identificación de maderas de coníferas españolas. Aitim, Madrid, Spain.
- Esteban LG, de Palacios P, Guindeo A, García L, Lázaro I, González L, Rodríguez Y, García F, Bobadilla I, Camacho A (2002) Anatomía e identificación de maderas de coníferas a nivel de especie / Anatomy and identification of conifers wood as a species. Fundación Conde del Valle de Salazar-Mundi-Prensa, Madrid, Spain.
- Esteban LG, Martín JA, de Palacios P, García-Fernández F (2012) Influence of region of provenance and climate factors on wood anatomical traits of *Pinus nigra* Arn. subsp. *salzmannii*. *Eur J Forest Res* 131:633-645. <https://doi.org/10.1007/s10342-011-0537-x>
- Esteban LG, Simón C, Fernández FG, de Palacios P, Martín-Sampedro R, Eugenio ME, Hosseinpourpia R (2015) Juvenile and mature wood of *Abies pinsapo* Boissier: sorption and thermodynamic properties. *Wood Sci Technol* 49:725-738. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0730-z>
- Hale JD (1935) The structure of wood. In: McElhanney et al. (eds.), Canadian woods: their properties and uses. Vol. 1: 56-99. Forest Service Department of Interior, Canada.
- IAWA Committee (2004) IAWA list of microscopic features for softwood identification. *IAWA J* 25:1-70.
- Jeffrey EC (1917) The anatomy of woody plants. University of Chicago Press, Chicago, USA.
- Martín JA, Esteban LG, de Palacios P, García Fernández F (2010) Variation in wood anatomical traits of *Pinus sylvestris* L. between Spanish regions of provenance. *Trees* 24:1017-1028. <https://doi.org/10.1007/s00468-010-0471-4>
- Troncoso O, Greslebin A (2018) Trabeculae in Patagonian mountain cypress (*Austrocedrus chilensis*) associated with *Phytophthora austrocedri* infection. *IAWA J* 39(2):209-220. <https://doi.org/10.1163/22941932-20170203>

3.2.1. Método de sales saturadas

Hasta la aparición del DVS (Dynamic vapor sorption) el método de sales saturadas COST Action E8 (Jowitt and Wagstaffe 1989) ha sido utilizado ampliamente para la obtención de las isothermas de sorción de materiales orgánicos higroscópicos en diversos campos, alimentación (Inazu et al. 2001; Lahsasni et al. 2004; Moreira et al. 2005; Peng et al. 2007; Botheju et al. 2012; Talla 2014), medicina (Kaya and Kahyaoglu 2007; Zhan et al. 2010) y materiales ligo-celulósicos (Berthold et al. 1996; Belghit et al. 2000; Mihranyan et al. 2004; De Palacios et al. 2011; Fernández et al. 2012), especialmente en la madera (Kouhila et al. 2002; Cao and Kamdem 2004; Esteban et al. 2004, 2006, 2008a, 2008b, 2008c, 2009, 2010; Almeida and Hernandez 2006; Jannot et al. 2006; Neimsuwan et al. 2008; Thygesen et al. 2010; Hoffmeyer et al. 2011; Murata et al. 2013; Olek et al. 2012; Fernandez et al. 2014; Ouertani et al. 2014).

El método consiste en colocar las muestras de madera en pequeños frascos ubicados en un trípode PETRI que a su vez se encuentra en el interior de un frasco de sorción de mayor volumen en cuyo fondo se dispone una solución saturada de una sal que da lugar a una humedad relativa para una determinada temperatura. Todo ello bañado exteriormente por agua a temperatura constante, concretamente la de la isoterma a obtener (Themelin et al. 1997). El número de sales saturadas dentro del baño termostático se corresponde con el número de puntos de la isoterma a obtener (Fig. 3.6). Las sales empleadas en este estudio han sido las incluidas en la tabla 3.1.

Sales	Fórmula	Actividad del agua (a_w)		
		15°C	35°C	50°C
Cloruro de litio	LiCl	0,1194	0,1117	0,1105
Acetato potásico	CH ₃ COOK	0,2340	0,2137	0,2006
Cloruro magnésico hexahidratado	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,3330	0,3200	0,3054
Carbonato potásico	K ₂ CO ₃	0,4315	0,4255	0,4091
Nitrato magnésico hexahidratado	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,5587	0,4972	0,4544
Cloruro de estroncio hexahidratado	SrCl ₂ ·6H ₂ O	0,7413	0,6608	0,5746
Cloruro sódico	NaCl	0,7553	0,7511	0,7484
Cloruro potásico	KCl	0,8279	0,8295	0,8120
Cloruro de bario dihidratado	BaCl ₂ ·2H ₂ O	0,9107	0,8940	0,8823
Sulfato potásico	K ₂ SO ₄	0,9789	0,9671	0,9582

Tabla 3.1.- Sales utilizadas para las isothermas de 15, 35 y 50°C

Los valores de actividad del agua han sido tomados de Baxter and Cooper (1924), Stokes and Robinson (1949), Robinson and Stokes (1959), Acheson (1965), Wexler and Wildhack (1965) Greenspan (1977), Huang (1985) and Clarke and Glew (1985).

Figura 3.6.- Baños termostáticos: **A.-** 1, Frasco portamuestras; 2, Sal saturada en el fondo del frasco; 3, Soporte Petri, **B – C.-** Baño termostático; **D - E.-** Frasco de sorción con frascos portamuestras y sal en el fondo; **F.-** Detalle de frascos portamuestras en el interior del frasco de sorción y sal en el fondo; **G.-** Balanza para pesada de frasco portamuestras con madera; **H.-** Frascos portamuestras en desecador con pentóxido de fósforo para estado anhidro.

Para el tarado de los frascos portamuestras y el peso de frascos portamuestras +madera se utilizó una balanza de rango 0-200 g y precisión de 0,0001 g. Las isotermas fueron construidas desde el PSF. Las maderas que no estaban por encima del PSF se resaturaron sumergidas en agua desionizada durante 24 horas y un vacío de 1-2 mb, siguiendo el método de *Fredriksson and Thybring (2018)*. Los frascos de sorción con las muestras de madera se ubicaron sobre los trípodes Petri a unos 3 cm de la superficie de cada una de las sales utilizadas. En cada recipiente se ubicaron tres frascos portamuestras y se cerró herméticamente. Sólo se abrieron en cada control de pesada. Los frascos de sorción, cada uno con sus correspondientes sales fueron colocados en los baños termostáticos a temperatura constante (15, 35 y 50°C), según los casos. Los baños tienen un rango de 10-95°C y una precisión de 0,1°C. Se consideró que se había alcanzado el contenido de humedad de equilibrio (EMC) cuando la diferencia entre dos pesadas consecutivas realizadas en un intervalo de 24 horas no difería en su valor más del 0,1% (*UNE-EN ISO 12571:2000*). La duración del proceso de equilibrio fue aproximadamente de unos 60 días. Tras ese periodo las muestras fueron colocadas en un desecador con pentóxido de fósforo (Sigma Aldrich ®) durante 40 días hasta alcanzar el estado anhidro. Los datos de peso húmedo y peso anhidro permitieron calcular los EMC de la madera para cada humedad relativa de cada sal.

$$EMC(\%) = \frac{W_w - W_0}{W_0} \cdot 100$$

Siendo,

EMC(%).- Contenido de humedad de equilibrio (%)

W_w .- peso húmedo (g)

W_0 .- peso anhidro (g)

Posteriormente, tras alcanzar el estado anhidro, durante aproximadamente un mes, se construyeron las isotermas de sorción siguiendo los mismos criterios.

3.2.2. Método Dynamic vapor sorption (DVS)

Dynamic vapor sorption (DVS) es una técnica gravimétrica que mide la velocidad (cinética del proceso de sorción) y la cantidad de disolvente que absorbe una muestra. Lo hace variando la concentración de vapor que rodea la muestra y midiendo el cambio que produce en la masa. El vapor de agua es el más utilizado, pero también es posible utilizar una amplia gama de disolventes orgánicos.

En 1991 el Dr. Daryl Williams, fundador de Surface Measurement Systems Ltd, desarrolló esta técnica. Se concibió para reducir el tiempo y trabajo empleados en los desecadores y soluciones de sal saturada para medir el vapor de agua en las isotermas de sorción.

Al igual que en el método de sales saturadas la aplicación principal del DVS es construir las isothermas de sorción. Esto se logra exponiendo una muestra a una serie de cambios de humedad relativa y monitorizando el cambio de masa en función del tiempo. El material se coloca en el interior de una pequeña cámara que gracias al flujo continuo de nitrógeno y vapor de agua saturado sobre la muestra hace que las condiciones de equilibrio del material se alcancen en menor tiempo (Bingol *et al.* 2012). Se debe permitir que la masa de la muestra alcance el equilibrio gravimétrico en cada cambio de paso en la humedad antes de avanzar a la siguiente humedad relativa. Finalmente, los valores de masa de equilibrio en cada humedad relativa se utilizan para generar la isoterma.

Actualmente, casi todos los estudios de sorción se realizan empleando DVS (Engelund *et al.* 2010; Hill *et al.* 2010a, 2012; Jalaludin *et al.* 2010; Xie *et al.* 2011a; Zaihan *et al.* 2011; Popescu and Hill 2013; Rautkari *et al.* 2013; Popescu *et al.* 2014) ya que presentan mayor rapidez (Levoguier and Williams 1999; Zaihan *et al.* 2009; Hill *et al.* 2010b; Engelund *et al.* 2011; Volkova *et al.* 2012), días en la determinación de una isoterma respecto a meses por el método de sales saturadas; mayor precisión, al utilizar una balanza automática en vez de una balanza manual (Jalaludin *et al.* 2010; Zhan *et al.* 2010); se consiguen todos los valores en el rango de 0-96% de humedad relativa (Xie *et al.* 2010, 2011b; Engelund *et al.* 2011; Popescu and Hill 2013) y se obtienen valores continuos de cambios de masa frente a datos discretos del método estático (Zaihan *et al.* 2009, 2010; Popescu and Hill 2013; Popescu *et al.* 2014). El principal inconveniente del DVS frente a las sales es el elevado coste del equipo (Arlabosse *et al.* 2003).

Simón *et al.* (2017) compararon el método de sales saturadas y DVS. Observaron pocas diferencias significativas entre el contenido de humedad en equilibrio obtenido por cada método durante el proceso de sorción, tanto en una comparación punto por punto como en la comparación de formas polinomiales cuadráticas del modelo Guggenheim Anderson-de Modelo Boer. Además, en ambos métodos el punto de humedad relativa desde el que predomina la sorción multicapa sobre la monocapa es similar.

En esta tesis se ha utilizado el equipo DVS modelo Q5000SA Sorption Analyzer (TA Instruments, New Castle, DE, USA), rango de peso 0,1g, precisión de pesaje $\pm 0,1\%$, rango de temperature 5-85°C, estabilidad isotérmica $\pm 0,1^\circ\text{C}$, rango de humedad relativa 0-98%, precisión humedad relativa $\pm 1\%$. El tamaño de la partícula analizada ha sido de 0,2 mm.

Figura 3.7.- A.- Equipo de DVS; **B.-** Microbalanza simétrica ubicada en un flujo constante de aire con una humedad y temperatura determinada.

3.2.3. Modelo GAB (Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent)

Las isothermas de sorción se ajustaron utilizando el modelo GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) que se usa ampliamente con madera (Arévalo-Pinedo *et al.* 2004; Jannot *et al.* 2006)

$$X = \frac{K \cdot C_g \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + C_g \cdot K \cdot a_w)} \cdot X_m$$

siendo X el contenido de humedad de equilibrio EMC (%), X_m el contenido de humedad de la monocapa (%), C_g la constante de Guggenheim (adimensional), K constante (adimensional), y a_w la actividad del agua (adimensional). Las isothermas han sido consideradas válidas cuando $R > 0,990$ y $RMSE < 4\%$ (Viollaz and Rovedo 1999).

Se ha utilizado el modelo GAB en esta investigación porque además de recomendarlo el European Project COST 90 (Spiess and Wolf 1983), tiene una base teórica sólida derivada de las teorías físicas de sorción de Langmuir y BET (Resio *et al.* 1999; Mulet *et al.* 2002; Andrade *et al.* 2011). Además, respecto a otros modelos presenta un buen ajuste en humedades relativas altas. Por ejemplo, el modelo BET es inapropiado a partir del 80% de humedad relativa.

Aunque algunos autores critican el uso de los modelos de isothermas de sorción para interpretar las propiedades termodinámicas del proceso de sorción (*Engelund et al. 2013; Zelinka et al. 2018*) varios estudios sí consideran válido el modelo GAB ya que compara los valores de las entalpías de sus parámetros con las obtenidas mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron (*Singh and Singh 1996; Inazu et al. 2001; Eim et al. 2011*).

Por último, el modelo de GAB permite conocer el contenido de humedad de la monocapa y la humedad relativa a la que se produce, pudiendo comparar comportamientos higroscópicos.

3.2.4. Composición química de la pared celular. Cromatografía líquida de alta resolución (High Performance Liquid Chromatography - HPLC)

Composición química e higroscopia se encuentran íntimamente relacionadas ya que los porcentajes de cada uno de los elementos repercutan en la respuesta higroscópica.

La composición química de la pared celular se ha realizado en el Departamento de Productos Forestales perteneciente al Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA) de Madrid.

El contenido de cenizas se determinó a 525°C utilizando la norma TAPPI 211 om-02 (2002).

Se utilizó el procedimiento National Renewable Energy Laboratory NREL/TP-510-42619 (*Sluiter et al. 2005*) para determinar los extractos de etanol.

Se utilizó hidrólisis de dos pasos para analizar el contenido de lignina y azúcar, aplicando NREL Laboratory Analytical Procedure NREL/TP-510-42618 (*Sluiter et al. 2011*). Se aplicó cromatografía líquida de alta resolución para determinar el contenido de azúcar, utilizando una HPLC Agilent Technologies 1260 (Santa Clara, CA, EE. UU.). Con un detector RI y una columna Agilent Hi-Plex Pb, para madera en contacto con sal, madera arqueológica y madera termotratada. Utilizando agua como fase móvil, se realizó la separación con un flujo de 0,6 ml min⁻¹ a 70°C. Para la madera de chopo el contenido en azúcares se realizó también por HPLC Agilent Technologies 1260 (Santa Clara, CA, EE. UU.) con columna Agilent Hi-Plex H y sistema RI-detector. La separación se realizó con un flujo de 0,6 ml min⁻¹ a 65°C con ácido sulfúrico como fase móvil. El contenido de celulosa y hemicelulosa (hexosanosa y pentosanosa) se calculó a partir del contenido de azúcar (*Easty and Malcolm 1982; Vaaler et al. 2005; Jones et al. 2006*).

$$Cel(\%) = Glu - \left(\frac{1}{3} Man\right)$$

$$Hexosan(\%) = (Gal + Glu + Man) - Cel$$

$$Pentosan(\%) = Ara + Xyl$$

$$Hem(\%) = Hexosan + Pentosan$$

donde los contenidos en % son celulosa (Cel), glucosa (Glu), manosa (Man), galactosa (Gal), arabinosa (Ara), xilano (Xyl) y hemicelulosa (Hem). Se determinó un intervalo de confianza del 95% para cada compuesto de las muestras.

Para información detallada del procedimiento ver *Simón (2015)* 83-95 pp.

3.2.5. Espectroscopía de infrarrojos para determinación de los grupos funcionales (FTIR-ATR infrared spectrometer)

La espectroscopia de infrarrojos ha sido ampliamente utilizada para el análisis de maderas tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo. En esta tesis sólo se ha utilizado con carácter cualitativo comprobando la presencia de grupos funcionales relacionados con la respuesta higroscópica de la madera.

FTIR es un método eliminativo, es decir, si una banda característica de un grupo funcional no aparece significa que esa molécula no existe. En la tabla 3.2 se recogen las bandas de la celulosa, hemicelulosa, lignina y extractos (*Holmgren et al. 1999; Nuopponen et al. 2003; Pandey and Pitman 2003; Olsson and Salmen 2004; Lionetto et al. 2012*). La identificación de los grupos funcionales sirve para comparar maderas envejecidas natural o artificialmente con maderas de referencia recién cortadas sin ningún tipo de tratamiento de la misma especie, y si se conoce, de la misma región de procedencia (*Barker and Owen 1999; Chang and Chang 2002; Yildiz and Gumuskaya 2007; Bodirlau and Teaca 2008; Esteban et al. 2008b, 2010; Song et al. 2014*).

Grupo funcional	Banda (cm ⁻¹)	Observaciones
Hidroxilo (-OH)	3400-3500	-
Enlace C-H	2890-2930	-
Carbonilo (C=O) ^a	1720-1750	Estiramiento de los grupos aldehídos y carboxilos no conjugados del xilano y otros compuestos de la hemicelulosa
Ácidos resínicos	1697	Canales resiníferos. Terpenos
Lignina ^b	1596	C=C estiramiento del anillo aromático de la lignina
Lignina	1510	C=C estiramiento del anillo aromático de la lignina
Deformación CH ₃ , CH ₂ ^c	1370	Deformación en la celulosa y hemicelulosa
Carboxilo (C-O)	1270	Carboxilo del anillo guayacil de la lignina

Tabla 3.2.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus correspondientes bandas de absorción en el infrarrojo. (*Barker and Owen 1999; Chang and Chang 2002; Michell and Higgins 2002*)

^a Vibración de los grupos acetilo y carboxilo del anillo de xilano.

^b Vibraciones del anillo de benceno en la lignina.

^c Deformación tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

Las muestras se prepararon con serrín de las maderas a analizar y se secaron en estufa durante 24 horas a $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Posteriormente se enfriaron a temperatura ambiente en un desecador con pentóxido de fósforo. Se obtuvo un disco con 3 mg de serrín seco contra la ventana de cristal de diamante ATR y se registraron los espectros después de 64 escaneos a una resolución de 4 cm^{-1} usando un espectrofotómetro Spectra-Tech Performer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). La muestra en polvo se colocó cubriendo completamente el cristal de diamante del ATR. Antes de cada muestra se realizó una medida del background en las mismas condiciones con el ATR sin muestra.

La metodología ATR se basa en la reflexión total atenuada, dependiendo la absorbancia obtenida de la presión ejercida.

Los análisis de FTIR han sido realizados por el CAI de Espectroscopia y Correlación de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

3.2.6. Difracción de rayos X para determinación de la cristalinidad

3.2.6.1. Introducción

La difracción de rayos X (XRD) es el método más empleado para determinar la cristalinidad de la madera (*O'Sullivan 1997; Dinwoodie 2000; Hon and Shiraishi 2000; Andersson et al. 2003, 2004; Giachi et al. 2003; Garcia Fernandez 2004; Jahan and Mun 2005; Esteban et al. 2006, 2008b, 2009, 2010; Hill 2006; Park et al. 2010; Lionetto et al. 2012; Huo et al. 2013; Toba et al. 2013; Fernandez et al. 2014*). Es una técnica no destructiva mediante la cual se estudia la estructura de los sólidos cristalinos (*Sears et al. 1986*), empleándose en la determinación del grado de cristalinidad de los polímeros.

La cristalinidad de la madera se define como la proporción de regiones cristalinas (ordenadas) y amorfas (menos ordenadas) contenidas en las cadenas de celulosa según el modelo bifásico tradicional (*Ruland 1961*). Se ha utilizado un parámetro denominado índice de cristalinidad ($\text{CrI}\%$) para describir la cantidad relativa de material cristalino en celulosa. La región cristalina viene dada únicamente por la celulosa ya que la hemicelulosa y la lignina son amorfas (*Passialis 1997; Dinwoodie 2000; Andersson et al. 2003, 2004; Lionetto et al. 2012; Toba et al. 2013*).

Otros métodos para medir la cristalinidad son la Resonancia Magnética Nuclear con ^{13}C (NMR) (*Evans et al. 1995; Andersson et al. 2004; Park et al. 2010*) y la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) (*Evans et al. 1995; Kataoka and Kondo 1998; Akerholm et al. 2004; Yildiz and Gumuskaya 2007; Lionetto et al. 2012*), aunque son menos empleados que la difracción de rayos X. Los métodos que utilizan FTIR determinan el $\text{CrI}\%$ mediante la medición de alturas o áreas de picos relativos (*Evans et*

al. 1995; Kataoka and Kondo 1998; Åkerholm et al. 2004). La determinación del CrI% mediante FTIR es el método más simple pero proporciona sólo valores relativos, ya que el espectro siempre contiene contribuciones de las regiones cristalinas y amorfas. En muchos estudios, el CrI% calculado a partir de un espectro de FTIR se compara con los de las mediciones de XRD y / o NMR.

El tamaño de cristalito es otro parámetro importante que define la cristalinidad de la celulosa en madera. Sin embargo, el tamaño de cristalito determinado por diferentes autores incluso para una misma especie es muy variable (*Marton et al. 1972; Jakob et al. 1995; Andersson et al. 2003*).

Por otra parte, la cristalinidad influye en las propiedades mecánicas y físicas del material tales como módulo de elasticidad de Young, dureza y densidad (*Andersson et al. 2003; Jahan and Mun 2005*). El acceso de los grupos -OH de la celulosa puede verse afectado por la cristalinidad, pero también es probable que se vea afectado por otros parámetros como el contenido y la distribución de lignina/hemicelulosa, la porosidad y el tamaño de las partículas (*Park et al. 2010*).

En la bibliografía se describen diferentes métodos para determinar la cristalinidad basados en difracción de rayos X: el índice de altura de pico desarrollado por *Segal et al. 1959*, siendo el más utilizado, el método de deconvolución mediante software de ajuste de picos (*Park et al. 2010, Rambo and Ferreira 2015; Guo et al. 2016, 2018*) o el método de sustracción amorfa XRD desarrollado por diversos autores como *Ruland (1961)* y *Jayme and Knolle (1964)*.

El valor de CrI% para la misma muestra varía notablemente según la técnica de medición elegida y el método de cálculo (*Evans et al. 1995; Thygesen et al. 2005; He et al. 2008*). *Thygesen et al. (2005)* compararon cuatro técnicas de análisis diferentes con XRD, y muestran que el valor de CrI de la celulosa Avicel varía desde 39% a 67%, dependiendo de la técnica utilizada.

En general, los diferentes métodos producen valores de CrI en el siguiente orden: método de altura XRD > sustracción amorfa XRD > deconvolución del pico XRD > NMR (*Park et al. 2010*). La pregunta a qué método proporciona la evaluación más precisa de la cristalinidad de celulosa, no tiene una respuesta simple.

Debido a que diferentes técnicas de cristalinidad miden diferentes cosas, nunca se puede lograr un acuerdo completo entre diferentes métodos.

La ecuación de Segal (*Segal et al. 1959*) fue criticada, especialmente porque el área bajo los picos es más importante que su altura, ya que aun siendo este el método más empleado, numerosos estudios lo desaconsejan (*Thygesen et al. 2005; Park et al. 2010; French and Santiago-Cintrón 2013*). El método de sustracción amorfa, como en el caso del método de altura de pico de Segal, depende de la suposición de que la intensidad de

difracción en el valle entre los picos (110) y (200) se debe al material amorfo y, por lo tanto, tiene defectos inherentes. Estos dos métodos atribuyen toda la intensidad a aproximadamente $18,5^\circ 2\theta$ al material amorfo. Sin embargo, gran parte de esa intensidad observada a menudo se puede atribuir al material cristalino. El método de deconvolución de XRD tiene mejores fundamentos. Este método requiere que el software separe las contribuciones amorfas y cristalinas del diagrama de difracción mediante un proceso de ajuste de curvas. Para el ajuste de la curva se deben hacer algunas suposiciones, como son la forma y el número de picos. (Park et al. 2009). Las funciones Gaussianas (Teeäär et al. 1987; Hult et al. 2003) utilizadas comúnmente para la deconvolución de los espectros de XRD, se han separado en muchos casos en cinco picos cristalinos (110, 1-10, 102, 200 y 040) (Hult et al. 2003; Garvey et al. 2005), pero en otros estudios se han asumido cuatro (110, 1-10, 200 y 040) (He et al. 2008), (110, 1-10, 102, 200) (Guo et al. 2016) e incluso tres (110, 1-10, 200) (Rambo and Ferreira 2015; Guo et al. 2018). Sin embargo, su implementación depende del software de ajuste de curvas, que puede no tener en cuenta los problemas específicos de los datos de difracción, como la orientación preferencial y el tamaño de cristalito anisotrópico. Además, generalmente solo se consideran los picos de difracción más intensos, junto con una curva amplia que define la contribución amorfa a la intensidad general.

Por último, se encuentra el método de difracción de polvo de Rietveld (Rietveld 1969; Young 1995). Este método parece ser el más adecuado para el estudio de la cristalinidad de la celulosa mediante difracción y ha sido aplicado por varios investigadores, entre ellos Thygesen et al. (2005); Kim et al. (2018) y Ling et al. (2019). El método Rietveld permite el cálculo de un patrón de difracción teórico a partir de la estructura cristalina conocida (Nishiyama et al. 2002). Por supuesto, todavía existen problemas, especialmente en la separación de la dispersión "de fondo" de la dispersión "amorfa". Se espera que estos problemas, agravados por la cantidad limitada de datos de la mayoría de las muestras de celulosa, se superen en los próximos años. En la actualidad, no existen protocolos establecidos para la aplicación del método Rietveld a muestras de celulosa.

Ciertos estudios cuestionan la difracción de rayos X para la determinación de la cristalinidad. Thygesen et al. (2005) establecieron que la técnica no consideraba la orientación preferencial de la celulosa cristalina. Bonarski and Olek (2011) comprobaron la complejidad de establecer el límite entre la madera ordenada y la zona amorfa. Por lo tanto, ninguno de los métodos convencionales para el estudio de cristalinidad por difracción es satisfactorio y se necesitan métodos más sofisticados que consideren la influencia de la orientación (textura) preferida y la anisotropía del tamaño del cristal (Bonarski and Olek 2011; Olek and Bonarski 2014; Garcia-Iruela et al. 2019).

Para dar respuesta a esta problemática, la difracción de rayos X bidimensional puede ser la solución. En los últimos años, el uso de detectores bidimensionales (2D) ha aumentado gracias a los avances en la tecnología de detectores, la óptica de rayos X de haz puntual y la mejora informática (*Rudolf and Landes 1994; Sulyanov et al. 1994*). En comparación con la difracción unidimensional convencional, un sistema 2DXRD tiene muchas ventajas en diversas aplicaciones (*He et al. 2000*):

- La identificación de fase se puede realizar mediante la integración en un rango seleccionado de 2θ y γ . Los datos integrados proporcionan una mayor intensidad que facilita la identificación de fases y el análisis cuantitativo, especialmente para aquellas muestras con textura, gran tamaño de grano o pequeña cantidad (*Sulyanov et al. 1994*).
- La caracterización de la orientación preferencial cristalográfica es extremadamente rápida. Un sistema 2DXRD recopila datos de textura y valores de fondo simultáneamente para múltiples reflexiones y direcciones cristalográficas. Debido a la alta velocidad de medición, la figura de polos se puede medir en pasos muy finos para obtener texturas nítidas (*Bunge and Klein 1996; Smith and Ortega 1993*).
- La cristalinidad se puede medir más rápido y con mayor precisión, especialmente para muestras con distribución anisotrópica de la orientación cristalina.
- Se pueden analizar y mostrar en dos dimensiones las características anisotrópicas de las muestras, como polímeros, materiales fibrosos, cristales individuales y biomateriales.
- La capacidad de separar las exploraciones ecuatoriales y meridionales permite una mejor determinación del tamaño de los cristalitos (*French and Kim 2018*).

Los métodos de difracción de rayos X 2D se utilizan para medir la dispersión en la orientación de los cristales de la celulosa, así como el tamaño del cristalito según la dirección de los ejes cristalográficos a (200) y c (004). Por otra parte, los datos 2D permiten analizar la cristalinidad de la fracción orientada y desordenada de manera independiente (*García-Iruela et al. 2019*). Este método de difracción de rayos X 2D proporciona información nueva y adicional sobre la organización estructural y cristalización de la celulosa.

3.2.6.2. Tamaño de cristalito (D_{200})

El ancho de la reflexión (200) en celulosa I β , ha sido ampliamente utilizado como una guía para el diámetro de la parte cristalina de las microfibrillas (*Leppänen et al. 2009; Guo et al. 2016*). Se obtuvo el tamaño del cristalito (D_{200}) mediante la fórmula de Scherrer

a partir del ancho de los picos de Bragg al igual que en numerosos estudios realizados previamente (Elesini et al. 2002; Andersson et al. 2003, 2004; García Fernández 2004; Jahan and Mun 2005; Esteban et al. 2006, 2008b, 2009, 2010; Lionetto et al. 2012; Fernández et al. 2014).

Ecuación para la determinación del tamaño del cristalito según la fórmula de Scherrer.

$$D_{200} = \frac{K \cdot \lambda}{d(2\theta) \cdot \cos\theta}$$

Donde,

D_{200} : Tamaño del cristalito (Å)

K: Factor de corrección, K=0,9

λ : Longitud de onda de emisión, $\lambda=1,54056$ (Å)

$d(2\theta)$: Anchura del pico (radianes)

3.2.6.3. Difracción de rayos X (muestras en polvo) (Powder X-ray Diffraction)

Se determinaron los difractogramas de rayos X a partir de muestras de polvo de cada madera, con las que se obtuvieron el índice de cristalinidad (CrI%) y tamaño del cristalito (D_{200}) de la celulosa.

Método de Deconvolución

La fracción cristalina de la celulosa se determinó en un difractómetro Philips X'Pert (PANalytical Products, Royston, Reino Unido) (45 kV, 40 mA, 1800 W). Los difractogramas se determinaron por el CAI Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Se aplicó el método de deconvolución para determinar el índice de cristalinidad (CrI%) de las muestras de madera en contacto con sal y madera recién cortada de *Pinus sylvestris* (Park et al. 2010; Guo et al. 2016, 2018). Los picos contribuyentes vienen determinados por los índices de Miller recogidos en French (2014). En este estudio se han utilizado 5. Se repitieron las iteraciones hasta obtener un valor de $R^2 > 0,997$ (Park et al. 2010).

$$CrI\% = \frac{A_{1-10} + A_{110} + A_{102} + A_{211} + A_{200}}{A_{1-10} + A_{110} + A_{102} + A_{211} + A_{200} + A_{am}} \times 100$$

Ecuación para determinar el índice de cristalinidad por el método de deconvolución

donde A_{hkl} son las áreas de los picos indicados por los índices de Miller (French 2014) y A_{am} es la contribución amorfa dada por el pico ancho (broad peak). Se utilizó el lenguaje de programación Python, versión 3.6.3, para ajustar los datos medidos, asumiendo funciones gaussianas para todos los picos.

Método de Rietveld

El contenido de la fase cristalina y la cristalinidad de las muestras de madera se analizaron usando un difractómetro de polvo de rayos X Xpert Pro (Panalytical) en modo de reflexión con radiación de cobre para registrar un barrido theta-2theta (de 10 a 45 grados con 0,03 grados de tamaño de paso y 235 segundos de tiempo de integración por paso). Los difractogramas se obtuvieron por el Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada.

Los análisis de refinamiento por Rietveld de los perfiles de XRD se realizaron utilizando el software MAUD (<http://radiographema.eu>, Materials Analysis Using Diffraction, version 2.7, Lutterotti et al. 2007) en el caso de madera *Populus* spp. o el software TOPAS 5.0 (Bruker, Alemania) en los casos de madera de *Pinus sylvestris* enterrada y *Pinus radiata* termotratado. Los parámetros refinados fueron el tamaño de cristalito y los parámetros de celdilla unidad de la celulosa I β . Se consideraron dos fases de celulosa en el modelo (celulosa cristalina I β y celulosa amorfa). La celulosa amorfa se simuló como celulosa II con un tamaño de cristalito de 12 Å siguiendo la metodología descrita por French and Kim (2018). Además, se midió por separado el ancho a mitad de altura (FWHM) de los picos principales de celulosa I β (por ejemplo, 004, 200) para estudiar el ensanchamiento del pico anisotrópico. Los parámetros refinados de células unitarias utilizados en el ajuste para la celulosa I β fueron: a = 8,05 Å; b = 8,20 Å; c = 10,38 Å; $\gamma = 94,19^\circ$ (French and Kim 2018). Los valores de R convergieron hasta el 3,5% (Toby 2006). La cristalinidad se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$CrI\% = 100 \frac{A_{crist}}{A_{crist} + A_{amorfa}}$$

A_{crist} es el área bajo el patrón calculado para la celulosa I β cristalina

A_{amorfa} es el área bajo el patrón calculado para el contenido amorfo.

3.2.6.4. Difracción de rayos X bidimensional (Two-Dimensional -2D- X-Ray Diffraction)

Se analizaron las muestras de madera (1 × 1 × 0,1 cm) en las mismas condiciones de temperatura ambiente en un difractómetro de cristal único equipado con un detector de área PHOTON (D8 Venture, Bruker, Alemania) y radiación de Cu K α (120 segundos). Las muestras se midieron con sus fibras orientadas perpendiculares o paralelas al haz de rayos X. Cada muestra se midió en tres ubicaciones diferentes (modo de transmisión; haz de rayos X incidente perpendicular a la orientación de la fibra; distancia de 50 mm entre la muestra y el detector; diámetro del haz de rayos X de 0,2 mm; tiempo de integración de 120 s). Para cada medición se recogió una imagen de 1024 × 1024 (tamaño de píxel de 100 μ m).

La cristalinidad de la madera se determinó midiendo el ancho a mitad de altura (FWHM) de los picos principales de celulosa I β (por ejemplo, 004, 200) en los diagramas 2Theta, calculados a partir de los patrones 2D mediante integración radial de la intensidad. En picos más estrechos (FWHM más pequeños), la cristalinidad es mayor. La ecuación de Scherrer se utilizó para estimar el tamaño del cristalito de celulosa I β . Asimismo, se determinó una estimación cuantitativa del grado de alineación del eje c de los cristales de celulosa en las muestras de madera a partir del ancho angular o dispersión angular (AS) de las bandas mostradas en el perfil de intensidad a lo largo del anillo de Debye-Scherrer (barrido Gamma) de la reflexión 200 de la celulosa. Cuanto más ancha es la banda, mayor es la dispersión en la orientación del eje c de los cristales de celulosa. La cristalinidad, la alineación de cristales de celulosa o dispersión angular (AS) y la fracción orientada, es decir, la proporción de celulosa con orientación preferencial y aleatoria se determinaron a partir del patrón 2D siguiendo la metodología descrita por *Dominguez-Gasca et al. (2019)*. Los patrones de XRD bidimensionales se analizaron utilizando el software XRD2DScan versión 7.0 (*Rodríguez-Navarro 2006*) (Panalytical).

3.2.7. Determinación de grupos funcionales. Ecuación de Rowell

Como se ha indicado en el apartado 2.3.3.1. en la celulosa hasta 2/3 de los grupos -OH de su composición se encuentran unidos entre sí, para formar las microfibrillas, de manera que estos 2/3 son inaccesibles para fijar las moléculas de agua (*O'Sullivan 1997*).

Aunque para la determinación del número teórico de sitios activos existen distintas posibilidades (ver material suplementario en *Thybring et al. 2017*), se ha elegido la ecuación de Rowell (*Rowell 1980*). Es capaz de hacer una estimación de los grupos -OH por unidad de madera seca a partir de los componentes principales de la pared celular (*Hill and Jones 1996; 1999; Chang and Chang 2002; Hill 2006; Hill et al. 2009; Rautkari et al. 2013*). Su principal limitación es que asume la hipótesis de que el número de grupos -OH se pueden determinar a partir de la monocapa.

$$OH_{group_t} = \frac{3A}{162} + \frac{3B}{162} + \frac{2C}{132} + \frac{D}{180}$$

Siendo,

A contenido en celulosa (%)

B en hexosanós (%)

C en pentosanós (%)

D en lignina (%).

No obstante, esta ecuación debe ser corregida, porque en su cálculo se tienen en cuenta todos los grupos aportados por las hemicelulosas, la lignina y la celulosa, y en

esta última se debe ajustar con el índice de cristalinidad ya que en la zona cristalina los grupos OH son inaccesibles (Hill and Jones 1999; Hill et al. 2009, 2010; Zaihan et al. 2009; Rautkari et al. 2013). El valor medio calculado de los grupos hidroxilos accesibles es de 9 mmol OH/g madera seca. Sin embargo, Hill et al. (2009) cuestionaron esta metodología al considerarla poco precisa.

Otros autores, empleando deuterio o tritio, y realizando el análisis espectroscópica o gravimétricamente han determinado la accesibilidad de los grupos –OH de la celulosa y la madera (Morrison 1960; Sepall and Mason 1961a; 1961b; Sumi et al. 1964; Chow 1972; Tsuchikawa and Siesler 2003a; 2003b; Hofstetter et al. 2006; Phuong et al. 2007; Suchy et al. 2010a; 2010b; Fernandes et al. 2011; Lee et al. 2011; Rautkari et al. 2013; Hill et al. 2014; Ponni et al. 2014; Popescu et al. 2014). Gracias a la capacidad que tiene el deuterio y el tritio de penetrar en los grupos hidroxilo, se obtiene un valor medio de 7 mmol OH/g madera seca mediante esta técnica.

Mediante NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (Phuong et al. 2007; Filpponen and Argyropoulos 2008; Telkki et al. 2013) también es posible obtener la cantidad de grupos –OH accesibles mediante la integración de la señal del agua unida por puentes de hidrógeno dando un valor medio de 5 mmol OH/g madera seca, siendo inferior a los métodos anteriormente mencionados.

3.2.8. Termodinámica del proceso de sorción

El contenido de agua en la madera influye en sus propiedades físicas y mecánicas. Además, el proceso de sorción no es reversible, sino que discurre por isotermas diferentes en función de que tome agua (sorción) o ceda agua (desorción). El hecho de que la madera se encuentre intercambiando vapor de agua con el medio que la rodea, hace que esa interacción provoque un intercambio de energía en forma de calor. Según Morton and Hearle (1962), la presencia de histéresis indica la existencia de estados de equilibrio metaestables y por ello las ecuaciones termodinámicas deben tratarse con cautela. No obstante, es útil considerar que el proceso de sorción es reversible para la obtención de determinadas propiedades termodinámicas.

Cuando la madera toma agua el proceso es exotérmico, mientras que cuando cede agua (desorción) es endotérmico. La termodinámica de la madera proporciona en términos de energía una alternativa para explorar las relaciones agua-madera, es decir, es un indicador del estado del agua absorbida por la madera como sustrato a nivel molecular (McMinn and Magee 2003).

Una molécula de agua en su fase de vapor tiene una energía potencial distinta a la que tendría cuando esta es fijada por la madera. Además, esas moléculas de agua poseen cierta energía cinética debido a sus movimientos de traslación, rotación y

vibración, que es independiente de la energía potencial tanto en su fase vapor como cuando está ligada a la madera. Así pues, la energía total del proceso de sorción de agua por la madera es la suma de energía cinética más la variación de la energía potencial. Además, las moléculas de agua ya absorbidas también pueden aumentar el potencial de sorción de agua por la madera debido a la fuerza de atracción de las moléculas de agua ya fijadas en su superficie. Su influencia será tanto mayor cuanto mayor sea la superficie cubierta.

Para estudiar las propiedades termodinámicas de la madera se utiliza el **calor diferencial de sorción** o también denominado **calor neto isostérico de sorción**, que viene a medir las interacciones agua-madera, es decir, la energía necesaria para arrancar una molécula de agua que se encuentra en su estado vibracional promedio sometida a la fuerza de atracción de los centros activos de la madera y de sus moléculas de agua próximas, y alejarla a una distancia de la madera infinita, o mejor dicho lo suficientemente alejada para que esos centros activos de la madera carezcan de fuerzas de atracción respecto a ella.

Como este calor diferencial de sorción no se puede medir experimentalmente de forma directa, se utilizan otros tipos de calores obtenidos como por ejemplo a temperatura constante utilizando al menos dos isothermas, considerando que dicho calor diferencial de sorción es independiente de la temperatura (*Peralta et al. 1997*).

Según *Kadita (1960)* para determinar las propiedades termodinámicas de la madera, asociadas al contenido de humedad de equilibrio se estudian habitualmente tres parámetros: Q_L , calor diferencial de sorción o energía de unión entre las moléculas de agua y la madera, ΔG , cambio de energía libre, o dicho de otro modo, el trabajo que las moléculas de agua que penetran en la madera deben realizar para hinchar la madera y romper los puentes de hidrógeno de la propia madera para exponer los sitios activos y $T\Delta S$, entropía diferencial, o lo que lo mismo representa la disposición de regularidad de las moléculas de agua absorbidas por la madera.

En el fondo la entropía puede ser definida como el grado de desorden del sistema. Si en la madera penetra agua, el sistema se desordena y la entropía varía. Del mismo modo, si se produce un aumento de temperatura se produce un movimiento molecular aleatorio que aumenta la entropía de la madera. La entropía no se define como una unidad absoluta sino como la diferencia entre dos estados del mismo sistema (inicial y final) y por ello sólo tiene sentido hablar de entropía diferencial.

La entropía puede ser calculada como un cambio incremental de la entalpía dividido por la temperatura en grados Kelvin (Siau 1995).

Los tres parámetros pueden ser obtenidos a través de resultados experimentales utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron (Yang and Ma 2016):

$$T\Delta S = Q_L - \Delta G$$

$$\Delta G = \left(\frac{RT}{18}\right) \ln\left(\frac{p_0}{p}\right) = \left(\frac{RT}{18}\right) \ln\left(\frac{1}{h}\right)$$

$$Q_L = Q_v - Q_0 = -0,254 \left[\frac{d \log\left(\frac{p}{p_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] = 0,254 \left[\frac{d \log\left(\frac{1}{h}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]$$

siendo,

Q_v la energía requerida para evaporar un gramo de agua de la pared celular (calorías/gramo de agua)

Q_0 la energía requerida para evaporar un gramo de agua del estado líquido (calorías/gramo de agua)

h es la presión de vapor relativa

T la temperatura absoluta en grados Kelvin

R constante universal de los gases

Skaar (1972) considera que la humedad en la madera tiene lugar bajo tres formas análogas a las tres en que existen el agua ordinaria, **a.-** en forma de vapor de agua en los espacios de aire en las cavidades celulares, **b.-** en forma de agua capilar en las cavidades celulares y **c.-** agua higroscópica o ligada en las paredes celulares. Su nivel de energía potencial depende de su grado de libertad, de manera que las moléculas de vapor de agua están en el nivel de energía potencial más alto, las moléculas de agua capilar, también denominadas agua libre, están en un nivel de energía potencial más bajo que el anterior, y por último, las moléculas higroscópicas o de agua ligada a la pared celular están en un nivel de energía potencial aún menor que el anterior. El mismo autor realiza las siguientes comparaciones: las moléculas de agua líquida en las cavidades celulares tienen una energía potencial algo menor que el nivel de energía de las moléculas del agua líquida ordinaria, no obstante, la diferencia es pequeña y puede ser ignorada, ya que la fuerza de atracción por capilaridad es pequeña en comparación con la fuerza atractiva que contiene el agua en la pared celular. Por otro lado, las moléculas de vapor de agua en las cavidades celulares están en el mismo estado de alta energía que el vapor de agua fuera de la madera. El nivel de energía potencial del agua higroscópica o ligada en la pared celular se encuentra en el nivel más bajo y representa la condición más estable. El agua unida es similar en algunos aspectos al estado congelado o sólido del agua ordinaria. Sin embargo, es diferente porque las moléculas de agua absorbidas se

mantienen con diferentes energías dependiendo del contenido de humedad de la madera, mientras que todas las moléculas, en el hielo, están casi en el mismo estado de energía potencial.

Figura 3.8.- Diagrama que muestra los niveles de energía potencial relativa de vapor de agua, agua líquida, hielo y agua ligada en la madera a diferentes contenidos de humedad EMC en términos de la energía Q (cal/g de agua) (Skaar 1972) (tomada de Simón 2015).

Así pues, Q_L calor diferencial de sorción o energía de unión entre las moléculas de agua y la madera es la energía extra que se necesita sumar al calor de vaporización del agua para poder evaporar un gramo de agua.

La figura 3.8 muestra que el nivel de energía potencial en el estado de vapor o vapor de agua ordinario es el mismo que el del vapor de agua en la madera y que este es el nivel de energía más alto. Lo mismo ocurre con las energías potenciales de los estados líquidos del agua tanto dentro como fuera de la madera; es decir, el agua capilar en la cavidad celular tiene casi el mismo nivel de energía que el agua líquida libre ordinaria. Por esta razón, se hace referencia al agua libre, para distinguirla del agua atrapada o higroscópica en las paredes celulares. Además, el estado de energía potencial más bajo para el agua ordinaria se encuentra en el estado de hielo, mientras que para el agua en la madera, el estado de energía más baja se encuentra en el estado higroscópico o límite, que es el estado del agua fijada en la pared celular.

Para calcular Q_v se usa normalmente una variante de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$Q_v = -0,254 \left[\frac{d(\log p)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] \text{ cal / g agua}$$

Para determinar Q_v es necesario disponer al menos de dos isotermas, siempre que se sepa que las relaciones generales siguen las proporcionadas en la ecuación anterior, es decir, que $\log p$ está relacionado linealmente con $1 / T$.

Así pues, la energía de sorción del agua en la madera se divide en tres tipos de calores (Fig. 3.8) (Simpson 1980; Avramidis 1997):

- **Calor isostérico total de sorción (Q_s):** es la energía que se libera durante el proceso de sorción por la fijación del agua de los grupos -OH de la pared celular o la energía necesaria para evaporar el agua ligada.

- **Calor latente de vaporización (ΔH_{vap}):** es la energía que se libera durante la condensación del vapor de agua, dicho de otro modo, la energía requerida en la evaporación del agua líquida.

- **Calor isostérico neto de sorción (q_s):** es la energía que se libera al pasar de agua líquida a agua ligada durante el proceso de sorción de moléculas de agua en la pared celular. Es considerada una medida de la fuerza de enlace de las moléculas adsorbidas por los grupos -OH por encima de la fuerza existente entre las propias moléculas de agua. Se calcula como la diferencia de las dos energías anteriores.

Otro parámetro termodinámico utilizado para el proceso de sorción, es el **calor total de mojado (total heat of wetting)** (W_0) y representa la energía liberada del proceso de sorción de agua en la madera desde el estado anhidro hasta el PSF. Se considera un indicador del número de sitios activos accesibles de la madera y se calcula mediante la integración de la curva del calor isostérico neto (Skaar 1988).

Aunque, efectivamente, la determinación de las propiedades termodinámicas a través de las isoterma de sorción es una simplificación del balance energético que tiene lugar en la relación agua-madera, lo cierto es que los resultados obtenidos por este procedimiento y los obtenidos por calorimetría son similares (Ruckold et al. 2003; Lequin et al. 2010). De hecho, la ecuación de Clausius-Clapeyron asume la reversibilidad de las isotermas, lo cual no es cierto por el proceso de histéresis y no se puede admitir que el calor isostérico neto sea constante con la temperatura. Aún así, aunque algunos autores critiquen la obtención de los parámetros termodinámicos a través de sus isotermas, lo cierto es que sigue siendo el método más utilizado.

El cálculo de las isothermas de sorción se obtuvo mediante la transformación de la isoterma de GAB en un polinomio de segundo grado y su ajuste posterior mediante mínimos cuadrados. Para el cálculo de los intervalos de confianza se utilizó el procedimiento de propagación de las varianzas. Para ello, se obtuvieron previamente las varianzas asociadas a cada uno de los parámetros mediante la transformación con un cambio de variable de la parábola en R^1 en una recta en R^2 . Una vez calculadas las correspondientes varianzas se calcularon los intervalos de confianza de los parámetros de la curva GAB a partir de la distribución *t-student* para $n-3$ grados de libertad.

Por otro lado, para realizar las comparaciones entre los diferentes tratamientos utilizados y detectar las posibles diferencias significativas, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, se realizó un ANOVA con los resultados de EMC, composición química y concentración de grupos -OH.

Previamente a la realización del análisis de varianza se ha realizado un estudio de normalidad, independencia y homocedasticidad a partir de los datos de sesgo, curtosis y el Test de Levene. Así mismo, también se realizó un estudio de existencia de datos anómalos mediante el Test de Grubbs. En ningún caso se detectó la presencia de datos anómalos.

En los casos en los que se detectaron diferencias significativas entre los tratamientos mediante el análisis ANOVA, se realizó un análisis de intervalos de confianza LSD a fin de estudiar entre cuáles de los tratamientos podrían existir diferencias significativas. El método LSD de Fisher es el método que proporciona más diferencias significativas que otros métodos como Sheffe o Bonferroni. Sin embargo, es una prueba muy eficiente para detectar diferencias verdaderas entre las medias. Aunque puede ser un método poco conservador y no muy adecuado para un número alto de tratamientos, ya que el error tipo I (rechazar la hipótesis de que no existan diferencias significativas cuando no las hay) crece con el número de tratamientos. En nuestro caso el número de tratamientos es pequeño, por lo que es adecuado este método.

Para realizar el ajuste estadístico y calcular los intervalos de los parámetros del ajuste de la curva GAB se desarrolló un programa especial en lenguaje MATLAB® Release 2017^a.

Para los estudios estadísticos descriptivos, los análisis de varianza y los intervalos de confianza LSD se ha utilizado la Statistic and Machine Learning Toolbox™

2017a perteneciente al programa MATLAB® Release 2017a. Todos los cálculos estadísticos han sido realizados para un nivel de confianza del 95%.

El número de réplicas han sido cinco para EMC y diez para las otras propiedades (FTIR, XRD y composición química).

Referencias

- Acheson DT (1965) Vapor pressure of saturated aqueous salt solutions, Humidity and Moisture. Vol. 3 Reinhold Publishing Corporation, New York, USA.
- Åkerholm M, Hinterstoisser B, Salmén L (2004) Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. Carbohydr Res 339:569-578.
- Almeida G, Hernandez RE (2006) Changes in physical properties of tropical and temperate hardwoods below and above the fiber saturation point. Wood Sci Technol 40:599-613.
- Andersson S, Serimaa R, Paakkari T, Saranpää P, Pesonen E (2003) Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). J Wood Sci 49:531-537.
- Andersson S, Wikberg H, Pesonen E, Maunu SL, Serimaa R (2004) Studies of crystallinity of Scots pine and Norway spruce cellulose. Trees-Struct Funct 18:346-353.
- Andrade RD, Lemus R, Perez CE (2011) Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. Vitae 18:324-333.
- Arévalo-Pinedo A, Giraldo-Zuñiga AD, Dos Santos FL, Arévalo RP (2004) Sorption isotherms experimental data and mathematical models for murici pulp (*Byrsonima sericea*) In: Proceedings of the 14th International Drying Symposium, Sao Paulo, Brazil.
- Arlabosse P, Rodier E, Ferrasse J, Chavez S, Lecomte D (2003) Comparison between static and dynamic methods for sorption isotherm measurements. Dry Technol 21:479-497.
- Avramidis S (1997) The basics of sorption. In: Proceedings of International Conference of COST Action E8: Mechanical Performance of Wood and Wood Products, Copenhagen, Denmark: 1-16.
- Barker B, Owen NL (1999) Identifying softwoods and hardwoods by infrared spectroscopy. J Chem Educ 76:1706-1709.
- Baxter GP, Cooper WC Jr (1924) The aqueous pressure of hydrated crystal s. II. Oxalic acid, sodium sulfate, sodium acetate, sodium carbonate, di sodium phosphate, barium chloride. J Am Chem Soc 46:923.
- Belghit A, Kouhila M, Bennis A (2000) Experimental study of the sorption isotherms of natural and expanded cork. In: Proceedings of the 12th International Drying Symposium, Netherlands.
- Berthold J, Rinaudo M, Salmen L (1996) Association of water to polar groups; estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials. Colloid Surface A 112:117-129.
- Bingol G, Prakash B, Pan Z (2012) Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. LWT-Food Science and Technology 48:156-163.
- Bodirlau R, Teacă CA (2008) Softwood chemical modification by reaction with organic anhydrides. Rev Roum Chim 53:1059-1064.
- Bonarski JT, Olek W (2011) Application of the crystalline volume fraction for characterizing the ultrastructural organization of wood. Cellulose 18:223-235.
- Botheju WS, Amaratunge KSP, Abeysinghe ISB (2012) Modeling desorption isotherms and thermodynamic properties of fresh tea leaves (*Camellia sinensis* var. *assamica*). Int J Food Eng 8, Article 19.
- Bunge HJ, Klein H (1996) Determination of Quantitative, High-resolution Pole Figures with the Aea Detector. Z Metallkd 87(6):465-475.

- Cao JZ, Kamdem DP (2004) Moisture adsorption characteristics of copper-ethanolamine (Cu-EA) treated Southern yellow pine (*Pinus* spp.). *Holzforschung* 58:32-38.
- Chang HT, Chang ST (2002) Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technol* 85:201-204.
- Chow SZ (1972) Hydroxyl accessibility, moisture content and biochemical activity in cell walls of Douglas-fir trees. *Tappi* 55:539-544.
- Clarke ECW, Glew DN (1985) Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154°C. *J Phys Chem Ref Data* 14:489-610.
- De Palacios P, Esteban LG, Fernandez FG, Garcia-Iruela A, Gonzalez-Adrados JR, Conde M (2011) Comparative study of the 35°C sorption isotherms of cork stripped from the tree in 1968 and 2006. *BioResources* 6:2135-2144.
- Dinwoodie JM (2000) *Timber: Its Nature and Behaviour*. Second Edition, Taylor & Francis, New York, NY, USA.
- Dominguez-Gasca N, Benavides-Reyes C, Sánchez-Rodríguez E, Rodríguez-Navarro AB (2019) Changes in avian cortical and medullary bone mineral composition and organization during acid-induced demineralization. *Eur J Mineral* 31(2):209-216. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2826>
- Easty, DB, Malcolm EW (1982) Estimation of pulping yield in continuous digesters from carbohydrate and lignin determinations. *Tappi J* 65:78-80.
- Eim VS, Rossello C, Femenia A, Simal S (2011) Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. *Int J Food Eng* 7, Article 13.
- Elesini US, Cuden AP, Richards AF (2002) Study of the green cotton fibres. *Acta Chim Slov* 49:815-833.
- Englund ET, Klammer M, Venas TM (2010) Acquisition of sorption isotherms for modified woods by the use of dynamic vapour sorption instrumentation. Principles and Practice. In: International Research Group on Wood Protection. vol. IRG/WP 10-40518, The International Research Group on Wood Protection, IRG 41 Annual Meeting, Biarritz, France.
- Englund ET, Klammer M, Venas TM (2011) Adsorption boundary curve influenced by step interval of relative humidity investigated by dynamic vapour sorption equipment. In: Paper presented at 42nd Annual meeting of the International Research Group on Wood Protection, Queenstown, New Zealand.
- Englund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill CAS (2013) A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Sci Technol* 47:141-161. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0514-7>
- Esteban LG, Casasus AG, De Palacios P, Fernandez FG (2004) Saturated salt method determination of hysteresis of *Pinus sylvestris* L. wood for 35°C isotherms. *Mater Construcc* 54:51-64.
- Esteban LG, Fernandez FG, Casasus AG, De Palacios P, Gril J (2006) Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Ann For Sci* 63:309-317.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Casasus AG, Cano NN (2008a) Sorption and thermodynamic properties of old and new *Pinus sylvestris* wood. *Wood Fiber Sci* 40:111-121.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Casasus AG, Conde M, Baonza V (2008b) Sorption and thermodynamic properties of juvenile *Pinus sylvestris* L. wood after 103 years of submersion. *Holzforschung* 62:745-751.

- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Casasus AG, Navarro N (2008c) Thermodynamic characterisation of particleboard using sorption isotherms. *Wood Res-Slovakia* 53:45-56.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Martin JA, Genova M, Fernandez-Golfin JJ (2009) Sorption and thermodynamic properties of buried juvenile *Pinus sylvestris* L. wood aged 1170±40 BP. *Wood Sci Technol* 43:140-151.
- Esteban LG, De Palacios P, Fernandez FG, Garcia-Amorena I (2010) Effects of burial of *Quercus* spp. wood aged 5910±250 BP on sorption and thermodynamic properties. *Int Biodeter Biodegr* 64:371-377.
- Evans R, Newman RH, Roick UC (1995) Changes in cellulose crystallinity during kraft pulping. Comparison of infrared, x-ray diffraction and solid state NMR results. *Holzforschung* 49:498-504.
- Fernandes AN, Thomas LH, Altaner CM, Callow P, Forsyth VT, Apperley DC, Kennedy CJ, Jarvis MC (2011) Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. In: *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* 108:E1195-E1203.
- Fernandez FG, De Palacios P, Esteban LG, Garcia-Iruela A, Gonzalez-Adrados JR, Lopez Alvarez JV (2012) Sorption and thermodynamic properties of cork from the 35°C and 50°C isotherms. *Bois For Trop* 311:63-74.
- Fernandez FG, Esteban LG, de Palacios P, Simon C, Garcia-Iruela A, de la Fuente J (2014) Sorption and thermodynamic properties of *Terminalia superba* Engl. & Diels. and *Triplochiton scleroxylon* K. Schum. through the 15, 35 and 50°C sorption isotherms. *Eur J Wood Wood Prod* 72:99-106. <https://doi.org/10.1007/s00107-013-0752-x>
- Filpponen I, Argyropoulos DS (2008) Determination of cellulose reactivity by using phosphitylation and quantitative ³¹P NMR spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry* 47:8906-8910.
- Fredriksson M, Thybring EE (2018) Scanning or desorption isotherms? Characterising sorption hysteresis of wood. *Cellulose* 25:4477-4485. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1898-9>
- French AD, Santiago Cintrón M (2013) Cellulose polymorphy, crystallite size, and the segal crystallinity index. *Cellulose* 20:583-588. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>
- French AD (2014) Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 21:885-896. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
- French AD, Kim HJ (2018) Cotton fiber structure. In: Fang D (ed) *Cotton fiber, physics and biology*. Springer, New York, USA, pp 13–39.
- Garcia Fernandez F (2004) Histéresis higroscópica de la madera antigua de *Pinus sylvestris* L. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain, 263 pp.
- García-Iruela A, Esteban LG, García Fernández F, de Palacios P, Rodríguez-Navarro AB, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2019) Effect of vacuum/pressure cycles on cell wall composition and structure of poplar wood. *Cellulose* 26:8543-8556. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02692-7>.
- Garvey CJ, Parker IH, Simon GP (2005) On the interpretation of X-ray diffraction powder patterns in terms of the nanostructure of cellulose I fibres. *Macromol Chem Phys* 206(15): 1568-1575.
- Giachi G, Bettazzi F, Chimichi S, Staccioli G (2003) Chemical characterisation of degraded wood in ships discovered in a recent excavation of the Etruscan and Roman harbour of Pisa. *J Cult Herit* 4:75-83.

- Greenspan L (1977) Humidity fixed-points of binary saturated aqueous-solutions. *Journal Of Research of The National Bureau of Standards Section A-Physics And Chemistry*. 81(1):89-96.
- Guo J, Rennhofer H, Yin Y, Lichtenegger H (2016) The influence of thermo-hygro-mechanical treatment on the micro- and nanoscale architecture of wood cell walls using small- and wide-angle X-ray scattering. *Cellulose* 23:2325-2340. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0982-2>
- Guo J, Zhou H, Stevanic JS, Dong M, Yu M, Salmén L, Yin Y (2018) Effects of ageing on the cell Wall and its hygroscopicity of wood in ancient timber construction. *Wood Sci Technol* 52:131-147. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0956-z>
- He B, Preckwinkel U, Smith KL (2000) Fundamentals of two-dimensional X-ray diffraction (XRD2). *Advances in X-ray Analysis* 43:8.
- He J, Cui S, Wang SY (2008) Preparation and crystalline analysis of high-grade bamboo dissolving pulp for cellulose acetate. *J Appl Polym Sci* 107:1029-1038.
- Hill CAS, Jones D (1996) The dimensional stabilisation of Corsican pine sapwood by reaction with carboxylic acid anhydrides. The effect of chain length. *Holzforschung* 50:457-462.
- Hill CAS, Jones D (1999) Dimensional changes in Corsican pine sapwood due to chemical modification with linear chain anhydrides. *Holzforschung* 53:267-271.
- Hill CAS (2006) *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons, Ltd, England.
- Hill CAS, Norton A, Newman G (2009) The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J Appl Polym Sci* 112:1524-1537.
- Hill CAS, Norton AJ, Newman G (2010a) The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus. *Wood Sci Technol* 44:497-514.
- Hill CAS, Norton A, Newman G (2010b) The water vapor sorption behavior of flax fibers-analysis using the parallel exponential kinetics model and determination of the activation energies of sorption. *J Appl Polym Sci* 116:2166-2173.
- Hill CAS, Ramsay J, Keating B, Laine K, Rautkari L, Hughes M, Constant B (2012) The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. *J Mater Sci* 47:3191-3197.
- Hill CAS, Popescu CM, Rautkari L, Curling S, Ormondroyd G, Xie Y, Jalaludin Z (2014) The role of hydroxyl groups in determining the sorption properties of modified wood. In: *The 7th European Conference on Wood Modification*, Lisbon, Portugal.
- Hoffmeyer P, Englund ET, Thygesen LG (2011) Equilibrium moisture content (EMC) in Norway spruce during the first and second desorptions. *Holzforschung* 65:875-882.
- Hofstetter K, Hinterstoisser B, Salmen L (2006) Moisture uptake in native cellulose - the roles of different hydrogen bonds: a dynamic FT-IR study using Deuterium exchange. *Cellulose* 13:131-145.
- Holmgren A, Bertgstrom B, Gref R, Ericsson A (1999) Detection of pinosylvins in solid wood of Scots pine using fourier transform raman and infrared spectroscopy. *J Wood Chem Technol* 19:139-150.
- Hon DNS, Shiraishi N (2000) *Wood and cellulosic chemistry*. Second Edition, Revised and expanded, CRC Press, New York, NY, USA.

- Huang PH (1985) Electrical and thermodynamic characterization of water-vapor polymeric film system for humidity sensing. *Sensors and Actuators* 8(1):23-28.
- Hult LE, Iversen T, Sugiyama J (2003) Characterization of the supramolecular structure of cellulose in wood pulp fibres. *Cellulose* 10:103-110. <https://doi.org/10.1023/A:1024080700873>
- Huo D, Fang G, Yang Q, Han S, Deng Y, Shen K, Lin Y (2013) Enhancement of eucalypt chips' enzymolysis efficiency by a combination method of alkali impregnation and refining pretreatment. *Bioresource Technol* 150:73-78.
- Inazu T, Iwasaki K, Furuta T (2001) Desorption isotherms for Japanese noodle (udon). *Dry Technol* 19:1375-1384.
- Jahan MS, Mun SP (2005) Effect of tree age on the cellulose structure of Nalita wood (*Trema orientalis*). *Wood Sci Technol* 39:367-373.
- Jakob HF, Fengel D, Tschegg SE, Fratzl P (1995) The elementary cellulose fibril in *Picea abies*: Comparison of transmission electron microscopy, small-angle X-ray scattering, and wide-angle X-ray scattering results. *Macromolecules* 28:8782-8787.
- Jalaludin Z, Hill CAS, Samsi HW, Husain H, Xie Y (2010) Analysis of water vapour sorption of oleo-thermal modified wood of *Acacia mangium* and *Endospermum malaccense* by a parallel exponential kinetics model and according to the Hailwood-Horrobin model. *Holzforschung* 64:763-770.
- Jannot Y, Kanmogne A, Talla A, Monkam L (2006) Experimental determination and modelling of water desorption isotherms of tropical woods: Afzelia, Ebony, Iroko, Moabi and Obeche. *Holz Roh Werkst* 64:121-124. <https://doi.org/10.1007/s00107-005-0051-2>
- Jayme G, Knolle H (1964) Introduction into empirical X-ray determination of crystallinity of cellulose materials. *Das Papier* 18:249-255.
- Jones PD, Schimleck LR, Peter GF, Daniels RF, Clark A (2006) Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. *Wood Sci Technol* 40:709-720. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0085-6>
- Jowitt R, Wagstaffe PJ (1989) The certification of water content of microcrystalline cellulose (MCC) at 10 water activities. In: Commission of the European Communities. Community Bureau of Reference. BCR. CRM, EUR 12429, EN, Brussels, Belgium 302.
- Kadita S (1960) Studies on the water sorption of wood. *Wood Res-Slovakia* 23:1-61.
- Kataoka Y, Kondo T (1998) FT-IR microscopic analysis of changing cellulose crystalline structure during wood cell wall formation. *Macromolecules* 31:760-764.
- Kaya S, Kahyaoglu T (2007) Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. *J Food Eng* 78:413-421.
- Kim HJ, Liu Y, French AD, Lee CM, Kim SH (2018) Comparison and validation of Fourier transform infrared spectroscopic methods for monitoring secondary cell wall cellulose from cotton fibers. *Cellulose* 25:49-64. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1547-8>
- Kouhila M, Kechaou N, Otmani M, Fliyou M, Lahsasni S (2002) Experimental study of sorption isotherms and drying kinetics of Moroccan *Eucalyptus globulus*. *Dry Technol* 20:2027-2039.
- Lahsasni S, Kouhila M, Mahrouz M (2004) Adsorption-desorption isotherms and heat of sorption of prickly pear fruit (*Opuntia ficus indica*). *Energ Convers Manage* 45:249-261.
- Lee KY, Quero F, Blaker JJ, Hill CAS, Eichhorn SJ, Bismarck A (2011) Surface only modification of bacterial cellulose nanofibres with organic acids. *Cellulose* 18:595-605.

- Leppänen K, Andersson S, Torkkeli M, Knaapila M, Kotelnikova N, Serimaa R (2009) Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various wood species, cotton and flax studied by X-ray scattering. *Cellulose* 16:999-1015.
- Lequin S, Chassagne D, Karbowiak T, Gougeon R, Brachais L, Bellat JP (2010) Adsorption equilibria of water vapor on cork. *J Agr Food Chem* 58:3438-3445.
- Levoguer CL, Williams DR (1999) The characterisation of pharmaceutical materials by dynamic vapour sorption. *Dynamic Vapour Sorption, Application Note* 101:1-5.
- Ling Z, Wang T, Makarem M, Santiago-Cintrón M, Cheng HN, Kang X, Bacher M, Potthast A, Rosenau T, King H, Delhom CD, Nam S, Edwards JV, Kim SH, Xu F, French AD (2019) Effects of ball milling on the structure of cotton cellulose. *Cellulose* 26:305-328. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-02230-x>
- Lionetto F, Del Sole R, Cannoletta D, Vasapollo G, Maffezzoli A (2012) Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. *Materials* 5:1910-1922.
- Lutterotti L, Bortolotti M, Ischia G, Lonardelli I, Wenk H-R (2007) Rietveld texture analysis from diffraction images. *Z Kristallogr Suppl* 26:125-130.
- Marton R, Sacco JS, Rushton P, Sumiya K (1972) Dimensions and ultrastructure in growing fibers. *Tappi* 55:1499-1504.
- McMinn WAM, Magee TRA (2003) Thermodynamics properties of moisture sorption of potato. *J Food Eng* 60(2):157-165.
- Michell AJ, Higgins HG (2002) Wood Chemistry. Infrared Spectroscopy in Australian Forest Products Research, CSIRO Forestry and Forest Products, Victoria, Australia.
- Mihranyan A, Llagostera AP, Karmhag R, Stromme M, Ek R (2004) Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity. *Int J Pharm* 269:433-442.
- Moreira R, Chenlo F, Vazquez MJ, Camean P (2005) Sorption isotherms of turnip top leaves and stems in the temperature range from 298 to 328 K. *J Food Eng* 71:193-199.
- Morrison JL (1960) Deuterium-hydrogen exchange between water and macromolecules: accessibility of cellulose. *Nature* 185:160-161.
- Morton WE, Hearle JWS (1962) Physical Properties of Textile Fibers. Manchester and London, the Textile Institute and Butterworths 608 pp.
- Mulet A, Garcia-Pascual P, Sanjuan N, Garcia-Reverter J (2002) Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). *J Food Eng* 53:75-81.
- Murata K, Watanabe Y, Nakano T (2013) Effect of thermal treatment on fracture properties and adsorption properties of spruce wood. *Materials* 6:4186-4197.
- Neimsuwan T, Wang S, Taylor AM, Rials TG (2008) Statics and kinetics of water vapor sorption of small Loblolly pine samples. *Wood Sci Technol* 42:493-506.
- Nishiyama Y, Langan P, Chanzy H (2002) Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose Ib from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. *J Am Chem Soc* 124:9074-9082.
- Nuopponen M, Vuorinen T, Jamsa S, Viitaniemi P (2003) The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. *Wood Sci Technol* 37:109-115.
- O'Sullivan AC (1997) Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose* 4:173-207.
- Olek W, Majka J, Czajkowski L (2012) Sorption isotherms of thermally modified wood. *Holzforschung* 67:183-191.

- Olek W, Bonarski JT (2014) Effects of thermal modification on wood ultrastructure analyzed with crystallographic texture. *Holzforschung* 68:721-726. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0165>
- Olsson AM, Salmen L (2004) The association of water to cellulose and hemicellulose in paper examined by FTIR. *Carbohydr Res* 339:813-818.
- Ouertani S, Azzouz S, Hassini L, Koubaa A, Belghith A (2014) Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of Jack pine and palm wood: Comparative study. *Ind Crop Prod* 56:200-210.
- Pandey KK, Pitman AJ (2003) FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int Biodeter Biodegr* 52:151-160.
- Park S, Johnson DK, Ishizawa CI, Parilla PA, Davis MF (2009) Measuring the crystallinity index of cellulose by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Cellulose* 16(4):641-647. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9321-1>
- Park S, Baker JO, Himmel ME, Parilla PA, Johnson DK (2010) Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnol Biofuels* 3:1-10. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-3-10>
- Passialis CN (1997) Physico-chemical characteristics of waterlogged archaeological wood. *Holzforschung* 51:111-113.
- Peng G, Chen X, Wu W, Jiang X (2007) Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering* 80:562-567.
- Peralta PN, Bangi AP, Lee AWC (1997) Thermodynamics of moisture sorption by the giant-timber bamboo. *Holzforschung* 51(2):177-182.
- Phuong LX, Takayama M, Shida S, Matsumoto Y, Aoyagi T (2007) Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and H-2 NMR spectroscopy. *Holzforschung* 61:488-491.
- Ponni R, Rautkari L, Hill CAS, Vuorinen T (2014) Accessibility of hydroxyl groups in birch kraft pulps quantified by deuterium exchange in D₂O vapor. *Cellulose* 21:1217-1226.
- Popescu CM, Hill CAS (2013) The water vapour adsorption-desorption behaviour of naturally aged *Tilia cordata* Mill. wood. *Polym Degrad Stabil* 98:1804-1813.
- Popescu CM, Hill CAS, Curling S, Ormondroyd G, Xie YJ (2014) The water vapour sorption behaviour of acetylated birch wood: how acetylation affects the sorption isotherm and accessible hydroxyl content. *J Mater Sci* 49:2362-2371.
- Rambo MKD, Ferreira MMC (2015) Determination of Cellulose Crystallinity of Banana Residues Using Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. *J Braz Chem Soc* 26 (7):1491-1499. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150118>.
- Rautkari L, Hill CAS, Curling S, Jalaludin Z, Ormondroyd G (2013) What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? *J Mater Sci* 48:6352-6356.
- Resio AC, Aguerre RJ, Suarez C (1999) Analysis of the sorptional characteristics of amaranth starch. *J Food Eng* 42:51-57.
- Rietveld H (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr* 2:65-71.
- Robinson RA, Stokes RH (1959) *Electrolyte solutions*. Academic Press, New York, USA.
- Rodriguez-Navarro AB (2006) XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction. *J Appl Crystallogr* 39:905-909.

- Rowell RM (1980) Distribution of reacted chemicals in southern pine modified with methyl isocyanate. *Wood Science* 13:102-110.
- Ruckold S, Isengard HD, Hanss J, Grobecker KH (2003) The energy of interaction between water and surfaces of biological reference materials. *Food Chem* 82:51-59.
- Rudolf PR, Landes BG (1994) Two-dimensional X-ray Diffraction and Scattering of Microcrystalline and Polymeric Materials. *Spectroscopy* 9(6):22-33.
- Ruland W (1961) X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering. *Acta Crystallogr* 14:1180-1185.
- Sears FW, Zemanski MW, Young HD (1986) *Física Universitaria. Sexta Edición*. Editorial Fondo Educativo Interamericano. ISBN 968-858-077-51110.
- Segal L, Creely JJ, Martin AE, Conrad CM (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer. *Text Res J* 29:786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Sepall O, Mason SG (1961a) Hydrogen exchange between cellulose and water: 1. Measurement of accessibility. *Can J Chem* 39:1934-1943.
- Sepall O, Mason SG (1961b) Hydrogen exchange between cellulose and water: 2. Interconversion of accessible and inaccessible regions. *Can J Chem* 39:1944-1955.
- Siau JF (1995) Wood: influence of moisture on physical properties. Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.
- Simón C (2015) Determinación de la higroscopicidad y comportamiento termodinámico de la madera juvenil y madura a través de sus isotermas de sorción. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, Spain, 295 pp.
- Simón C, García Fernández F, García Esteban L, de Palacios P, Hosseinpourpia R, Mai C (2017) Comparison of the saturated salt and dynamic vapor sorption methods in obtaining the sorption properties of *Pinus pinea* L. *Eur J Wood Wood Prod* 75(6):919-926. <https://doi.org/10.1007/s00107-016-1155-6>
- Simpson W (1980) Sorption theories applied to wood. *Wood Fiber Sci* 12:183-195.
- Singh PC, Singh RK (1996) Application of GAB model for water sorption isotherms of food products. *J Food Process Pres* 20:203-220.
- Skaar C (1972) Water in wood. State University College of Forestry at Syracuse University, Syracuse University Press, NY, USA.
- Skaar C (1988) Wood-water relations. Springer Series in Wood Science, Springer-Verlag, Syracuse, NY, USA.
- Sluiter A, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D (2005) Determination of extractives in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL) Laboratory Analytical Procedure (LAP) <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42619.pdf> Accessed 13th March 2015
- Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, Crocker S (2011) Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL) Laboratory Analytical Procedure (LAP) <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/42618.pdf> Accessed 13th March 2015
- Smith KL, Ortega RB (1993) Use of a Two-dimensional, Position Sensitive Detector for Collecting Pole Figures. *Advances in X-ray Analysis* 36:641-647, Plenum.
- Song KL, Yin YF, Salmen L, Xiao FM, Jiang XM (2014) Changes in the properties of wood cell walls during the transformation from sapwood to heartwood. *J Mater Sci* 49:1734-1742.

- Spiess WEL, Wolf WF (1983) The results of the COST 90 project on water activity. In: Jowitt R, Escher F, Hallström B, Meffert HF, Spiess WEL, Vos G (eds). *Physical Properties of Foods*. Applied Science, London, pp 65-91.
- Stokes RH, Robinson RA (1949) Standard solutions for humidity control at 25°C. *Industrial and Engineering Chemistry* 41:2013. <https://doi.org/10.1021/ie50477a041>
- Suchy M, Virtanen J, Kontturi E, Vuorinen T (2010a) Impact of drying on wood ultrastructure observed by deuterium exchange and photoacoustic FT-IR spectroscopy. *Biomacromolecules* 11:515-520.
- Suchy M, Kontturi E, Vuorinen T (2010b) Impact of drying on wood ultrastructure: similarities in cell wall alteration between native wood and isolated wood based fibers. *Biomacromolecules* 11:2161-2168.
- Sulyanov SN, Popov AN, Kheiker DM (1994) Using a Two-dimensional Detector for X-ray Powder Diffractometry. *J Appl Cryst* 27:934-942.
- Sumi Y, Hale RD, Meyer JA, Leopold B, Ranby BG (1964) Accessibility of wood and wood carbohydrates measured with tritiated water. *Tappi* 47:621-624.
- Talla A (2014) Predicting sorption isotherms and net isosteric heats of sorption of maize grains at different temperatures. *Int J Food Eng* 10:393-401.
- TAPPI T211 om-02 (2002) Ash in wood, paper and paperboard: Combustion at 525 °C. TAPPI Press, Atlanta, GA.
- Teeäär R, Serimaa R, Paakkari T (1987) Crystallinity of cellulose, as determined by CP/MAS NMR and XRD methods. *Polym Bull* 17:231-237. <https://doi.org/10.1007/BF00285355>
- Telkki VV, Yliniemi M, Jokisaari J (2013) Moisture in softwoods: fiber saturation point, hydroxyl site content, and the amount of micropores as determined from NMR relaxation time distributions. *Holzforschung* 67:291-300.
- Themelin A, Rebollo J, Thibaut A (1997) Method for defining the behaviour of lignocellulosic produces at sorption: application to tropical wood species. In: *Proceedings of International Conference of COST Action E8: Mechanical Performance of Wood and Wood Products*, Copenhagen, Denmark: 17-32.
- Thybring EE, Thygesen LG, Burgert I (2017) Hydroxyl accessibility in wood cell walls as affected by drying and re-wetting procedures. *Cellulose* 24:2375-2384. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1278-x>
- Thygesen A, Oddershede J, Lilholt H, Thomsen AB, Stahl K (2005) On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres. *Cellulose* 12:563-576.
- Thygesen LG, Englund ET, Hoffmeyer P (2010) Water sorption in wood and modified wood at high values of relative humidity. Part I: Results for untreated, acetylated, and furfurylated Norway spruce. *Holzforschung* 64:315-323.
- Toba K, Yamamoto H, Yoshida M (2013) Crystallization of cellulose microfibrils in wood cell wall by repeated dry-and-wet treatment, using X-ray diffraction technique. *Cellulose* 20:633-643.
- Toby BH (2006) R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr* 21:67-70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
- Tsuchikawa S, Siesler HW (2003a) Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I: Softwood. *Applied Spectroscopy* 57:667-674.

- Tsuchikawa S, Siesler HW (2003b) Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part II: Hardwood. *Applied Spectroscopy* 57:675-681.
- UNE-EN ISO 12571:2000 (2000) Prestaciones higrotérmicas de los productos y materiales para edificios. Determinación de las propiedades de sorción higroscópica.
- Vaaler D, Eriksen Ø, Moe ST (2002) The relation between carbohydrate composition and softwood kraft pulp yield. In: *Proceeding 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Abo, Finland.
- Viollaz PE, Rovedo CO (1999) Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *J Food Eng* 40:287-292. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00066-7](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00066-7)
- Volkova N, Ibrahim V, Hatti-Kaul R, Wadso L (2012) Water sorption isotherms of kraft lignin and its composites. *Carbohydr Polym* 87:1817-1821.
- Wexler A, Wildhack WA (1965) Humidity and moisture: measurement and control in science and industry. Volume 3, Fundamentals and standards, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Jalaludin Z, Militz H, Mai C (2010) Water vapor sorption kinetics of wood modified with glutaraldehyde. *J Appl Polym Sci* 117:1674-1682.
- Xie Y, Hill CAS, Xiao Z, Mai C, Militz H (2011a) Dynamic water vapour sorption properties of wood treated with glutaraldehyde. *Wood Sci Technol* 45:49-61.
- Xie Y, Jalaludin Z, Curling SF, Anandjiwala RD, Norton AJ, Newman G (2011b) The dynamic water vapour sorption behaviour of natural fibres and kinetic analysis using the parallel exponential kinetics model. *J Mater Sci* 46:479-489.
- Yang T, Ma E (2016) Moisture Sorption and Thermodynamic Properties of Wood under Dynamic Condition. *Int J Polym Sci*, vol. 2016, Article ID 2454610, 8 pages. <https://doi.org/10.1155/2016/2454610>
- Yildiz S, Gumuskaya E (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Build Environ* 42:62-67.
- Young RA (1995) Introduction to the Rietveld method. In: Young RA (ed) *The Rietveld method*. Oxford University Press, Oxford.
- Zaihan J, Hill CAS, Curling S, Hashim WS, Hamdan H (2009) Moisture adsorption isotherms of *Acacia mangium* and *Endospermum malaccense* using dynamic vapour sorption. *J Trop For Sci* 21:277-285.
- Zaihan J, Hill CAS, Curling S, Hashim WS, Hamdan H (2010) The kinetics of water vapour sorption: Analysis using parallel exponential kinetics model on six Malaysian hardwoods. *J Trop For Sci* 22:107-117.
- Zaihan J, Hill CAS, Hashim WS, Dahlan JM, Sun DY (2011) Analysis of the water vapour sorption isotherms of oil palm trunk and rubberwood. *J Trop For Sci* 23:97-105.
- Zelinka SL, Glass SV, Engelund ET (2018) Myth versus reality: Do parabolic sorption isotherm models reflect actual wood-water thermodynamics? *Wood Sci Technol* 52:1701-1706. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1035-9>
- Zhan XC, Wang YL, Cao L, Li LL, Li CR (2010) Determining critical relative humidity by measuring air humidity in equilibrium directly. *Eur J Pharm Sci* 41:383-387.

4. Resultados y discusión

4.1. Madera en contacto con sal

La observación microscópica de la muestra ha puesto de manifiesto una cierta degradación de las células de los radios leñosos en los anillos del perímetro de la viga, probablemente debido al ataque de un hongo de pudrición que pudo interrumpir su desarrollo por el llenado del almacén con sal. El poder osmótico de la sal no sólo es capaz de deshidratar a numerosos organismos, sino que pudo producir en la madera un medio con una cantidad de agua insuficiente que haya impedido el desarrollo de hongos y bacterias tras el llenado del almacén con sal. Tanto hongos como bacterias necesitan humedades elevadas para su proliferación (Hill 2006).

En todos los casos las isoterma se han ajustado a un sigmoide de tipo II, característico de materiales celulósicos (Avramidis 1997; Zahian et al. 2011; Englund et al. 2013). El ajuste al modelo GAB se ha considerado válido ya que todas las isoterma muestran valores de R superiores a 0,990 y valores de RMSE inferiores al 4% para todos los casos. Los EMC obtenidos están incluidos en la Tabla 4.1.

	Madera recién cortada				Madera en contacto con sal (NaCl)			
	15°C		35°C		15°C		35°C	
a_w	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d
0,1	2,73	3,97	2,44	3,34	2,03*	4,83	1,86*	3,56
0,2	4,03	6,47	4,08	5,33	3,83*	7,06	3,46*	5,58
0,3	5,53	8,5	5,14	7,09	5,35*	9,15	4,92*	7,33
0,4	6,79	9,95	6,33	8,86	7,00	11,53	6,36	9,71
0,5	8,04	11,89	7,67	10,72	8,86	14,57	8,19	12,29
0,6	9,96	13,48	9,37	12,13	11,60	18,62	10,79	16,21
0,7	12,04	15,74	11,41	13,77	16,47	26,82	15,43	22,61
0,8	15,54	18,08	14,18	16,27	25,10	33,23	23,57	31,97
0,9	20,68	21,42	19,82	20,02	45,67	56,13	45,45	55,47

Tabla 4.1.- Humedad de equilibrio (%) en sorción (EMC_s) y desorción (EMC_d) de madera recién cortada y madera en contacto con sal para las isoterma de 15 y 35°C. * Valores menores de EMC en madera en contacto con sal respecto de madera recién cortada.

Que las isoterma de la madera en contacto con sal se encuentren por encima de las de madera recién cortada era lo esperado debido al carácter higroscópico de la sal (Fig. 4.1), coincidiendo los resultados obtenidos con los aportados por otros estudios mediante impregnación artificial de NaCl, por ejemplo, en *Picea abies* (Lesar et al. 2009) y en *Populus alba* (Petr and Dejmal 2014). Además, en todas las isoterma construidas se produce un aumento significativo de los contenidos de EMC a partir de una actividad del agua en torno a 0,7. Este comportamiento obedece a que NaCl cristaliza por debajo de una actividad de 0,75, absorbiendo poca agua, mientras que por encima de ese valor, correspondiente al punto de saturación de la propia sal, el NaCl se une al agua y modifica los EMC (Kollmann 1959).

Figura 4.1.- Isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada y madera en contacto con sal.

No obstante, los valores de EMC en sorción en la madera en contacto con sal hasta valores del 30% de humedad relativa son menores que en madera recién cortada para las dos temperaturas estudiadas (*Tabla 4.1*). Este efecto podría explicarse por la menor disponibilidad de sitios -OH como consecuencia de la barrera mecánica producida por la sal en la pared celular. De hecho, *Lesar et al. (2009)* asumen que productos cristalinos como el cloruro sódico se unen mecánica y no químicamente a la madera, y por lo tanto las sustancias se depositan en forma de cristales más o menos

grandes en las paredes celulares y en el lumen. Esa barrera es tanto más efectiva cuanto menor es la humedad relativa del aire, ya que a humedades relativas bajas la sal se encuentra cristalizada en la pared celular. Esa penetración de la sal en la pared celular también fue puesta de manifiesto por *Petr and Dejmal (2014)* quienes determinaron aumentos de densidad de hasta un 17% para concentraciones de sal de 16g/100ml de H₂O. En desorción los contenidos de humedad en todo el rango de la isothermas, por el contrario, sí son superiores en la madera en contacto con la sal frente a la madera recién cortada, probablemente como consecuencia del propio proceso de histéresis.

		Isoterma 15°C		Isoterma 35°C	
		Madera recién cortada	Madera en contacto con sal	Madera recién cortada	Madera en contacto con sal
Sorción	X _m	5,55 ^a ±0,09	5,66 ^a ±0,08	5,29 ^a ±0,08	5,15 ^a ±0,07
	K	0,83±0,13	0,978±0,09	0,82±0,12	0,99±0,08
	C _g	8,69±0,02	4,68±0,03	8,55±0,02	4,55±0,03
	R	0,999	0,999	0,999	0,999
	RMSE(%)	0,17	0,13	0,05	0,13
	^(a) RH(%)	30,3	23,2	30,5	22,9
	^(a) EMC _s (%)	5,50	4,21	5,22	3,80
	^(a) EMC _f (%)	0,05	1,45	0,07	1,35
Desorción	X _m	10,07 ^a ±0,05	8,65 ^b ±0,13	8,93 ^a ±0,10	7,31 ^b ±0,09
	K	0,63±0,05	0,95±0,18	0,65±0,10	0,98±0,12
	C _g	8,90±0,01	8,84±0,02	7,59±0,02	6,78±0,02
	R	0,999	0,997	0,999	0,997
	RMSE(%)	0,01	0,28	0,13	0,30
	^(a) RH(%)	39,9	26,4	38,4	25,3
	^(a) EMC _d (%)	10,05	8,62	8,51	6,69
	^(a) EMC _f (%)	0,02	0,03	0,42	0,62

Tabla 4.2.- Resultados del ajuste GAB de madera recién cortada y madera en contacto con sal. X_m.- contenido de humedad de saturación de la monocapa (%); K.- constante; C_g.- constante de Guggenheim; R.- coeficiente de correlación; RMSE.- Error cuadrático medio; RH.- humedad relativa; EMC_s.- contenido de humedad de equilibrio en sorción; EMC_d.- contenido de humedad de equilibrio en desorción; EMC_f.- agua captada por sorción en la monocapa después del punto de inflexión. ^(a) Punto de inflexión de la isoterma. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.2.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada y madera en contacto con sal.

Los valores del mínimo de la derivada de los EMC en relación a la actividad del agua, corresponden a los puntos donde la sorción por multicapa comienza a predominar sobre la sorción por monocapa (Fig. 4.2). Los contenidos de humedad de saturación de la monocapa (X_m) no presentan diferencias significativas entre ambos tipos de maderas (Tabla 4.2), no obstante, en la madera en contacto con sal las humedades relativas a partir de las cuales la multicapa predomina sobre la monocapa son significativamente

menores. Esto pone de manifiesto la menor disponibilidad de grupos $-OH$ en el proceso de sorción de agua para la madera en contacto con sal, más patente en desorción que en sorción, fruto de esa barrera mecánica de la sal en la pared celular. En otros estudios relativos a otras especies enterradas, sumergidas, o sepultadas por cenizas volcánicas (Esteban *et al.* 2006, 2008a, 2009, 2010; Fernández *et al.* 2014; Simón *et al.* 2017) los valores de humedad relativa a partir de los cuales la multicapa predomina sobre la monocapa, se mantenían en torno al 30-40%, a pesar de las modificaciones químicas de la pared celular. Mientras que la madera recién cortada se encuentra en este rango de humedad relativa, la sal en contacto con la madera modifica sustancialmente ese punto de inflexión, saturándose la monocapa a humedades relativas más bajas. Además, la presencia de la sal en la madera provoca unas pendientes mucho más elevadas que hacen que la madera en contacto con sal sea más inestable higroscópicamente (Fig. 4.2).

Figura 4.3.- Área de histéresis de madera recién cortada y madera en contacto con sal para 15° y 35°C.

Figura 4.4.- Coeficientes de histéresis de madera recién cortada y madera en contacto con sal para 15° y 35°C.

Como era de esperar las áreas de histéresis en madera en contacto con sal son mayores que en la madera recién cortada, fruto de la participación de la sal a partir del 0,75 de a_w , punto a partir del cual el NaCl se une al agua y modifica los EMC (Fig. 4.3).

En cuanto a los coeficientes de histéresis, en lugar de seguir una tendencia de parábola hacia abajo con coeficientes mayores en torno al 0,60-0,70 de a_w , la curva de coeficientes de histéresis se dispara con una tendencia ascendente fruto de la participación de la sal por el mismo motivo que en las áreas de histéresis (Fig. 4.4).

La composición química de la madera recién cortada y la madera en contacto con sal mostró diferencias significativas (*Tabla 4.3; Fig. 4.5*). Se encontró mayor contenido de cenizas para la madera cubierta de sal (8,4%) que la madera nueva (0,2%), lo que indica una mayor cantidad de material inorgánico (principalmente sales). Tanto el contenido de la celulosa como de las hemicelulosas es mayor en madera recién cortada que en madera en contacto con sal. Este hecho era esperable, ya que el contenido de azúcares decrece considerablemente en maderas viejas (*Iiyama et al. 1988*). Esto puede ser debido al ataque de hongos y bacterias que causan primero la degradación de las hemicelulosas (*Blanchette 2000; Singh 2012*).

En cuanto al contenido de lignina, como era de esperar, la madera recién cortada presenta mayores valores que la madera en contacto con sal, ya que con el paso del tiempo la lignina se modifica químicamente y su estructura difiere cada vez más de su estado original (*Fengel, 1991*). Además, la acción de determinados microorganismos puede producir un proceso de deslignificación (*Ferraz et al. 2008; Mendonça et al. 2008*).

Al igual que en otros estudios (*Simón et al. 2017*) los cambios más significativos se han producido en el contenido de extractivos, siendo más altos en la madera en contacto con sal (10,2%) frente a la madera recién cortada (4,1%), y es que de manera general se puede afirmar que el envejecimiento de la madera da lugar a mayores contenidos de extractivos (*Fengel 1991*).

	Madera recién cortada		Madera en contacto con NaCl	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Glucosa	43,57 ^a	0,42	39,93 ^b	0,01
Xilosa	9,98 ^a	0,04	7,99 ^b	0,17
Galactosa	0,00 ^a	0,00	0,00 ^a	0,00
Arabinosa	1,68 ^a	0,01	1,31 ^b	0,05
Manosa	11,43 ^a	0,13	10,88 ^b	0,12
Total azúcar	66,66 ^a	0,58	60,10 ^b	0,1
Celulosa	39,76 ^a	0,38	36,30 ^b	0,05
Hemicelulosa	26,9 ^a	0,20	23,80 ^b	0,06
Hexosas	15,24 ^a	0,17	14,50 ^b	0,16
Pentosas	11,67 ^a	0,03	9,30 ^b	0,22
Lignina soluble	0,62 ^a	0,00	0,67 ^b	0,04
Lignina klasson	24,98 ^a	0,16	21,63 ^b	0,22
Lignina	25,6 ^a	0,16	22,3 ^b	0,19
Extractivos	4,1 ^a	0,00	10,2 ^b	0,00
Contenido de cenizas	0,2 ^a	0,00	8,4 ^b	0,00

Tabla 4.3.- Composición química de madera recién cortada y madera en contacto con sal expresada en %. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.5.- Composición química de madera recién cortada y madera en contacto con sal expresada en %.

Figura 4.6.- Patrones de difracción de rayos X de **A)** madera recién cortada y **B)** madera en contacto con sal. Se ajusta a los datos de los diferentes picos gaussianos cristalinos y amorfos supuestos.

Los índices de cristalinidad (CrI%) mostraron diferencias significativas entre los dos tipos de madera (*Tabla 4.4, Fig. 4.6*) y fueron menores en la madera en contacto con sal, coincidiendo con estudios similares sobre madera arqueológica (*Esteban et al. 2008b, 2009; Guo et al. 2018*). Este resultado podría indicar una mayor proporción de centros activos y una mayor EMC en madera en contacto con sal. Sin embargo, éste no es el caso. Con una humedad relativa de alrededor del 30%, donde la multicapa comienza a prevalecer sobre la monocapa, la madera en contacto con sal tiene una menor EMC, probablemente debido al bloqueo mecánico de la sal en una parte de los sitios activos en el primer intervalo de isoterma, es decir, a pesar del mayor número de centros activos en la madera antigua, la sal ha podido impedir el acceso del agua a dichos sitios activos.

	CrI%		D ₂₀₀	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Madera recién cortada	49,67 ^a	5,13	26,85 ^a	0,62
Madera en contacto con sal	20,33 ^b	1,53	33,90 ^b	1,92

Tabla 4.4.- Índices de cristalinidad CrI% y dimensión promedio (D₂₀₀) del cristal de celulosa de madera recién cortada y cubierta de sal. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

El tamaño del cristalito (D_{200}) es mayor en la madera en contacto con la sal que en la madera recién cortada. *Guo et al. (2018)* atribuyeron este mayor tamaño en madera antigua a la degradación de los componentes amorfos de la pared celular circundante y la consiguiente reorganización de las moléculas de celulosa.

	Número teórico de grupos -OH (mmol g ⁻¹)	σ	Número estimado de grupos -OH accesibles (Índice de cristalinidad de la celulosa considerado) (mmol g ⁻¹)	σ
Madera recién cortada	13,37 ^a	0,1	9,72 ^b	0,06
Madera en contacto con sal	12,06 ^c	0,02	10,69 ^d	0,02

Tabla 4.5.- Concentración estimada de grupos -OH en madera recién cortada y madera en contacto con sal. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

El número de grupos -OH teóricos y el número estimado de grupos -OH accesibles en los dos tipos de madera también mostraron diferencias significativas (*Tabla 4.5*). La madera en contacto con sal tiene un índice de cristalinidad más bajo y por lo tanto un mayor contenido de grupos -OH accesibles que la madera recién cortada. Este resultado podría explicar el comportamiento higroscópico de cada tipo de madera, particularmente para el intervalo de isotermas en el que la monocapa prevalece sobre la multicapa. Sin embargo, puntos de inflexión tan bajos donde la multicapa prevalece sobre la monocapa en la madera cubierta de sal (23,3, 26,4, 22,9 y 25,3) (*Tabla 4.2*) en comparación con los resultados de otros estudios sobre madera vieja, enterrada o sumergida (*Esteban et al. 2006, 2008a, 2008b, 2009, 2010; Fernández et al. 2014*) indican que la baja EMC en la sorción en la madera cubierta de sal al 30% de humedad relativa puede deberse a la barrera mecánica creada por la sal.

Los espectros de FTIR ponen de manifiesto que ambas maderas tienen los mismos picos característicos (*Tabla 4.6, Fig. 4.7*). No obstante, la baja intensidad relativa del grupo C=O (pico 1730-1750) en la madera en contacto con sal significa que el contenido relativo de ácido glucurónico del xilano se redujo en comparación con el de la madera recién cortada (*Navi and Sandberg, 2011*). Además, el bajo contenido de grupos hidroxilo en el pico característico alrededor de 3350 cm⁻¹ para la madera en contacto con sal está relacionado con la pérdida de celulosa y hemicelulosas, siendo estas últimas las primeras que se degradan.

Figura 4.7. Espectros de infrarrojos de madera recién cortada y madera en contacto con sal.

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Madera recién cortada		Madera en contacto con sal	
		x	σ	x	σ
Hidroxilo (-OH)	3400-3500	3345,89 ^a	0,76	3319,91 ^b	0,48
C-H enlace	2890-2930	2923,32 ^a	0,90	2922,11 ^b	1,04
Carbonilo (C=O) ¹	1730-1750	1731,52 ^a	0,62	1722,60 ^b	0,76
Lignina ²	1510	1508,30 ^a	0,34	1509,27 ^b	0,34
Lignina	1596	1605,45 ^a	1,60	1605,93 ^a	0,76
CH ₃ , CH ₂ ³	1370	1370,42 ^a	0,62	1371,86 ^b	0,62
Carboxilo (C-O)	1200	1263,87 ^a	0,62	1264,35 ^a	0,90

Tabla 4.6.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus bandas de absorción (*Barker and Owen 1999; Chang and Chang 2002; Mitchell and Higgins 2002*)

¹ Vibración de los grupos acetilo y carboxilo del anillo de xilano.

² Vibraciones del anillo de benceno en la lignina.

³ Deformación tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

	PSF(%)	Sorción			PSF(%)	Desorción		
		Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)		Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)
		Max	min	Max		min		
Madera recién cortada	31,10	3,38	0,58	0,47	25,35	9,65	1,15	1,38
Madera en contacto con sal	459,82	4,14	0,11	0,52	298,23	15,42	0,49	2,08

Tabla 4.7.- Parámetros termodinámicos de madera recién cortada y en contacto con sal. PSF.- Punto de saturación de las fibras.

El estudio de los parámetros termodinámicos (*Tabla 4.7*) pone de manifiesto que el calor neto isostérico de sorción es mayor en desorción que en sorción para ambos tipos de maderas (*Fig. 4.8*). Este comportamiento tiene lugar porque el proceso de desorción requiere mayor energía que el proceso de sorción (*Siau 1995; Avramidis 1997*). Resultados similares han sido obtenidos en otros estudios sobre maderas viejas de diferentes especies en situaciones de envejecimiento distintas (*Esteban et al. 2008a, b, 2009, 2010; Fernández et al. 2014; Simón et al. 2017*). A medida que aumenta EMC el calor neto isotérico decrece, siendo más pronunciado en desorción que en sorción. Este comportamiento ha sido observado en otros estudios, tanto en coníferas como en frondosas (*Weichert 1963; Avramidis and Dubois, 1992; Peralta et al. 1997; Hill et al. 2010*) como consecuencia de la fuerte interacción entre los sitios activos y las moléculas de agua para contenidos de EMC bajos (*Telis et al. 2000*), debido a la existencia de un número elevado de grupos polares en la superficie del material que es ocupado por las moléculas de agua formando la monocapa (*McMinn and Magee 2003*). Una vez que los sitios activos han sido ocupados, las moléculas de agua que se unen a los sitios menos activos dan como resultado menores calores de sorción (*Li et al. 2011*). Si además la sal se encarga de aumentar considerablemente los EMC, especialmente a partir del 70%, esto supone que la madera en contacto con sal tenga un mayor balance energético en el proceso de sorción.

Como era de esperar en ambos tipos de maderas el calor total de mojado es mayor en desorción que en sorción, debido a que en el proceso de desorción se ve involucrada mayor cantidad de energía. Tanto en sorción como en desorción, el calor involucrado es mayor en la madera en contacto con la sal que en la madera recién cortada, probablemente fruto de la elevada higroscopicidad de la sal.

Los valores del punto de saturación de la fibra (PSF) son extraordinariamente altos en la madera en contacto con sal, tanto en sorción como en desorción, como consecuencia del carácter higroscópico de la sal, especialmente a partir del punto de saturación de la sal para actividades del agua del 0,75 (*Tabla 4.7*).

Figura 4.8.- Comparación del calor isostérico neto de sorción de madera recién cortada y madera en contacto con sal.

4.2. Madera arqueológica sepultada durante 400 años

Las isothermas obtenidas tanto en madera de referencia (juvenil y madura) como en la madera arqueológica se ajustan a un sigmoide tipo II, característico de materiales celulósicos (Avramidis 1997). El ajuste al modelo GAB ha sido considerado válido porque todas las isothermas tienen $R > 0,990$ and $RMSE < 4\%$. Las isothermas de madera juvenil (Fig. 4.9) se sitúan por debajo de las isothermas de madera madura, hecho ya puesto de manifiesto por Esteban et al. (2015) en madera de *Abies pinsapo*, y ambas a la vez por debajo de las isothermas de madera arqueológica, tanto en sorción como en desorción, en 15 y 35°C. Los EMC obtenidos están incluidos en la Tabla 4.8.

	Madera de referencia								Madera arqueológica			
	Madera juvenil				Madera madura							
	15°C		35°C		15°C		35°C		15°C		35°C	
a_w	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d	EMC _s	EMC _d
0,15	2,78	3,82	2,51	3,14	3,09	4,16	2,69	3,45	3,52	4,98	3,03	4,00
0,30	4,52	6,32	4,44	5,57	5,03	7,15	4,95	6,13	5,72	8,02	5,33	7,01
0,45	6,49	9,12	6,38	7,77	7,24	10,14	7,03	8,60	8,07	11,34	7,67	9,48
0,60	10,08	11,96	8,45	10,14	11,75	13,30	9,57	11,27	12,39	14,36	10,13	12,19
0,75	12,29	15,46	11,98	13,03	14,04	17,19	13,19	14,50	14,64	18,19	13,26	15,63
0,90	17,95	20,34	17,23	17,92	20,17	23,12	19,26	20,00	20,70	24,08	19,31	21,34
0,95	23,03	23,03	20,43	20,43	25,30	25,30	22,97	22,97	27,07	27,07	23,69	23,69

Tabla 4.8.- Contenido de humedad de equilibrio (%) en sorción (EMC_s) y desorción (EMC_d) de madera de referencia juvenil y madura y madera arqueológica para isothermas de 15° y 35°C.

En cuanto a los valores de X_m correspondientes al punto de la isoterma donde la fisisorción o multicapa comienza a dominar sobre la quimisorción o monocapa, hay diferencias significativas entre los tres tipos de maderas, salvo en la isoterma de 15°C en sorción entre madera madura y arqueológica (Tabla 4.9). Los valores mayores de X_m en sorción y en desorción, tanto en 15 como en 35°C en madera arqueológica, significa que la contribución de la monocapa es mayor, es decir, dicha madera presenta un mayor número de sitios activos disponibles. Este aumento de grupos -OH en madera enterrada concuerda con los obtenidos en madera de *Pinus sylvestris* puesta en obra durante 205 años bajo cubierta (Esteban et al. 2006), en madera de *Pinus sylvestris* sumergida durante 103 años (Esteban et al. 2008b), en madera juvenil de *Pinus sylvestris* enterrada (Esteban et al. 2009), en madera de *Quercus* spp. de 5910±250 BP (Esteban et al. 2010), en madera de chopo entre 690 y 790 BP (Guo et al. 2018).

Figura 4.9.- Isotermas de sorción-desorción a 15° y 35°C de la madera juvenil, madura y arqueológica.

Figura 4.10.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera recién cortada juvenil y madura y arqueológica.

Así mismo el punto de inflexión de las isotermas (*Tabla 4.9, Fig. 4.10*) donde la multicapa comienza a predominar sobre la monocapa tienden a ser ligeramente mayores en la madera arqueológica (36,4%), fruto de esa mayor disponibilidad de grupos -OH.

		Isoterma de 15°C			Isoterma de 35°C		
		Madera juvenil	Madera madura	Madera arqueológica	Madera juvenil	Madera madura	Madera arqueológica
Sorción	X _m	^a 5,89±0,29	^b 7,01±0,32	^b 7,37±0,29	^a 5,64±0,06	^b 6,48±0,06	^c 6,69±0,12
	K	0,79±0,32	0,77±0,30	0,77±0,29	0,78±0,07	0,77±0,06	0,76±0,13
	C _g	5,04±0,09	4,54±0,10	5,40±0,08	4,93±0,02	4,50±0,02	5,28±0,03
	R	0,996	0,996	0,993	0,998	0,999	0,998
	RMSE(%)	0,73	0,93	0,91	0,03	0,07	0,22
	RH(%)	29,60	29,2	31,0	29,8	29,1	31,0
	EMC _s (%)	4,66	5,17	6,07	4,39	4,74	5,45
	EMC _f (%)	1,23	1,84	1,30	1,25	1,74	1,24
Desorción	X _m	^a 8,51±0,07	^b 10,19±0,03	^c 10,40±0,07	^a 7,46±0,08	^b 8,25±0,07	^c 8,92±0,07
	K	0,71±0,06	0,67±0,02	0,68±0,06	0,69±0,07	0,70±0,07	0,69±0,07
	C _g	5,56±0,02	5,13±0,01	6,61±0,01	5,29±0,02	5,20±0,02	6,05±0,02
	R	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
	RMSE(%)	0,05	0,01	0,05	0,05	0,06	0,03
	RH(%)	33,9	35,0	36,4	34,0	33,6	35,5
	EMC _d (%)	7,12	8,17	9,43	6,08	6,64	7,79
	EMC _f (%)	1,39	2,02	0,97	1,38	1,61	1,13

Tabla 4.9.- Resultados del ajuste GAB de madera recién cortada juvenil y madura y madera arqueológica. X_m.- contenido de humedad de saturación de la monocapa (%); K.- constante; C_g.- constante de Guggenheim; R.- coeficiente de correlación; RMSE.- Error cuadrático medio; RH.- humedad relativa; EMC_s.- contenido de humedad de equilibrio en sorción; EMC_d.- contenido de humedad de equilibrio en desorción; EMC_f.- agua captada por sorción en la monocapa después del punto de inflexión. ^(a) Punto de inflexión de la isoterma. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

En cuanto a los coeficientes de histéresis el patrón de comportamiento es claro (Fig. 4.11). La madera arqueológica presenta mayores coeficientes de histéresis que la madera madura y esta a su vez que la madera juvenil. Es decir, las condiciones de envejecimiento han provocado una mayor diferencia entre los EMC de desorción y EMC de sorción y como consecuencia una mayor área del bucle de histéresis de la madera arqueológica (Fig. 4.12). Esto significa que la energía libre del proceso ha aumentado, o lo que es lo mismo, la madera arqueológica es menos estable higroscópicamente (Siau 1995). Estos resultados difieren de los obtenidos por Esteban et al. (2006), también sobre *Pinus sylvestris*, pero lo cierto es que las condiciones de exposición durante el envejecimiento de ambos tipos de madera fueron diferentes. La humedad durante el enterramiento o en la cripta, respecto del ambiente seco sobre la estructura del palacio de Aranjuez en el trabajo de Esteban et al. (2006) han podido dar lugar a una degradación selectiva por hongos y bacterias por un lado y hongos por otro. Por ejemplo, mientras que la pudrición blanca degrada todos los componentes de la pared celular (Blanchette 2000) y en algunas especies atacan preferentemente la lignina, los hongos de pudrición parda y de pudrición blanda atacan preferentemente a los carbohidratos y algo de lignina (Blanchette 2000). Por otro lado, las maderas ubicadas en medio acuáticos y enterradas en suelos saturados suelen ser atacadas por bacterias (Blanchette 1995; Bjordal et al. 1999). Esto supone que la respuesta higroscópica en maderas antiguas presenta

comportamientos distintos, fruto de sus condiciones de exposición y mecanismos de degradación selectiva de los componentes de la pared celular por diferentes tipos de agentes xilófagos.

Figura 4.11.- Coeficientes de histéresis para las isotermas de 15° y 35 °C obtenidos por diferencia entre EMC de desorción y EMC de sorción.

Figura 4.12.- Área de histéresis de madera de referencia (juvenil y madura) y madera arqueológica para 15° y 35°C.

En cuanto a los grupos funcionales la *Figura 4.13* muestra que, de manera general, la intensidad de los picos de absorbancia de la madera arqueológica es menor que la de la madera de referencia juvenil y madura. Esto significa que la cantidad de material que interacciona con el haz del infrarrojo es menor, fruto de la pérdida de densidad por la degradación de la muestra. FTIR revela la presencia de los grupos funcionales típicos de la madera, salvo el de la banda 1740 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace acetyl y carbonil en el anillo de xilano (*Esteban et al. 2006*) ausente en la madera arqueológica (*Tabla 4.10*), por la desacetilación y degradación de las hemicelulosas (*Yilgör et al. 2005; Esteban et al. 2008b*). Precisamente, las hemicelulosas son degradadas de manera selectiva por bacterias (*Gelbrich et al. 2008*), especialmente durante las primeras etapas en ambientes húmedos (*Kim, 1990*), aunque en situaciones de madera sumergida durante más de 1000 años la degradación afecta tanto a la celulosa como a las hemicelulosas, con mayor extensión a estas últimas (*Fengel 1991; Bardet et al. 2004*), probablemente debido a que la estructura cristalina de la celulosa la hace más resistente (*Yilgör et al. 2005*).

Por otro lado, como era previsible, aparecen los mismos grupos funcionales en madera juvenil y madura, ya puesto de manifiesto por *Esteban et al. (2015)* en *Abies pinsapo*.

Figura 4.13.- ATR-FTIR espectro de madera juvenil, madura y arqueológica.

Grupos funcionales	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Madera juvenil		Madera madura		Madera arqueológica	
		x	σ	x	σ	x	σ
Hidroxilo (-OH)	3400-3500	3349,75 ^a	0,76	3363,97 ^b	0,90	3350,95 ^c	0,62
C-H enlace	2890-2930	2888,36 ^a	1,60	2889,09 ^a	0,90	2938,26 ^c	1,18
Carbonilo (C=O) ¹	1730-1750	1721,88 ^a	1,46	1731,04 ^b	0,34	-	-
Lignina ²	1510	1507,34 ^a	0,34	1507,82 ^b	0,34	1508,06 ^b	0,48
Lignina	1596	1595,08 ^a	0,90	1602,80 ^b	1,74	1593,64 ^c	0,62
CH ₃ , CH ₂ ³	1370	1368,01 ^a	0,34	1370,18 ^b	0,76	1373,79 ^c	0,62
Carboxilo (C-O)	1200	1233,98 ^a	0,90	1263,87 ^b	0,62	1220,96 ^c	1,18

Tabla 4.10.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus bandas de absorción (Barker and Owen 1999; Chang and Chang 2002; Michell and Higgins 2002)

¹ Vibración de los grupos acetilo y carboxilo del anillo de xilano.

² Vibraciones del anillo de benceno en la lignina.

³ Deformación tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

En cuanto a la cristalinidad y organización estructural de la madera, los patrones de difracción de rayos X 2D (2D-XRD) de la madera juvenil y madura muestran una textura de fibra característica producida por cristales de celulosa I β preferentemente orientados con su eje c alineado paralelo a las fibras de la madera (Fig. 4.14, A, B). El patrón de la madera madura es muy similar al de la madera juvenil, aunque la primera tiene un grado ligeramente mayor de orientación preferencial (valores AS menores; Tabla 4.11). Por el contrario, la madera arqueológica difracta más débilmente y produce anillos con una intensidad casi homogénea, lo que indica que están formados por cristales de celulosa orientados al azar (Fig. 4.14, C). Sin embargo, hay un ligero arco superpuesto en los anillos, lo que indica que una pequeña fracción de cristales de celulosa permanece preferentemente orientada paralela a las fibras. La dispersión angular de los cristales de celulosa sigue siendo muy alta (hasta 74,6°) en comparación con lo que ocurre con la madera juvenil y madura (29,9-35,8°) (Tabla 4.11). Además, las exploraciones 2 θ

calculadas muestran diferencias considerables entre las tres muestras. La madera juvenil y madura tiene picos de difracción 004 y 200 bien definidos, mientras que la madera arqueológica muestra picos de difracción mucho más amplios (10,31) y más débiles, lo que indica que tiene un bajo grado de cristalinidad.

Figura 4.14.- Análisis por difracción de rayos X de muestras de madera. Patrones 2D-XRD de muestras de madera juvenil (A), madura (B) y arqueológica (C) medidas perpendicularmente al haz de rayos X. D. Escaneos 2θ calculados integrando radialmente la intensidad de los patrones 2D.

	FWHM ₂₀₀ (°)	FWHM ₀₀₄ (°)	AS ₂₀₀ (°)	Fracción orientada	Celulosa Iβ (%)	Tamaño del cristalito (Å)
Madera juvenil	4,18 ^a ±0,1	2,19 ^a ±0,1	35,8 ^a ±0,48	0,47 ^a ±0,05	17,5	15,7
Madera madura	3,96 ^a ±0,1	2,25 ^a ±0,2	29,9 ^a ±6,1	0,46 ^a ±0,08	14,6	14,2
Madera arqueológica	10,31 ^b ±0,4	-	74,6 ^b ±53	0,06 ^b ±0,01	9,6	7

Tabla 4.11.- Cristalinidad, orientación de cristales y % de celulosa Iβ determinada por difracción de rayos-X. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

El análisis de refinamiento de Rietveld de las exploraciones 2 θ muestra que el % de celulosa I β cambia entre los tres tipos de madera. Las maderas juvenil y madura tienen un porcentaje mayor de I β (17,5 y 14,6%, respectivamente), frente a la madera arqueológica (9,6%). Además, el tamaño de cristalito calculado es mucho menor en madera arqueológica (7 Å) en comparación con madera juvenil y madura (15,7 y 14,2 Å).

Además, hay una desorganización creciente de los cristalitos de celulosa restantes, que están orientados casi al azar (AS aumentado a 74,6°). Por lo tanto, los datos proporcionan una buena definición de los cambios en la cristalinidad y organización estructural de la madera juvenil y madura en comparación con la madera arqueológica, lo que indica que el proceso de degradación durante el entierro provocó una disminución significativa en el grado de cristalinidad de la celulosa (disminución del tamaño de los cristalitos y % de celulosa I β), y la celulosa también se volvió muy desorganizada (fracción muy poco orientada).

En cuanto a las propiedades termodinámicas, como era previsible, los calores isostéricos son mayores en desorción que en sorción (*Tabla 4.12*). Esto se debe a que la energía de enlace es mayor en desorción que en sorción. Esta circunstancia algunos autores (*Siau 1995*) la justifican por el menor número de enlaces disponibles en desorción fruto de la histéresis del proceso. La mayor disposición de grupos -OH en la madera arqueológica da lugar a calores isostéricos netos superiores a los de madera juvenil y madura, tanto en sorción como en desorción. Por otro lado, los calores isostéricos netos tan elevados para EMC bajos (*Fig. 4.15*) es fruto de la mayor disponibilidad de grupos polares libres. Por el contrario, valores bajos de calor isostérico neto en EMC altas significa que la energía de enlace disminuye considerablemente cuanto más nos acercamos al punto de saturación de las fibras.

Coincidiendo con los resultados de otros trabajos (*Esteban et al. 2015*), los valores máximos de calor isostérico neto son mayores en madera madura que juvenil, lo cual significa que la energía de enlace es mayor en madera madura que en juvenil. En cuanto que el calor total de mojado sea mayor en madera arqueológica que en madera de referencia (juvenil y madura), significa que en la madera arqueológica es donde más calor hay involucrado en el proceso de sorción.

	PSF(%)	Sorción		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)	PSF(%)	Desorción		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)
		Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)				Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)		
		Max	min			Max	min	
Madera juvenil	26,59	3,05	0,88	0,45	25,66	7,90	1,65	1,23
Madera madura	29,20	3,78	0,81	0,59	28,46	8,05	1,44	1,37
Madera arqueológica	30,02	5,27	1,15	0,85	29,95	9,43	1,76	1,64

Tabla 4.12.- Parámetros termodinámicos de madera juvenil, madura y arqueológica. **PSF.-** Punto de saturación de las fibras

Figura 4.15.- Comparación del calor isostérico neto de sorción y desorción de madera juvenil, madura y arqueológica.

4.3. Madera de chopo sometida a ciclos de vacío-presión

Los valores de EMC de la madera sin ciclos han sido significativamente superiores que la madera con ciclos (ver *Tabla 4.13*).

Los EMC de madera con ciclos presentan en todos los casos valores menores que en la madera sin ciclos, siendo tanto menores cuanto mayor es el número de ciclos realizado, siendo mas acusada la diferencia entre la madera sin ciclos y los primeros 20 ciclos que entre 60 y 80, apuntando a un amortiguamiento del descenso de los EMC a medida que aumenta el número de ciclos (*Tabla 4.13, Fig. 4.16*). Todas las isothermas son de tipo sigmoide II ($C_s > 2$) y sus ajustes mediante el modelo GAB se han considerados válidos en todos los casos ya que tienen *RMSE* inferiores al 4% y *R* superiores a 0,990 (*Avramidis 1997*).

	Madera sin ciclos						20 ciclos			60 ciclos			80 ciclos				
	a_w	EMC _s	σ	EMC _d	σ	EMC _s	EMC _d	σ	EMC _s	σ	EMC _d	σ	EMC _s	σ	EMC _d	σ	
Isoterma 15 °C																	
LiCl	0,1194	4,36 ^a	0,13	5,32 ^A	0,13	3,51 ^b	0,14	4,20 ^B	0,17	3,36 ^b	0,29	4,05 ^B	0,12	3,17 ^b	0,28	3,80 ^B	0,35
CH3COOK	0,2340	5,91 ^a	0,21	7,19 ^A	0,10	5,52 ^b	0,16	6,80 ^B	0,18	5,33 ^b	0,19	6,68 ^B	0,23	5,32 ^b	0,19	6,45 ^B	0,36
MgCl ₂	0,3330	7,37 ^a	0,04	9,86 ^A	0,09	6,27 ^b	0,11	7,97 ^B	0,23	6,26 ^b	0,13	7,82 ^B	0,05	6,17 ^b	0,14	7,70 ^B	0,37
K ₂ CO ₃	0,4315	10,30 ^a	0,14	12,29 ^A	0,15	8,85 ^b	0,18	9,94 ^B	0,26	8,12 ^c	0,16	9,91 ^B	0,05	7,74 ^c	0,28	9,77 ^B	0,16
Mg(NO ₃) ₂	0,5587	12,13 ^a	0,06	14,32 ^A	0,03	10,15 ^b	0,17	12,57 ^B	0,25	9,81 ^c	0,13	12,05 ^C	0,06	9,47 ^d	0,18	11,50 ^D	0,25
SrCl ₂	0,7413	15,73 ^a	0,13	19,67 ^A	0,08	14,01 ^b	0,22	17,51 ^B	0,22	13,88 ^b	0,14	17,38 ^B	0,11	13,32 ^c	0,34	16,72 ^C	0,32
NaCl	0,7553	16,06 ^a	0,05	20,11 ^A	0,08	14,46 ^b	0,21	17,87 ^B	0,27	14,13 ^c	0,10	17,49 ^{B,C}	0,22	13,91 ^c	0,22	17,24 ^C	0,36
KCl	0,8279	19,05 ^a	0,11	23,71 ^A	0,17	18,19 ^b	0,15	22,82 ^B	0,25	17,98 ^c	0,04	22,50 ^B	0,13	17,79 ^c	0,17	22,05 ^C	0,17
BaCl ₂	0,9107	22,40 ^a	0,04	26,10 ^A	0,25	21,23 ^b	0,14	26,14 ^A	0,33	21,22 ^b	0,24	25,46 ^B	0,78	20,64 ^b	0,64	24,95 ^B	0,48
K ₂ SO ₄	0,9789	27,16 ^a	0,12	32,91 ^A	0,30	26,35 ^b	0,22	30,34 ^B	0,32	26,03 ^b	0,19	29,63 ^B	0,39	25,43 ^c	0,32	29,37 ^B	0,68
Isoterma 35 °C																	
LiCl	0,1117	3,27 ^a	0,08	4,56 ^A	0,01	2,54 ^b	0,29	3,02 ^B	0,04	2,30 ^b	0,07	2,82 ^C	0,04	2,21 ^b	0,17	2,75 ^C	0,11
CH3COOK	0,2137	5,31 ^a	0,06	6,01 ^A	0,09	4,47 ^b	0,11	5,00 ^B	0,16	3,92 ^c	0,09	4,56 ^C	0,05	3,62 ^d	0,08	4,18 ^D	0,26
MgCl ₂	0,3200	6,31 ^a	0,03	7,48 ^A	0,03	5,92 ^b	0,36	6,40 ^B	0,33	4,75 ^c	0,06	5,64 ^C	0,08	4,68 ^c	0,45	5,23 ^C	0,45
K ₂ CO ₃	0,4255	8,60 ^a	0,06	10,68 ^A	0,09	7,05 ^b	0,06	7,91 ^B	0,34	6,47 ^c	0,10	7,65 ^B	0,07	6,36 ^c	0,26	7,15 ^C	0,03
Mg(NO ₃) ₂	0,4972	9,59 ^a	0,04	11,73 ^A	0,04	7,83 ^b	0,17	8,83 ^B	0,24	7,47 ^c	0,06	8,78 ^B	0,09	7,19 ^d	0,04	8,30 ^C	0,13
SrCl ₂	0,6608	13,38 ^a	0,07	15,68 ^A	0,03	10,93 ^b	0,30	13,46 ^B	0,41	10,47 ^c	0,11	12,66 ^C	0,06	10,46 ^{b,c}	0,25	12,57 ^C	0,13
NaCl	0,7511	14,70 ^a	0,10	16,99 ^A	0,06	12,30 ^b	0,18	15,25 ^B	0,19	12,24 ^b	0,12	14,76 ^C	0,11	11,90 ^c	0,22	14,63 ^C	0,33
KCl	0,8295	15,96 ^a	0,05	18,19 ^A	0,10	14,63 ^b	0,12	17,59 ^B	0,29	14,52 ^b	0,10	17,98 ^C	0,08	14,30 ^b	0,31	17,39 ^B	0,24
BaCl ₂	0,8940	19,32 ^a	0,11	21,65 ^A	0,02	17,51 ^b	0,05	20,43 ^B	0,18	17,26 ^c	0,14	20,37 ^B	0,10	17,17 ^c	0,19	20,01 ^C	0,19
K ₂ SO ₄	0,9671	25,45 ^a	0,16	28,26 ^A	0,15	24,51 ^b	0,27	26,12 ^B	0,65	22,81 ^c	0,20	25,02 ^C	0,20	22,56 ^c	0,25	23,77 ^D	0,09

Tabla 4.13.- Contenidos de humedad de equilibrio en sorción EMC_s(%) y desorción EMC_d(%) de madera sin ciclos y con ciclos para isotermas de 15°C y 35°C (*Populus* spp.). Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.16.- Isotermas de sorción a 15° y 35° C sin ciclos y con 20, 60, 80 ciclos (*Populus* spp.).

Figura 4.17.- Derivadas de las isotermas de sorción para 15° y 35°C de madera sin ciclos y con 20, 60, 80 ciclos (*Populus* spp.).

		Isoterma de 15°C				Isoterma de 35°C			
		Sin ciclos	20 ciclos	60 ciclos	80 ciclos	Sin ciclos	20 ciclos	60 ciclos	80 ciclos
Sorción	X _m	8,12 ^a ±0,17	6,66 ^b ±0,16	6,34 ^c ±0,10	6,16 ^c ±0,12	7,45 ^a ±0,18	5,90 ^b ±0,17	5,61 ^{b,c} ±0,12	5,57 ^c ±0,11
	K	0,73±0,20	0,77±0,22	0,78±0,14	0,79±0,17	0,73±0,21	0,77±0,23	0,79±0,15	0,79±0,13
	C _g	8,91±0,03	8,98±0,03	9,01±0,02	8,18±0,03	7,639±0,04	7,78±0,04	6,24±0,03	5,77±0,03
	R	0,998	0,998	0,999	0,998	0,993	0,993	0,999	0,999
	RMSE(%)	0,93	0,55	0,19	0,22	0,81	0,73	0,34	0,29
	^(a) RH(%)	34,5	32,4	31,9	31,8	34,3	32,3	31,1	30,7
	^(a) EMC _s (%)	8,10	6,66	6,34	6,14	7,12	5,67	4,97	4,75
	^(a) EMC _i (%)	0,02	0,00	0,00	0,02	0,33	0,23	0,64	0,82
Desorción	X _m	10,23 ^a ±0,12	8,38 ^b ±0,10	8,30 ^{b,c} ±0,11	8,13 ^c ±0,12	8,86 ^a ±0,23	7,06 ^b ±0,12	6,88 ^b ±0,12	6,54 ^c ±0,19
	K	0,71±0,13	0,76±0,12	0,76±0,13	0,76±0,14	0,70±0,26	0,77±0,14	0,77±0,13	0,78±0,21
	C _g	8,80±0,02	8,31±0,02	8,06±0,02	7,69±0,02	8,97±0,04	6,90±0,03	6,01±0,03	5,76±0,05
	R	0,998	0,997	0,997	0,996	0,991	0,998	0,999	0,996
	RMSE(%)	0,641	0,28	0,31	0,30	1,69	0,31	0,30	0,75
	^(a) RH(%)	35,2	32,8	32,9	32,8	35,5	32,3	31,5	30,9
	^(a) EMC _d (%)	10,18	8,21	8,06	7,78	8,85	6,51	5,99	5,58
	^(a) EMC _f (%)	0,05	0,17	0,24	0,35	0,01	0,55	0,89	0,96
Área del bucle		76,17	62,09	71,01	71,16	50,74	41,80	45,80	35,12

Tabla 4.14.- Parámetros de ajuste GAB para isotermas de 15°C y 35°C de madera con ciclos y sin ciclos (*Populus* spp.). X_m.- contenido de humedad de saturación de la monocapa (%); K.- constante; C_g.- constante de Guggenheim; R.- coeficiente de correlación; RMSE.- Error cuadrático medio; RH.- humedad relativa; EMC_s.- contenido de humedad de equilibrio en sorción; EMC_d.- contenido de humedad de equilibrio en desorción; EMC_f.- agua captada por sorción en la monocapa después del punto de inflexión. ^(a) Punto de inflexión de la isoterma. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Que los EMC descieran con el número de ciclos puede explicarse a través de la composición química de los componentes de la pared celular. Teniendo en cuenta que el componente que mayor cantidad de grupos -OH aporta a la pared celular son las hemicelulosas, a continuación las celulosas y por último, la lignina (*Christensen and Kelsey 1959*), se puede afirmar que las modificaciones químicas producidas por el efecto de los ciclos en dichos componentes ha influido directamente en los EMC ya que a medida que aumenta el número de ciclos descende el porcentaje de los tres componentes (*Tabla 4.15; Fig. 4.18*). Sin embargo, las diferencias en la composición química de las diferentes muestras fueron muy pequeñas, aunque estadísticamente significativas entre la madera sin ciclos y con ciclos en celulosa y extractivos, entre la madera sin ciclos y la madera con 60 y 80 ciclos en lignina y entre la madera sin ciclos y la madera con 80 ciclos en hemicelulosas. Esa ligera reducción de los componentes principales de la madera podría ser debida a la variación de los componentes menores de la madera que no han sido determinados en este trabajo como inorgánicos, grupos acetyl, ácidos urónicos, etc.

En cuanto a los extractivos, aunque estos también influyen en la disminución de los EMC (Wangaard and Granados 1967; Hernández 2007), ya que taponan la entrada de agua en los sitios activos, al depositarse sobre la matrix y en los mesoporos (Song et al. 2014), en esta ocasión, no han tenido ninguna influencia ya que el porcentaje de extractivos en la madera de chopo es muy baja (Tabla 4.15; Fig. 4.18).

	Madera sin ciclos		20 ciclos		60 ciclos		80 ciclos	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Glucosa	43,03 ^a	0,08	41,79 ^b	0,43	41,74 ^b	0,04	41,17 ^c	0,01
Xilosa	23,12 ^a	0,30	22,97 ^a	0,05	22,72 ^b	0,02	20,78 ^c	0,20
Galactosa	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arabinosa	0,48 ^a	0,01	0,42 ^b	0,00	0,42 ^a	0,02	0,61 ^c	0,06
Total azúcar	66,63 ^a	0,13	65,18 ^b	0,74	64,87 ^c	0,08	62,55 ^d	0,22
Celulosa	43,03 ^a	0,08	41,79 ^b	0,43	41,74 ^b	0,04	41,17 ^c	0,01
Hemicelulosa	23,60 ^a	0,31	23,39 ^a	0,05	23,13 ^b	0,04	21,39 ^c	0,23
Hexosas	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pentosas	23,60 ^a	0,31	23,39 ^a	0,05	23,13 ^b	0,04	21,39 ^c	0,23
Lignina soluble	4,16 ^{b,c}	0,35	4,53 ^a	0,00	4,19 ^b	0,06	4,39 ^c	0,09
Lignina klasson	21,80 ^a	0,16	21,39 ^b	0,45	21,21 ^c	0,02	20,77 ^d	0,56
Lignina	25,96 ^a	0,19	25,92 ^a	0,46	25,40 ^b	0,04	25,16 ^b	0,47
Extractivos	1,60 ^a	0,00	2,00 ^b	0,00	1,50 ^c	0,00	1,50 ^c	0,00

Tabla 4.15.- Composición química de madera sin ciclos y con ciclos (*Populus* spp.). Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.18.- Composición química de la madera sin ciclos y con ciclos (*Populus* spp.).

Las isothermas para ambas temperaturas se encuentran por debajo de la madera sin ciclos, siendo más bajas cuanto mayor es el número de ciclos. Estos resultados

concuerdan con los obtenidos por *Esteban et al. (2005)* en maderas sometidas a ciclos de 50°C y 90% de humedad relativa y secado hasta peso anhidro, sin condiciones de vacío y presión. En todos los casos, las isothermas para las tres humedades relativas estudiadas se encontraron por debajo de las isothermas sin ciclos. Así pues, la alternancia de ciclos de vacío-inmersión en agua con presión-secado contribuye a la modificación de la respuesta higroscópica de la madera.

El área de histéresis disminuye con la temperatura (Fig. 4.19). A similares resultados llegaron *Hill et al. (2009, 2010)* determinando que dicho área decrecía al aumentar la temperatura hasta alcanzar la temperatura glass (T_g) del material, de acuerdo con el modelo de histéresis de glassy solids. Además, las áreas de histéresis de la madera con ciclos en ambas isothermas son significativamente menores que la madera sin ciclos. Aunque no tienen la tendencia esperada de una disminución progresiva al aumentar el número de ciclos, lo cierto es que el área de histéresis y por lo tanto la energía libre del proceso de sorción (*Siau 1995*) disminuye con los ciclos. Esto significa, que la madera sometida a ciclos es más estable frente a cambios higrotérmicos del aire. *Majka et al. (2016)*, al aplicar ciclos de sorción en madera sin tratar y modificada térmicamente también concluyeron que efectivamente los ciclos de sorción reducen la histéresis del proceso.

Figura 4.19.- Área de histéresis de madera sin ciclos y madera sometida a 20, 60 y 80 ciclos (*Populus* spp.).

Figura 4.20. Coeficientes de histéresis de madera sin ciclos y madera sometida a 20, 60 y 80 ciclos para 15° y 35°C (*Populus* spp.).

A diferencia de la madera recién cortada de Gerri y en la madera arqueológica, los coeficientes de histéresis, obtenidos por diferencia entre $EMC_{desorción} - EMC_{sorción}$, tienen un comportamiento distinto, alejado de una parábola cóncava hacia abajo con el máximo en torno al 0,6-0,7 de a_w . Esto es debido a que el bucle de histéresis no se ha cerrado en

$a_w=1$. No logramos explicar este comportamiento anómalo en la madera recién cortada de chopo, y tan sólo se puede dar una respuesta en la madera sometida a ciclos, probablemente por el efecto del vacío-presión en la pared celular y su diferente respuesta a los procesos de hinchazón y merma.

En cuanto a los porcentajes de humedad relativa a partir de los cuales la multicapa comienza a dominar sobre la monocapa se mantienen en valores en torno al 30-35%, coincidiendo con otros estudios en los que la degradación de la madera se ha realizado de manera natural (*Esteban et al. 2009; 2010; Simón et al. 2017*), lo cual significa que el punto de inflexión donde la fisisorción domina sobre la quimisorción es independiente de la especie o tipo de degradación de la madera (*Tabla 4.14, Fig. 4.17*). A diferencia de los resultados obtenidos por *Majka et al. (2016)* la contribución de la monocapa X_m disminuye a medida que aumenta el número de ciclos. Probablemente, esta discrepancia se deba a la diferencia entre los tipos de ciclos, en dicho estudio con ciclos basados en cambios de humedad relativa, de 30 a 85 %, y en este estudio ciclos con vacío-presión en inmersión-secado en estufa, verificando con ello, la diferencia de la respuesta de los componentes de la madera, en especial de los sitios activos, en función de la tipología de los ciclos.

En cuanto a los espectros de FTIR (*Tabla 4.16; Fig. 4.21*), en todas las maderas estudiadas se encontraron los mismos picos característicos, sin haberse detectado cambios sustanciales como los señalados en otros estudios donde la madera se encontraba envejecida naturalmente y se ocasionó sobre ella la pérdida de algunos grupos funcionales fruto de la degradación de componentes de la pared celular (*Esteban et al. 2008b, 2010*).

Grupos funcionales	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Madera nueva		20 ciclos		60 ciclos		80 ciclos	
		x	σ	x	σ	x	σ	x	σ
Hidroxilo (-OH)	3400-3500	3344,20 ^a	0,34	3353,85 ^b	0,62	3344,93 ^a	1,32	3354,57 ^c	0,48
C-H enlace	2890-2930	2896,56 ^a	1,32	2891,25 ^b	1,04	2890,05 ^c	0,62	2897,04 ^a	0,48
Carbonilo (C=O) ¹	1730-1750	1736,83 ^a	0,62	1737,07 ^a	0,48	1736,59 ^a	0,48	1736,83 ^a	0,90
Lignina ²	1510	1505,89 ^a	0,34	1506,13 ^a	0,48	1505,65 ^a	0,48	1505,89 ^a	0,34
Lignina	1596	1592,91	0,48	1593,15 ^a	0,90	1592,67 ^a	0,90	1592,91 ^a	0,48
CH ₃ , CH ₂ ³	1370	1370,66 ^a	0,76	1371,38 ^a	1,18	1370,42 ^a	0,90	1371,14 ^a	0,76
Carboxilo (C-O)	1200	1234,94 ^a	0,62	1233,98 ^b	0,62	1233,25 ^b	1,04	1235,18 ^a	0,76

Tabla 4.16.- Principales grupos funcionales presentes en la madera de *Populus* spp. y sus bandas de absorción (*Barker and Owen, 1999; Chang and Chang, 2002; Michell and Higgins, 2002*). Nota.- Diferentes letras indican diferencias significativas (p-valor < 0.05)

¹ Vibración de los grupos acetilo y carboxilo del anillo de xilano.

² Vibraciones del anillo de benceno en la lignina.

³ Deformación tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.21.- ATR-FTIR espectros de madera nueva y 20,60,80 ciclos de madera de *Populus* spp.

La cristalinidad de las muestras (CrI) aumenta con el número de ciclos (*Tabla 4.17*) y el número tanto teórico como accesibles de grupos -OH disminuye progresivamente a medida que aumenta el número de ciclos (*Tabla 4.18*). Ese aumento de la cristalinidad y la disminución del número de sitios activos justifica la disminución de los EMC tanto en sorción como en desorción a medida que aumenta el número de ciclos.

	$D_{200}(\text{\AA})$		CrI%	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Madera sin ciclos	38,3 ^a	1,35	52,1 ^a	1,35
20 ciclos	29,15 ^b	0,92	81,60 ^b	1,41
60 ciclos	27,97 ^c	0,47	92,47 ^c	1,63
80 ciclos	27,65 ^d	0,35	92,50 ^c	0,85

Tabla 4.17.- Datos de cristalinidad del análisis de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X en polvo en madera de *Populus* spp. D_{200} Tamaño medio del cristal, CrI Índice de cristalinidad. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

	Número teórico de grupos -OH (mmol g ⁻¹)	σ	Número estimado de grupos -OH accesibles (Índice de cristalinidad de la celulosa considerado) (mmol g ⁻¹)	σ
Madera sin ciclos	12,99 ^a	0,02	8,84 ^a	0,03
20 ciclos	12,72 ^b	0,04	6,41 ^b	0,03
60 ciclos	12,65 ^c	0,01	5,50 ^c	0,01
80 ciclos	12,26 ^d	0,06	5,21 ^d	0,06

Tabla 4.18.- Concentración estimada de grupos -OH (*Populus* spp.). Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Además, para determinar de qué manera los ciclos de vacío-presión-secado han contribuido a la organización ultraestructural de la madera, las muestras de madera sin ciclos y con ciclos han sido analizadas por difracción de rayos-X 2D con sus fibras orientadas perpendiculares o paralelas al haz de rayos X. Los patrones de difracción de rayos X 2D de la madera, orientados con sus fibras perpendiculares al haz de rayos X, muestran un patrón de textura de fibra característico con intensidades concentradas en arcos debido a la orientación preferencial de los cristales de celulosa con su eje c alineado paralelo a las fibras (Fig. 4.22A). Este efecto es más evidente para los reflejos de celulosa 004 y 200, que están relacionados con direcciones de cristal orientadas ortogonalmente (ejes c y a, respectivamente). También hay cristales de celulosa orientados al azar que contribuyen por igual a la intensidad de todo el anillo. Cuando se midieron las muestras de madera con sus fibras paralelas al haz de rayos X, la intensidad de los anillos es homogénea a medida que los cristales de celulosa giran alrededor del eje de la fibra (Fig. 4.22B).

Figura 4.22.- Análisis por difracción de rayos X de muestras de madera de *Populus* spp. (A, B) Patrones 2D XRD de muestras orientadas perpendicularmente (A) y paralelas (B) al haz de rayos X. La orientación de las fibras de madera (flecha), los reflejos de celulosa más relevantes (004 y 200) y la contribución de las fibras de celulosa orientadas preferencialmente (O) y aleatoriamente (R) se indican en el patrón. (C) Escaneo 2θ calculado integrando el patrón 2D completo o un sector ecuatorial o vertical para estudiar la cristalinidad de diferentes fracciones de celulosa. (D) Escaneo γ para la reflexión 200 de celulosa que muestra la variación de intensidad a lo largo de un anillo de Debye-Scherrer. El grado de orientación de la fibra se determinó por el ancho de las bandas mostradas en el escaneo γ 200. El parámetro obtenido es AS₂₀₀. La intensidad en el escaneo 2θ se midió en unidades arbitrarias (au, arbitrary units) y en el escaneo γ fue de cuentas por segundo (cps, counts per second).

Para evaluar los cambios en la cristalinidad y la orientación de los cristales de celulosa, se calcularon las exploraciones 2θ y γ a partir de los patrones 2D XRD. El escaneo 2θ de muestras de madera de chopo calculado a partir de patrones 2D XRD muestra un pico altamente anisotrópico que se ensancha a medida que los cristales de celulosa se alargan a lo largo del eje c, produciendo picos más nítidos para los reflejos 004 ($1,5-2,3^\circ$) que para los reflejos 200 ($3,5-4,0^\circ$) (Fig. 4.22C). Este efecto es más evidente para los cristales de celulosa preferentemente orientados con las fibras de madera

(fracción orientada). El tamaño de cristalito a lo largo del eje c (D_{004}) y el eje a (D_{200}), calculado a partir del ensanchamiento máximo de 004 y 200 reflejos de celulosa Ib utilizando la ecuación de Scherrer, es típicamente de aproximadamente 50 y 20 Å, respectivamente. Con los tratamientos, el tamaño de cristalito calculado inicialmente disminuye a los 20 ciclos y aumenta gradualmente hasta 80 ciclos.

Debido a que las fracciones de cristales de celulosa orientadas de manera preferencial y aleatoria contribuyen a diferentes partes de los patrones 2D XRD, es posible determinar su cristalinidad independientemente de los escaneos 2 θ integrados de diferentes partes del patrón 2D (es decir, regiones ecuatoriales o verticales; Fig. 4.22C). Los datos muestran diferencias notables en la cristalinidad de la fracción de celulosa orientada preferencial y aleatoriamente. La fracción orientada tiene mayor cristalinidad (tamaño de cristalito hasta 72 Å) que la fracción orientada aleatoriamente (26 Å) ver Tabla 4.19). Los datos también muestran que la cristalinidad y la proporción de la fracción orientada en muestras de madera de chopo sometidas a ciclos inicialmente disminuyen a los 20 ciclos, luego aumentan gradualmente con el número de ciclos. Por el contrario, la cristalinidad y la proporción de celulosa orientada aleatoriamente disminuyen con el número de ciclos.

			Número de ciclos			
Fracción			0	20	60	80
Tamaño del cristalito (Å)	Toda	Eje-c	49,5	32,5	38,6	42,7
	Toda	Eje-a	20,5	20,2	21,5	21,1
	Orientada	Eje-c	72,2	56,1	59,5	61,7
	Orientada	Eje-a	22,8	21,9	23,6	24,0
	Aleatoria	Eje-c	25,8	26,5	21,4	21,9
	Aleatoria	Eje-a	21,4	19,3	20,8	20,1
	AS_200 (°)		32,0	31,8	33,1	28,4
	Fracción orientada		0,37	0,34	0,39	0,42

Tabla 4.19.- Tamaño del cristalito y parámetros de orientación de muestras de madera de *Populus* spp. con diferente tratamiento determinado por difracción de rayos X 2D

Por tanto, los datos obtenidos de XRD muestran cambios bien definidos en la cristalinidad y organización estructural de las muestras de madera de chopo cuando se someten a ciclos. Los datos de XRD tanto en 2D como en polvo muestran una reducción notable en el tamaño de los cristales de celulosa a los 20 ciclos. La XRD bidimensional, sin embargo, detectó un aumento gradual en el tamaño del cristal de celulosa, particularmente a lo largo del eje c, que fue más evidente para la fracción orientada. En contraste, se observó una disminución en el tamaño del cristalito de celulosa en la fracción orientada al azar. El análisis de Rietveld de los datos de difracción de polvo mide la población total de cristales y considera un modelo isotrópico para el tamaño de

los cristalitos. Debido a que la reflexión de 200 es la más intensa, tiene la mayor contribución al tamaño de cristalito calculado y debe ser representativa del tamaño de cristalito a lo largo del eje a. Los datos de XRD bidimensionales muestran que el tamaño de los cristalitos cambia más a lo largo del eje c que a lo largo del eje a. Por lo tanto, 2D XRD es más informativo y puede detectar cambios más sutiles en la cristalinidad en fracciones de cristales de celulosa con diferentes orientaciones de cristal.

Así pues, los ciclos de vacío-presión-secado han provocado una reorganización de la ultraestructura de la pared celular y su consiguiente variación de la respuesta higroscópica.

	PSF(%)	Sorción		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)	PSF(%)	Desorción		W ₀ Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)
		Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)				Calor isostérico neto q _s (KJ/mol)		
		Max	min			Max	min	
Madera sin ciclos	28,37	8,99	1,07	1,18	33,93	8,35	2,20	1,69
20 ciclos	28,30	13,90	1,21	1,29	33,97	10,49	1,57	2,07
60 ciclos	28,58	18,00	1,17	1,69	33,11	17,38	1,30	2,27
80 ciclos	27,97	19,78	1,06	1,65	32,56	18,08	1,18	2,30

Tabla 4.20.- Parámetros termodinámicos de madera sin ciclos y con 20, 60 y 80 ciclos en madera de *Populus* spp. **PSF.-** Punto de saturación de las fibras

La tendencia del punto de saturación de las fibras (PSF) es a ser menor cuanto mayor es el número de ciclos, lo cual era de esperar a la vista de la disminución del número de grupos -OH accesibles a medida que aumenta el número de ciclos. No obstante, entre la madera sin ciclos y 20 y 60 ciclos las diferencias no son apreciables. Sólo con 80 ciclos comienzan a serlo (Tabla 4.20).

En cuanto al comportamiento termodinámico de la madera de chopo, no se han obtenido resultados coherentes con el resto de las maderas estudiadas. De hecho, el calor isostérico neto de sorción es mayor que el de desorción, a pesar de que el proceso de desorción requiere mayor energía que el proceso de sorción (Siau 1995; Avramidis 1997).

Por el contrario, la mayor cristalinidad y el menor número de sitios activos de la madera sometida a ciclos hacen que la energía invertida en el proceso de desorción debería ser menor en la madera sometida a ciclos que en la madera sin tratar, sin embargo, esto no se produce (Fig. 4.23).

Por el contrario, como era de esperar tanto en la madera sin ciclos como en las maderas con ciclos, el calor total de mojado es mayor en desorción que en sorción, debido a que en el proceso de desorción se ve involucrada mayor cantidad de energía (Tabla 4.20).

Tan sólo la tendencia de los calores isostéricos netos es la misma que en el resto de las maderas estudiadas, es decir, a medida que aumenta el EMC el calor neto isostérico decrece, como consecuencia de la fuerte interacción entre los sitios activos y las moléculas de agua para contenidos de EMC bajos (*Telis et al. 2000*).

Parece que la acción conjunta de los ciclos de vacío-presión y temperatura han dado lugar a cambios en la matrix de la pared celular desconocidos que impiden explicar un comportamiento termodinámico justificable a partir del comportamiento higroscópico y estructural de la pared celular.

Figura 4.23.- Comparación de los calores isostéricos netos de sorción y desorción de la madera sin ciclos, con 20, 60 y 80 ciclos (*Populus* spp.).

4.4. Madera modificada térmicamente (termotratada)

Los EMC de madera termotratada presentan en todos los casos valores menores que en la madera sin tratar, y como consecuencia las tres isothermas de madera tratada se encuentran por debajo de la madera sin tratar (*Tabla 4.21, Fig. 4.24*), coincidiendo con los resultados de trabajos anteriores (*Hill et al. 2012; Olek et al. 2012; Rautkari et al. 2013; Kymäläinen et al. 2015; Sun et al. 2017; Hosseinpourpia et al. 2017; Li et al. 2017; Kymäläinen et al. 2018; Hosseinpourpia et al. 2018; Wang et al. 2018; Tarmian and Mastouri 2019*). Todas las isothermas son de tipo sigmoide II ($C_s > 2$) y sus ajustes mediante el modelo GAB se han considerados válidos en todos los casos ya que tienen RMSE inferiores al 4% y R superiores a 0,990 (*Avramidis 1997*) (*Tabla 4.22*).

Madera sin tratar											
15°C				35°C				50°C			
a _w	EMC _s	σ	EMC _d	a _w	EMC _s	σ	EMC _d	a _w	EMC _s	σ	EMC _d
0,1194	4,06 ^a	0,08	4,45 ^a	0,1117	3,10 ^a	0,15	3,52 ^a	0,1105	2,86 ^a	0,11	3,11 ^a
0,2340	5,45 ^a	0,13	6,41 ^a	0,2137	4,53 ^a	0,12	5,32 ^a	0,2006	4,18 ^a	0,09	4,53 ^a
0,3330	8,63 ^a	0,13	9,58 ^a	0,3200	6,52 ^a	0,07	7,23 ^a	0,3054	5,82 ^a	0,06	6,25 ^a
0,4315	9,36 ^a	0,06	11,27 ^a	0,4255	7,71 ^a	0,12	9,08 ^a	0,4091	6,95 ^a	0,12	7,52 ^a
0,5587	11,21 ^a	0,06	13,14 ^a	0,4972	9,14 ^a	0,07	10,84 ^a	0,4544	7,85 ^a	0,07	8,73 ^a
0,7413	15,18 ^a	0,13	16,53 ^a	0,6608	11,69 ^a	0,05	13,09 ^a	0,5746	10,07 ^a	0,11	11,62 ^a
0,7553	16,98 ^a	0,10	18,36 ^a	0,7511	14,62 ^a	0,06	16,27 ^a	0,7484	14,15 ^a	0,05	15,16 ^a
0,8279	20,97 ^a	0,09	24,57 ^a	0,8295	17,68 ^a	0,08	19,62 ^a	0,8120	15,85 ^a	0,13	17,42 ^a
0,9107	22,97 ^a	0,14	28,35 ^a	0,8940	20,18 ^a	0,13	22,21 ^a	0,8823	18,93 ^a	0,11	19,93 ^a
0,9789	26,73 ^a	0,18	32,85 ^a	0,9671	23,96 ^a	0,21	25,95 ^a	0,9582	21,55 ^a	0,14	22,75 ^a
Madera termotratada											
15°C				35°C				50°C			
a _w	EMC _s	σ	EMC _d	a _w	EMC _s	σ	EMC _d	a _w	EMC _s	σ	EMC _d
0,1194	3,21 ^b	0,05	3,61 ^b	0,1117	2,87 ^b	0,08	3,27 ^b	0,1105	2,50 ^b	0,12	2,78 ^b
0,2340	4,57 ^b	0,11	5,67 ^b	0,2137	4,20 ^b	0,05	4,95 ^b	0,2006	3,92 ^b	0,16	4,30 ^b
0,3330	6,16 ^b	0,05	7,54 ^b	0,3200	5,63 ^b	0,10	6,38 ^b	0,3054	5,07 ^b	0,14	5,70 ^b
0,4315	7,81 ^b	0,05	8,46 ^b	0,4255	6,85 ^b	0,04	7,40 ^b	0,4091	5,92 ^b	0,09	6,66 ^b
0,5587	8,52 ^b	0,03	10,36 ^b	0,4972	7,28 ^b	0,10	8,33 ^b	0,4544	6,85 ^b	0,05	7,59 ^b
0,7413	11,43 ^b	0,02	13,59 ^b	0,6608	10,57 ^b	0,06	11,94 ^b	0,5746	8,76 ^b	0,16	9,47 ^b
0,7553	11,90 ^b	0,04	14,07 ^b	0,7511	11,34 ^b	0,14	12,61 ^b	0,7484	10,06 ^b	0,18	11,01 ^b
0,8279	13,83 ^b	0,04	16,93 ^b	0,8295	12,25 ^b	0,11	13,49 ^b	0,8120	10,90 ^b	0,11	12,55 ^b
0,9107	14,53 ^b	0,12	17,36 ^b	0,8940	13,45 ^b	0,13	15,49 ^b	0,8823	12,91 ^b	0,11	13,66 ^b
0,9789	17,16 ^b	0,10	20,99 ^b	0,9671	15,68 ^b	0,14	17,13 ^b	0,9582	14,86 ^b	0,15	16,06 ^b

Tabla 4.21.- Contenidos de humedad de equilibrio en sorción EMC_s(%) y desorción EMC_d(%) de madera sin tratar y madera termotratada para isoterma de 15°, 35° y 50°C. Superíndices indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Aunque la interpretación física de los parámetros de las isothermas a través de los modelos tradicionales (GAB, Dent, HH) está siendo discutida (Zelinka *et al.* 2018). En este trabajo se han interpretado como siempre, porque queda mucho por investigar sobre este asunto

En cuanto a los contenidos de X_m aportados por la monocapa, en todos los casos, son menores en la madera termotratada que en la madera sin tratar para todas las isothermas. Además, el punto de inflexión a partir del cual la multicapa domina sobre la monocapa se sitúa en torno al 30% (32,7-34,0) en madera sin tratar, mientras que en la madera termotratada lo hace en torno al 40% (38,7-41,6). Esto significa que en la madera termotratada la aportación de la multicapa es menor al EMC que en la madera sin tratar (Tabla 4.22). Estos valores son similares a los obtenidos en otros trabajos en los que la degradación de la madera se ha realizado de manera natural (Esteban *et al.* 2009, 2010; Simón *et al.* 2017), pero no se habían observado diferencias significativas entre los puntos de inflexión como en este caso.

		Isotherma de 15°C		Isotherma de 35°C		Isotherma de 50°C	
		Madera sin tratar	Madera termotratada	Madera sin tratar	Madera termotratada	Madera sin tratar	Madera termotratada
Sorción	X_m	8,08 ^a ±0,23	7,02 ^b ±0,18	6,84 ^a ±0,10	6,77 ^a ±0,17	6,74 ^a ±0,11	6,40 ^b ±0,20
	K	0,74±0,26	0,63±0,21	0,76±0,13	0,62±0,20	0,75±0,12	0,62±0,24
	C_g	8,05±0,04	8,45±0,03	7,23±0,02	8,12±0,04	6,60±0,03	7,88±0,04
	R	0,994	0,997	0,998	0,996	0,998	0,996
	^(a) RMSE(%)	1,35	0,56	0,27	0,55	0,26	0,45
	^(a) RH(%)	33,90	39,80	32,70	40,20	32,90	40,30
	^(a) EMC _s (%)	7,84	6,91	6,42	6,59	6,12	6,17
	^(a) EMC _f (%)	0,24	0,12	0,42	0,18	0,62	0,23
Desorción	X_m	8,85 ^a ±0,23	8,12 ^b ±0,13	8,22 ^a ±0,11	7,54 ^b ±0,17	7,92 ^a ±0,15	7,31 ^b ±0,14
	K	0,76±0,26	0,65±0,15	0,73±0,11	0,62±0,20	0,72±0,14	0,61±0,24
	C_g	8,48±0,04	8,40±0,02	7,01±0,02	8,70±0,03	5,98±0,03	7,79±0,03
	R	0,992	0,996	0,998	0,996	0,997	0,997
	^(a) RMSE(%)	1,34	0,29	0,28	0,58	0,52	0,23
	^(a) RH(%)	32,90	38,70	34,00	40,50	33,8	41,60
	^(a) EMC _d (%)	8,72	7,98	7,63	7,48	6,88	7,02
	^(a) EMC _f (%)	0,13	0,14	0,59	0,06	1,04	0,29

Tabla 4.22.- Parámetros de ajuste GAB para isothermas de 15°C, 35°C y 50°C de madera termotratada y sin tratar. X_m : contenido de humedad de saturación de la monocapa (%); K: constante; C_g : constante de Guggenheim; R: coeficiente de correlación; RMSE: Error cuadrático medio; RH: humedad relativa; EMC_s: contenido de humedad de equilibrio en sorción; EMC_d: contenido de humedad de equilibrio en desorción; EMC_f: agua captada por sorción en monocapa después del punto de inflexión. ^(a) Punto de inflexión de la isoterma. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.24.- Isotermas de sorción a 15°, 35° y 50°C de madera sin tratar y termotratada.

Figura 4.25.- Derivadas de las isotermas de sorción de 15°, 35° y 50°C de madera sin tratar y termotratada

Las isothermas de la madera tratada son más lineales, es decir, de forma menos sigmoidea que en la madera sin tratar. Además, coincidiendo con Hill (2006), el área de los bucles de histéresis de la madera termotratada es menor que en la madera sin tratar. Esto significa que la madera es más estable al disponer de menor energía libre en el proceso de sorción (Siau 1995; Esteban et al. 2005, 2008 a, b) (Fig. 4.26). A la misma conclusión se llega tras el análisis de las derivadas de las isothermas. En todos los casos la pendiente de la curva de madera termotratada es menor que en la madera sin tratar, de manera que para un determinado intervalo de humedades relativas la diferencia de EMC es menor (Fig. 4.25). Aunque en la mayor parte de los estudios realizados sobre madera termotratada (Hill 2006; Hill et al. 2009; Hill et al. 2012; Kymäläinen et al. 2015; Sun et al. 2017; Hosseinpourpia et al. 2017; Kymäläinen et al. 2018; Hosseinpourpia et al. 2018) señalan una tendencia decreciente del bucle de histéresis a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar la temperatura glassy de acuerdo con el modelo de histéresis de glassy solids Hill et al. (2009, 2010). Otros estudios (Militz 2002) indican que el tratamiento térmico no tuvo influencia en el bucle de histéresis o incluso tenía una tendencia contraria (Olek et al. 2012) aumentando el área del bucle en madera de chopo y haya. Estas diferencias pueden deberse a varios factores, como la metodología y parámetros del proceso ya que un tratamiento térmico leve aumenta la histéresis, pero a medida que aumenta la intensidad del tratamiento la histéresis disminuye (Jalaludin et al. 2010). La reducción del área de histéresis en este estudio puede ser atribuida a la acción conjunta de la reducción del número de sitios activos y a la modificación de la porosidad de los nanoporos de la pared celular (Kymäläinen et al. 2015). De hecho, aunque en este trabajo existen diferencias significativas entre el número de sitios activos de madera sin tratar y termotratada (Tabla 4.23), Rautkari et al. (2013), confirmaron que la reducción de la higroscopicidad no puede explicarse solamente por la disponibilidad de sitios activos ya que existe una pobre correlación entre la cantidad de grupos hidroxilo accesibles determinados por el método de intercambio de deuterio y el EMC. Rautkari et al. (2013) propusieron que tiene que haber un mecanismo adicional distinto al de los grupos hidroxilo disponibles para controlar el EMC como el postulado por Hill et al. (2012) en el que la madera termotratada al producir la degradación térmica de las hemicelulosas y posiblemente de la celulosa amorfa junto con un aumento de la reticulación de la lignina daría como resultado un aumento en la rigidez de la matrix de la pared celular. Este aumento de la rigidez restringe aún más la expansión de los nanoporos de la pared celular, lo que lleva a una reducción de los EMC (Keating et al. 2013; Popescu et al. 2013).

Figura 4.26.- Área del bucle de histéresis en madera sin tratar y madera termotratada para las isotermas de 15°, 35° y 50°C.

Figura 4.27.- Coeficientes de histéresis de la madera sin tratar y termotratada para 15°, 35° y 50°C.

Al igual que en la madera de chopo, los coeficientes de histéresis (*Fig. 4.27*) tienen un patrón distinto del habitual de parábola cóncava hacia abajo, fruto de no cerrar el bucle de histéresis en $a_w = 1$, y tampoco logramos explicar este comportamiento en la madera recién cortada. En la madera termotratada podría explicarse por los profundos cambios de la matrix al someterla a elevadas temperaturas, algunos de los cuales todavía son desconocidos ultraestructuralmente.

	Número teórico de grupos -OH (mmol g ⁻¹)	σ	Número estimado de grupos -OH accesibles (Índice de cristalinidad de la celulosa considerado) (mmol g ⁻¹)	σ
Madera sin tratar	13,29 ^a	0,06	10,25 ^a	0,05
Madera termotratada	13,91 ^b	0,05	9,95 ^b	0,03

Tabla 4.23.- Número teórico de grupos -OH y número de grupos -OH accesibles. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Los cambios en la composición química de los componentes de la pared celular con el tratamiento térmico podrían también explicar la reducción de EMC. El tratamiento térmico aumenta el contenido de celulosa, lignina y extractivos y disminuye el contenido de hemicelulosas (*Tabla 4.24; Fig. 4.28*). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en otros trabajos (*Rautkari et al. 2013; Sun et al. 2017; Li et al. 2017; Kymäläinen et al. 2018; Wang et al. 2018*) y es precisamente la degradación de las hemicelulosas por efecto de las altas temperatura entre 160 y 260°C (*Rowell et al. 2009; Kasemsiri et al. 2012; Mahnert et al. 2013; Xing and Li 2014*) la que contribuye principalmente a la disminución de los EMC ya que son estas las que mayor cantidad de grupos -OH aportan a la pared celular seguida de celulosa y lignina (*Christensen and Kelsey 1959*).

En cuanto a la celulosa, la conversión de regiones amorfas en cristalinas más estables térmicamente (*Fengel and Wegener 1989*), también ha podido contribuir a una menor cantidad de grupos -OH accesibles y como consecuencia menores EMC.

El contenido relativo de lignina también ha aumentado. Estos resultados coinciden con los obtenidos por *Kamdern et al. (2002)* y *Boonstra and Tjeerdsma (2006)* y aunque se acepta que la lignina es el componente más estable térmicamente de la pared celular (*Hill, 2006*), puede ocurrir cierta degradación térmica de la lignina a temperaturas relativamente bajas, con la producción de diversos productos de descomposición fenólica (*Sandermann and Agustín 1964*) y a la aparición de nuevos enlaces cruzados en la estructura de la red de lignina (*Hill 2006*), pero no está aún muy claro de qué manera contribuye esto a la higroscopicidad de la madera.

Así mismo, como en otros trabajos anteriores (Biziks et al. 2014; Cermak et al. 2015), se ha producido un aumento del contenido relativo de extractivos en la madera tratada térmicamente, que podrían provocar el llenado de los nanoporos de la matrix de la pared celular, especialmente en maderas de frondosas, en las que los porcentajes de extracción son mayores y se pueden multiplicar x10 según el tipo de tratamiento térmico, reduciendo así la penetración de las moléculas de agua, dando lugar a una reducción en la higroscopicidad de la madera, puesta de manifiesto en la disminución de los EMC después de la modificación térmica (Biziks et al. 2014; Wentzel et al. 2018). Sin embargo, el bajo contenido de extractos en la madera tratada térmicamente en este trabajo probablemente no habría afectado el contenido de EMC.

	Madera sin tratar		Madera termotratada	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Glucosa	41,24 ^a	0,19	48,81 ^b	0,17
Xilosa	13,45 ^a	0,06	8,01 ^b	0,16
Galactosa	0,00 ^a	0,00	0,00 ^a	0,00
Arabinosa	1,73 ^a	0,00	0,77 ^b	0,03
Manosa	9,65 ^a	0,05	9,97 ^b	0,08
Total azúcar	66,06 ^a	0,30	67,57 ^b	0,22
Celulosa	38,02 ^a	0,17	45,49 ^b	0,20
Hemicelulosa	28,04 ^a	0,13	22,08 ^b	0,02
Hexosas	12,86 ^a	0,07	13,29 ^b	0,11
Pentosas	15,18 ^a	0,06	8,79 ^b	0,13
Lignina soluble	0,63 ^a	0,01	0,82 ^b	0,08
Lignina klasson	27,56 ^a	0,13	29,60 ^b	0,26
Lignina	28,19 ^a	0,14	30,42 ^b	0,18
Extractivos	1,20 ^a	0,00	1,60 ^b	0,00

Tabla 4.24.- Composición química de madera sin tratar y termotratada. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.28.- Contenido de los componentes principales de madera sin tratar y termotratada

En contra de lo esperado, los espectros de FTIR (*Tabla 4.25; Fig. 4.29*), muestran los mismos picos y no se han detectado cambios sustanciales. Debido a la degradación de las hemicelulosas, el pico carbonilo debería haberse visto afectado, sin embargo, no ha ocurrido así. La diferencia estadísticamente significativa del contenido de hemicelulosas (*Tabla 4.24*) 28,04 % en madera sin tratar frente a 22,08% en madera tratada no ha sido suficiente para provocar la desaparición del grupo carbonilo. Ese descenso del contenido de hemicelulosas, sin duda contribuye al descenso de los EMC, sin embargo, otros cambios producidos en el seno de la ultraestructura, distintos a los conocidos, faltan para explicar la influencia de los tratamientos térmicos en la pared celular.

Figura 4.29.- ATR-FTIR espectros de la madera sin tratar y termotratada.

Grupo funcional	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Madera sin tratar		Madera termotratada	
		x	σ	x	σ
Hidroxilo (-OH)	3400-3500	3337,94 ^a	0,62	3352,88 ^b	0,62
C-H enlace	2890-2930	2892,54 ^a	0,62	2890,53 ^b	0,62
Carbonilo (C=O) ¹	1730-1750	1729,35 ^a	0,76	1728,39 ^b	0,48
Lignina ²	1510	1507,82 ^a	0,34	1508,78 ^b	0,34
Lignina	1596	1601,59 ^a	1,04	1600,33 ^b	0,48
CH ₃ , CH ₂ ³	1370	1370,18 ^a	1,04	1368,73 ^a	1,60
Carboxilo (C-O)	1200	1264,83 ^a	0,90	1264,35 ^a	0,62

Tabla 4.25.- Principales grupos funcionales presentes en la madera y sus bandas de absorción (*Barker and Owen 1999; Chang and Chang 2002; Michell and Higgins 2002*)

¹ Vibración de los grupos acetilo y carboxilo del anillo de xilano.

² Vibraciones del anillo de benceno en la lignina.

³ Deformación tanto en la celulosa como en la hemicelulosa.

Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

2D XRD de las muestras de madera muestra un patrón de textura de fibra característico con intensidades concentradas en arcos debido a la orientación preferida de los cristales de celulosa con su eje c alineado paralelo a las fibras y girado alrededor del eje de la fibra (Tabla 4.26, Fig. 4.30). Este efecto es más obvio para los reflejos de celulosa 004 y 200, que están relacionados con las direcciones del cristal orientadas ortogonalmente (ejes c y a, respectivamente). La dispersión angular (AS₂₀₀) de los arcos mostrados en los 200 anillos de reflexión (anillos de Debye) se puede utilizar para medir la dispersión en la orientación del cristal de celulosa. El valor de AS₂₀₀, calculado a partir de escaneos γ para la reflexión principal de celulosa 200, varía de 51,8° para madera sin tratar (*P. radiata* sin tratar) a 31,1° en madera modificada térmicamente (*P. radiata* modificada térmicamente) (Tabla 4.26). Los patrones 2D XRD permiten diferenciar entre la fracción de celulosa orientada aleatoriamente que contribuye de manera homogénea a todo el anillo de Debye de la fracción de celulosa altamente cristalina que muestra una fuerte orientación preferencial y que contribuye a los arcos. La contribución de esta fracción de regiones poco cristalina orientada al azar disminuye con el tratamiento térmico (valores de fracción orientada más altos). Además, los escaneos 2 θ de las muestras de madera calculadas a partir de patrones 2D XRD muestran un ensanchamiento de picos altamente anisotrópico a medida que los cristales de celulosa se alargan a lo largo del eje c, produciendo picos más nítidos para los reflejos 004 (0,5-1,0°) que para los 200 reflejos (2,8-3,7°) (Fig. 4.31). El tamaño del cristalito a lo largo del eje c y el eje a, calculado a partir del ensanchamiento máximo de las reflexiones 004 y 200 utilizando la ecuación de Scherrer, es de aproximadamente 120 y 25 Å, respectivamente. Los datos de XRD también muestran que la madera de *P. radiata* modificada térmicamente tiene una mayor cristalinidad (tamaños de cristalitos más grandes), particularmente para la fracción de celulosa preferentemente orientada (Orientada) (Tabla 4.26). Durante el calentamiento, el tamaño de cristalito promedio (Total) se acercó más al de las regiones de celulosa orientadas altamente cristalinas (Orientadas), lo que demuestra que la mayoría de las regiones de celulosa poco cristalinas menos ordenadas (Aleatorio) se reorganizan y recrystalizan adquiriendo una configuración más cercana a la celulosa orientada altamente cristalina.

Tamaño del cristalito (Å)		Madera sin tratar	Madera termotratada
Toda	Eje-c	95,1 ^a ±7,4	131,0 ^b ±15,0
Toda	Eje-a	23,8 ^a ±2,0	26,9 ^a ±3,9
Orientada	Eje-c	116,7 ^a ±8,2	122,9 ^a ±12,0
Orientada	Eje-a	27,2 ^a ±0,4	30,2 ^b ±0,1
Aleatoria	Eje-c	48,4 ^a ±2,9	44,2 ^a ±4,6
Aleatoria	Eje-a	23,4 ^a ±2,0	23,9 ^a ±5,1
AS_200 (deg.)		51,8 ^a ±0,7	31,1 ^b ±11,7
Fracción orientada		0,39 ^a ±0,03	0,69 ^a ±0,44

Tabla 4.26.- Tamaño del cristalito de celulosa y parámetros de orientación de muestras de madera modificadas térmicamente y sin tratar. AS_200 es la extensión angular de los arcos mostrados en la reflexión 200. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

Figura 4.30.- Patrón 2D XRD de muestras de madera de *P. radiata* analizadas con sus fibras orientadas perpendicularmente al haz de rayos X. **A.-** Madera sin tratar; **B.-** Madera termotratada

Figura 4.31.- Escaneo 2θ calculado de muestras de *P. radiata* sin tratar y termotratada

Coincidiendo con los resultados de este trabajo (Tabla 4.27), otros autores han llegado a los mismos resultados, afirmando que la cristalinidad de la madera aumenta tras el tratamiento térmico (Bhuiyan et al. 2000; Akgul et al. 2007; Huang et al. 2012; Yildiz and Gumuskaya 2007; Wang et al. 2018). Esto significa que hay una menor cantidad sitios polares -OH disponibles. Este aumento de la cristalinidad puede explicarse por la descomposición de las regiones amorfas en la celulosa (Boonstra and Tjeerdsma 2006; Wikber and Maunu 2004; Bhuiyan and Hirai 2005) y hemicelulosas (Hill 2006; Olek and Bonarski 2014), o por la cristalización de la celulosa amorfa (Esteves and Pereira 2009; Inagaki et al. 2010; Olek and Bonarski 2014). Otros autores explican el aumento de la cristalinidad por el aumento de la movilidad de las cadenas de celulosa en presencia de humedad y temperaturas elevadas (Bhuiyan et al. 2000) provocando una reorganización o reorientación de las regiones paracristalinas (Bhuiyan et al. 2000; Olek and Bonarski 2014; Xing et al. 2016; Yin et al. 2017) de las moléculas de celulosa, donde el tamaño del cristalito también puede aumentar. Esta reorganización ultraestructural de la celulosa desde el estado paracristalino (menos ordenado) hasta el cristalino, produce una reducción adicional en los sitios de sorción disponibles (Jalaludin et al. 2010). Hill (2006) confirmó que, durante la modificación térmica, una parte de la celulosa paracristalina con grupos OH accesibles se convierte en formas cristalinas con grupos OH bloqueados. Ambos mecanismos, una recrystalización de las regiones paracristalinas y la orientación de las regiones cristalinas, podrían explicar los cambios estructurales inducidos térmicamente que se observan en la madera de *P. radiata* en este estudio. Este proceso de orientación podría deberse a una propagación del frente de cristalización de la celulosa por epitaxia (nucleación y crecimiento orientados) a partir de las regiones orientadas altamente cristalinas durante el proceso de recrystalización. Esto explicaría el aumento en el grado de orientación del cristal (valores más bajos de AS₂₀₀), valores de fracción orientada más altos y valores de tamaño de cristalito más grandes. Por lo tanto, en la madera tratada térmicamente, la mayor parte de la celulosa se encuentra en regiones altamente cristalinas y ordenadas.

	CrI(%)		D ₂₀₀ (Å)	
	$\bar{x}$	σ	$\bar{x}$	σ
Madera sin tratar	43,20 ^a	1,99	20,97 ^a	0,15
Madera termotratada	47,00 ^a	4,42	24,70 ^b	0,78

Tabla 4.27.- Datos de cristalinidad del análisis de refinamiento de Rietveld de patrones de difracción de rayos X en polvo. **D₂₀₀**.- Tamaño medio del cristal, **CrI**.- Índice de cristalinidad. Superíndices diferentes indican diferencias significativas (p-valor < 0,05).

El uso de difracción de rayos-X 2D permite afirmar que además de aumentar la cristalinidad de la madera, se produce una reorganización ultraestructural con un mayor grado de orientación de los cristales de celulosa.

Como en otros trabajos el punto de saturación de las fibras (PSF) es menor en madera termotratada (Jalaludin *et al.* 2010; Murata *et al.* 2013; Olek *et al.* 2012), como consecuencia, entre otros factores de la menor cantidad de grupos -OH disponibles. El calor neto isostérico de sorción es mayor en desorción que en sorción para ambos tipos de maderas (Tabla 4.28, Fig. 4.32).

	Sorción				Desorción			
	PSF(%)	Calor isostérico neto q_s (KJ/mol)		W_0 Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)	PSF(%)	Calor isostérico neto q_s (KJ/mol)		W_0 Calor total de mojado (KJ/mol madera seca)
		Max	min			Max	Min	
Madera sin tratar	27,32	6,57	1,06	0,70	28,91	11,59	1,62	1,39
Madera termotratada	16,64	6,09	1,95	0,69	18,41	9,46	2,83	1,07

Tabla 4.28.- Parámetros termodinámicos de madera sin tratar y termotratada.

Figura 4.32.- Comparación de los calores isostéricos netos de sorción y desorción de la madera sin tratar y termotratada.

Este comportamiento tiene lugar porque el proceso de desorción requiere mayor energía que el proceso de sorción (*Siau 1995; Avramidis 1997*). La mayor cristalinidad y el menor número de sitios activos de la madera termotratada, hacen que la energía invertida en el proceso de desorción sea menor en la madera termotratada que en la madera sin tratar.

A medida que aumenta el EMC el calor neto isotérico decrece, siendo más pronunciado en desorción que en sorción. Este comportamiento ha sido observado en otros estudios, tanto en coníferas como en frondosas (*Weichert 1963; Avramidis and Dubois 1992; Peralta et al. 1997; Hill et al. 2010*) como consecuencia de la fuerte interacción entre los sitios activos y las moléculas de agua para contenidos de EMC bajos (*Telis et al. 2000*), debido a la existencia de un número elevado de grupos polares en la superficie del material que es ocupado por las moléculas de agua formando la monocapa (*McMinn and Magee 2003*). Una vez que los sitios activos han sido ocupados, las moléculas de agua que se unen a los sitios menos activos dan como resultado menores calores de sorción (*Li et al. 2011*). Al disminuir los EMC en la madera termotratada, esto supone que dicha madera tenga un menor balance energético en el proceso de sorción.

Como era de esperar en ambos tipos de maderas el calor total de mojado es mayor en desorción que en sorción, debido a que en el proceso de desorción se ve involucrada mayor cantidad de energía.

Referencias

- Akgul M, Gumuskaya E, Korkut S (2007) Crystalline structure of heat-treated Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and Uludag fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.) wood. *Wood Sci Technol* 41:281-289. <https://doi.org/10.1007/s00226-006-0110-9>
- Avramidis S, Dubois J (1992) Sorption energies of some Canadian species. *Holzforschung* 46:177-179.
- Avramidis S (1997) The basics of sorption. Paper presented at the proceedings of International Conference of COST Action E8: Mechanical Performance of Wood and Wood Products. Copenhagen, 1-16.
- Bardet M, Foray MF, Maron S, Goncalves P, Trn QK (2004) Characterization of wood components of Portuguese medieval dugout canoes with high-resolution solid-state-NMR. *Carbohydr Polym* 57:419-424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.012>
- Barker B, Owen NL (1999) Identifying softwoods and hardwoods by infrared spectroscopy. *J Chem Educ* 76(12):1706-1709. <https://doi.org/10.1021/ed076p1706>
- Bhuiyan MTR, Hirai N, Sobue N (2000) Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. *J Wood Sci* 46 (6):431-436. <https://doi.org/10.1007/BF00765800>
- Bhuiyan T, Hirai N (2005) Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. *J Wood Sci* 51:42-47.
- Biziks V, Andersons B, Sansonetti E, Andersone I, Militz H, Grinins J (2014) One-stage thermo-hydro treatment (THT) of hardwoods: an analysis of form stability after five soaking-drying cycles. *Holzforschung* 69(5):563-571.
- Bjordal CG, Nilsson T, Daniel G (1999) Microbial decay of waterlogged wood found in Sweden applicable to archaeology and conservation. *Int Biodeter Biodegr* (43):63-73. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(98\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(98)00070-5)
- Blanchette RA (1995) Biodeterioration of archaeological wood. *CAB Biodeterioration Abstracts* 9:113-127.
- Blanchette RA (2000) A review of microbial deterioration found in archaeological wood from different environments. *Int Biodeter Biodegr* 46:189-204. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(00\)00077-9](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00077-9)
- Boonstra MJ, Tjeerdsma B (2006) Chemical analysis of heat-treated softwoods. *Holz Roh Werkst* 64(3):204-211.
- ermk P, Rautkari L, Horacek P, Saake B, Rademacher P, Sablik P (2015) Analysis of dimensional stability of thermally modified wood affected by re-wetting cycles. *BioResources* 10(2):3242-3253.
- Chang HT, Chang ST (2002) Moisture excluding efficiency and dimensional stability of wood improved by acylation. *Bioresource Technol* 85:201-204. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00085-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00085-8)
- Christensen GN, Kelsey KE (1959) The rate of sorption of water vapor by wood. *Holz Roh Werkst* 17:178-188.
- Englund ET, Thygesen LG, Svensson S, Hill C (2013) A critical discussion of the physics of wood-water interactions. *Wood Sci Technol* 47:141-161. <https://doi.org/10.1007/s00226-012-0514-7>
- Esteban LG, Gril J, de Palacios P, Guindeo A (2005) Reduction of wood hygroscopicity and associated dimensional response by repeated humidity cycles. *Ann For Sci* 62(3):275-284. <https://doi.org/10.1051/forest:2005020>

- Esteban LG, Fernandez FG, Guindeo A, de Palacios P, Gril J (2006) Comparison of the hygroscopic behaviour of 205-year-old and recently cut juvenile wood from *Pinus sylvestris* L. *Ann For Sci* 63:309-317. <https://doi.org/10.1051/forest:2006010>
- Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, Guindeo A, Cano NN (2008a) Sorption and thermodynamic properties of old and new *Pinus sylvestris* wood. *Wood Fiber Sci* 40:111-121.
- Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, Guindeo A, Conde M, Baonza V (2008b) Sorption and thermodynamic properties of juvenile *Pinus sylvestris* L. wood after 103 years of submersion. *Holzforschung* 62:745-751. <https://doi.org/10.1515/HF.2008.106>
- Esteban LG, de Palacios P, García Fernandez F, Martín JA, Genova M, Fernandez-Golfin JI (2009) Sorption and thermodynamic properties of buried juvenile *Pinus sylvestris* L. wood aged $1,170 \pm 40$ BP. *Wood Sci Technol* 43:140-151. <https://doi.org/10.1007/s00226-009-0261-6>
- Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, Garcia-Amorena I (2010) Effects of burial of *Quercus* spp. wood aged 5910 ± 250 BP on sorption and thermodynamic properties. *Int Biodeter Biodegr* 64:371-377. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.01.010>
- Esteban LG, Simón C, Fernández FG, de Palacios P, Martín-Sampedro R, Eugenio ME, Hosseinpourpia R (2015) Juvenile and mature wood of *Abies pinsapo* Boissier: sorption and thermodynamic properties. *Wood Sci Technol* 49:725-738. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0730-z>
- Esteves BM, Pereira HM (2009) Wood modification by heat treatment: a review. *Bioresources* 4(1):370-404.
- Fengel D, Wegener G (1989) *Wood: Chemistry. Ultrastructure. Reactions.* Walter De Gruyter, Berlin.
- Fengel D (1991) Aging and fossilization of wood and its components. *Wood Sci Technol* 25:153-177. <https://doi.org/10.1007/BF00223468>
- Fernandez FG, Esteban LG, de Palacios P, Simón C, Garcia-Iruela A, de la Fuente J (2014) Sorption and thermodynamic properties of *Terminalia superba* Engl. and Diels. and *Triplochiton scleroxylon* K. Schum. through the 15, 35 and 50 °C sorption isotherms. *Eur J Wood Wood Prod* 72:99-106. <https://doi.org/10.1007/s00107-013-0752-x>
- Ferraz A, Guerrab A, Mendonça R, Masarina Marcos F, Vicentim P, Aguiar A, Pavand PC (2008) Technological advances and mechanistic basis for fungal biopulping. *Enzyme Microb Tech* 43(2):178-185. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2007.10.002>
- Gelbrich J, Mai C, Militz H (2008) Chemical changes in wood degraded by bacteria. *Int Biodeter Biodegr* 61:24-32. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.06.007>
- Guo J, Zhou H, Stevanic JS, Dong M, Yu M, Salmén L, Yin Y (2018) Effects of ageing on the cell wall and its hygroscopicity of wood in ancient timber construction. *Wood Sci Technol* 52:131-147. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0956-z>
- Hernandez RE (2007) Moisture sorption properties of hardwoods as affected by their extraneous substances, wood density, and interlocked grain. *Wood Fiber Sci* 39:132-145.
- Hill C (2006) *Wood Modification. Chemical, Thermal and Other Processes.* John Wiley and Sons, Ltd, Hoboken, USA. <https://doi.org/10.1002/0470021748>.
- Hill CAS, Norton A, Newman G (2009) The water vapor sorption behavior of natural fibers. *J Appl Polym Sci* 112:1524-1537. <https://doi.org/10.1002/app.29725>
- Hill C, Norton AJ, Newman G (2010) The water vapour sorption properties of Sitka spruce determined using a dynamic vapour sorption apparatus. *Wood Sci Technol* 44:497-514. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0305-y>

- Hill C, Ramsay J, Keating B, Laine K, Rautkari L, Hughes M, Constant B (2012) The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. *J Mater Sci* 47(7):3191-3197. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6154-8>
- Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Holstein N, Mai C (2017) Dynamic vapour sorption and water-related properties of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood pre-treated with proton acid. *Polym Degrad Stabil* 138:161-168.
- Hosseinpourpia R, Adamopoulos S, Mai C (2018) Effects of Acid Pre-Treatments on the Swelling and Vapor Sorption of Thermally Modified Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) Wood. *Bioresources* 13(1):331-345.
- Huang X, Kocaefe D, Kocaefe Y, Boluk Y, Pichette A (2012) Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. *Polym Degrad Stabil* 97(7):1197-1214. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.022>
- Iiyama K, Kasuya N, Lam TBT, Nakano J, Sakaguchi H (1988) Chemical characterization of ancient buried wood. *Holzforschung* 42:5-10. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1988.42.1.5>
- Inagaki T, Siesler HW, Mitsui K, Tsuchikawa S (2010) Difference of the crystal structure of cellulose in wood after hydrothermal and aging degradation: a NIR spectroscopy and XRD study. *Biomacromolecules* 11(9):2300-2305. <https://doi.org/10.1021/bm100403y>
- Jalaludin Z, Hill CAS, Xie Y, Samsi HW, Husain H, Awang K, Curling SF (2010) Analysis of the water vapour sorption isotherms of thermally modified acacia and sesendok. *Wood Mater Sci Eng* 5(3-4):194-203.
- Kamdem DP, Pizzi A, Jermannaud A (2002) Durability of heat-treated wood. *Holz Roh Werkst* 60(1):1-6.
- Kasemsiri P, Hizirolu S, Rimdusit S (2012) Characterization of heat treated Eastern red cedar (*Juniperus virginiana* L.). *J Mater Process Tech* 212:1324-1330. <https://doi.org/10.1016/j.matprotec.2011.12.019>
- Keating BA, Hill CAS, Sun D, English R (2013) The water vapour sorption behaviour of a galactomannan cellulose nanocomposite film analysed using parallel exponential kinetics and the Kelvin-Voigt viscoelastic model. *J Appl Polym Sci* 129(4): 2352-2359.
- Kim YS (1990) Chemical characteristics of waterlogged archaeological wood. *Holzforschung* 44(3):169-172. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1990.44.3.169>
- Kollmann F (1959) *Tecnología de la Madera y sus Aplicaciones*. Tomo primero. Traducida de la segunda edición alemana por el Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Ministerio de Agricultura, Dirección General de Montes, Caza y Pesca Fluvial, Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencia y el Servicio de la Madera, Madrid, Spain.
- Kymäläinen M, Rautkari L, Hill CAS (2015) Sorption behaviour of torrefied wood and charcoal determined by dynamic vapour sorption. *J Mater Sci* 50:7673-7680. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9332-2>
- Kymäläinen M, Ben Mlouka S, Belt T, Merk V, Liljeström V, Hänninen T, Uimonen T, Kostianen M, Rautkari L (2018) Chemical, water vapour sorption and ultrastructural analysis of Scots pine wood thermally modified in high-pressure reactor under saturated steam. *J Mater Sci* 53(4):3027-3037. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1714-1>
- Lesar B, Gorisek Z, Humar M (2009) Sorption properties of wood impregnated with boron compounds, sodium chloride and glucose. *Dry Technol* 2:94-102. <https://doi.org/10.1080/07373930802565947>

- Li T, Cheng D, Avramidis S, Walinder MEP, Zhou D (2017) Response of hygroscopicity to heat treatment and its relation to durability of thermally modified wood. *Constr Build Mater* 144:671-676.
- Li XJ, Cao ZY, Wei ZY, Feng QY, Wang JS (2011) Equilibrium moisture content and sorption isosteric heats of five wheat varieties in China. *J Stored Prod Res* 47:39-47. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2010.10.001>
- Majka J, Czajkowski L, Olek W (2016) Effects of Cyclic Changes in Relative Humidity on the Sorption Hysteresis of Thermally Modified Spruce Wood. *Bioresources* 11(2):5265-5275. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.5265-5275>
- Manhert KC, Adamopoulos S, Koch G, Militz H (2013) Topochemistry of heat-treated and N-methylol melamine-modified wood of koto (*Pterygota macrocarpa* K. Schum) and limba (*Terminalia superba* Engl. and Diels). *Holzforschung* 67(2):137-146. <https://doi.org/10.1515/hf-2012-0017>
- McMinn WAM, Magee TRA (2003) Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *J Food Eng* 60:157-165. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00036-0)
- Mendonça RT, Jara JF, González V, Elissetche JP, Freer J (2008) Evaluation of the white-rot fungi *Ganoderma australe* and *Ceriporiopsis subvermispora* in biotechnological applications. *J Ind Microbiol Biotechnol* 35(11):1323-30. <https://doi.org/10.1007/s10295-008-0414-x>
- Michell AJ, Higgins HG (2002) Wood Chemistry. Infrared Spectroscopy in Australian Forest Products Research, CSIRO Forestry and Forest Products, Victoria, Australia.
- Militz H (2002) Heat treatment of wood: European processes and their background. In: Paper presented at the proceedings of conference on Enhancing the durability of lumber and engineered wood products, 11–13 Feb Kissimmee, Orlando.
- Murata K, Watanabe Y, Nakano T (2013) Effect of Thermal Treatment on Fracture Properties and Adsorption Properties of Spruce Wood. *Materials* 6:4186-4197. <https://doi.org/10.3390/ma6094186>
- Navi P, Sandberg D (2011) Thermo-Hydro-Mechanical Processing of Wood. EPFL Press, Lausanne, Switzerland.
- Olek W, Majka J, Czajkowski Ł (2012) Sorption isotherms of thermally modified wood. *Holzforschung* 67:183-191.
- Olek W, Bonarski JT (2014) Effects of thermal modification on wood ultrastructure analyzed with crystallographic texture. *Holzforschung* 68:721-726. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0165>
- Peralta PN, Bangi AP, Lee AWC (1997) Thermodynamics of moisture sorption by the giant-timber bamboo. *Holzforschung* 51:177-18. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1997.51.2.177>
- Petr P, Dejmal A (2014) Moisture absorption and dimensional stability of poplar wood impregnated with sucrose and sodium chloride. *Maderas-Cienc Tecnol* 16:299-311.
- Popescu CM, Hill C (2013) The water vapour adsorption-desorption behaviour of naturally aged *Tilia cordata* Mill. *Wood Polym Degrad Stabil* 98:1804-1813. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.021>
- Rautkari L, Hill C, Curling S, Jalaludin Z, Ormondroyd G (2013) What is the role of the accessibility of wood hydroxyl groups in controlling moisture content? *J Mater Sci* 48:6352-6356. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7434-2>
- Rowell RM, Ibach ER, McSweeney J, Nilsson T (2009) Understanding decay resistance dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. In:

Proceedings of the 4th European Conference on Wood Modification. Stockholm, Sweden pp 489-502. <https://doi.org/10.1080/17480270903261339>

- Sanderman W, Augustín H (1964) Chemical investigations on the thermal decomposition of wood—Part III: chemical investigation on the course of decomposition. *Holz Roh Werkst* 22(10):377-386.
- Siau JF (1995) Wood: Influence of moisture on physical properties. Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blackburg, VA.
- Simón C, Esteban LG, de Palacios P, Fernandez FG, García-Iruela A, Martín-Sampedro R, Eugenio ME (2017) Sorption and thermodynamic properties of wood of *Pinus canariensis* C. Sm. ex DC. buried in volcanic ash during eruption. *Wood Sci Technol* 51:517-534. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0884-3>
- Singh AP (2012) A review of microbial decay types found in wooden objects of cultural heritage recovered from buried and waterlogged environments. *J Cult Herit* 13:516-520. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2012.04.002>
- Song KL, Yin YF, Salmen L, Xiao F and Jiang X (2014) Changes in the properties of wood cell walls during the transformation from sapwood to heartwood. *J Mater Sci* 49:1734-1742. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7860-1>
- Sun B, Wang Z, Liu JJ (2017) Changes of chemical properties and the water vapour sorption of *Eucalyptus pellita* wood thermally modified in vacuum. *Wood Sci* 63(2):133-139. <https://doi.org/10.1007/s10086-016-1601-4>
- Tarmian A, Mastouri A (2019) Changes in moisture exclusion efficiency and crystallinity of thermally modified wood with aging. *IForest* 12(1):92-97. <https://doi.org/10.3832/ifor2723-011>
- Telis VRN, Gabas AL, Menegalli FC, Telis-Romero J (2000) Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. *Thermochim Acta* 343:49-56. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(99\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(99)00379-2)
- Wang X, Chen X, Xie X, Wu Y, Zhao L, Li Y, Wang S (2018) Effects of thermal modification on the physical, chemical and micromechanical properties of Masson pine wood (*Pinus massoniana* Lamb.). *Holzforschung* 72(12):1063-1070. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0205>
- Wangaard FF, Granados LA (1967) The effect of extractives on water-vapor sorption by wood. *Wood Sci Technol* 1:253-277.
- Weichert L (1963) Investigations on sorption and swelling of spruce, beech and compressed beech wood between 20° and 100°. *Holz Roh Werkst* 21:290-300. <https://doi.org/10.1007/BF02610962>
- Wentzel M, Altgen M, Militz H (2018) Analyzing reversible changes in hygroscopicity of thermally modified eucalypt wood from open and closed reactor systems. *Wood Sci Technol* 52:889-907. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1012-3>
- Wikberg H, Maunu S (2004) Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. *Carbohydr Polym* 58:461-466.
- Xing D, Li J (2014) Effects of heat treatment on thermal decomposition and combustion performance of *Larix* spp. *Wood Bioresources* 9(3):4274-4287.
- Xing D, Li J, Wang X, Wang S (2016) In situ measurement of heat-treated wood cell wall at elevated temperature by nanoindentation. *Ind Crops Prod* 87:142-149.
- Yildiz S, Gümüşkaya E (2007) The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. *Build Environ* 42:62-67.

- Yilgör N, Köse C, Kartal SN (2005) Effect of 300 year water-logging on chemical properties and natural decay and termite resistance of wood *Abies bornmuleriana* M. Wood Res-Slovakia 50:35-42.
- Yin J, Yuan T, Lu Y, Song K, Li H, Zhao G, Yin Y (2017) Effect of compression combined with steam treatment on the porosity, chemical composition and cellulose crystalline structure of wood cell walls. Carbohydr Polym 155:163-172.
- Zahian J, Hill C, Hashim WS, Dahlan JM, Sun DY (2011) Analysis of the water vapour sorption isotherms of oil palm trunk and rubberwood. J Trop For Sci 23:97-105.
- Zelinka SL, Glass SV, Thybring EE (2018) Myth versus reality: Do parabolic sorption isotherm models reflect actual wood–water thermodynamics? Wood Sci Technol 52:1701-1706. <https://doi.org/10.1007/s00226-018-1035-9>

5. Conclusiones

Conclusiones particulares

Madera en contacto con sal

- Los EMC de la madera en contacto prolongado con la sal son superiores a los de la madera recién cortada para las dos isotermas estudiadas, salvo para el primer tramo de las isotermas de sorción donde se podría producir el bloqueo mecánico de los centros activos hasta que la sorción por multicapa domina sobre la sorción por monocapa.
- Los puntos a partir de los cuales la sorción por multicapa domina sobre la sorción por monocapa son particularmente bajos en la madera en contacto con la sal.
- Los contenidos de celulosa y hemicelulosas son significativamente menores en la madera en contacto la sal; por el contrario, esta madera presenta un mayor contenido de extractos.
- El número de centros activos de sorción es mayor en madera recién cortada.
- El índice de cristalinidad es menor en la madera cubierta de sal.
- Los espectros de infrarrojos muestran una baja intensidad relativa del grupo C=O (pico 1730-1750) en la madera en contacto con sal lo que significa que el contenido relativo de ácido glucurónico del xilano se redujo en comparación con el de la madera recién cortada.
- La energía involucrada en el proceso de desorción es mayor que en el de sorción. El calor total de mojado es mayor en madera en contacto con sal.

Madera arqueológica sepultada durante 400 años

- La madera arqueológica tiene mayores EMC que la madera madura de referencia y esta a su vez mayores que la madera juvenil de referencia.
- Los puntos de la isoterma donde la fisisorción domina sobre la quimisorción son mayores en la madera arqueológica, lo que significa una mayor contribución de la monocapa al proceso de sorción.
- La intensidad de los picos de absorbancia de la madera arqueológica es menor que la de la madera de referencia juvenil y madura. Además, el pico 1740 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace acetil y carbonil en el anillo de xilano está ausente en la madera arqueológica. Esto significa la desacetilación y degradación de las hemicelulosas.

- La degradación de las hemicelulosas junto al bajo grado de cristalinidad de la celulosa han contribuido a aportar un mayor número de grupos polares y estos a su vez a mayores EMC en madera arqueológica.
- El envejecimiento de la madera y su consiguiente degradación no sólo ha provocado una notable reducción de la cristalinidad, sino una desorganización de los cristalitos de la celulosa orientados casi al azar.
- El calor isostérico neto decrece a medida que se incrementa el contenido de humedad de equilibrio de la madera, tanto en sorción como en desorción.
- El calor isostérico de la madera arqueológica es mayor que en la madera de referencia (juvenil y madura).
- El mayor calor total de mojado de la madera arqueológica que en la madera de referencia (juvenil y madura), tanto en sorción como en desorción, pone de manifiesto que en el proceso de sorción de madera arqueológica hay una mayor cantidad de calor involucrado.

Madera de chopo sometida a ciclos de vacío-presión

- Al aumentar el número de ciclos de vacío-presión-secado provocan una disminución de los EMC tanto en sorción como en desorción, además la aportación de la monocapa es menor y tanto el área del bucle de histéresis como el número de grupos -OH accesibles disminuyen.
- Los ciclos de vacío presión-secado provocan una disminución del porcentaje de celulosa, hemicelulosas y lignina y su consiguiente influencia en los EMC.
- Los ciclos no han modificado los grupos funcionales de la pared celular.
- La cristalinidad de las muestras aumenta con el número de ciclos, produciéndose una reorganización ultraestructural de la pared celular, concretamente en el aumento del tamaño del cristal de celulosa de la fracción orientada paralela al eje de la fibra.
- La acción conjunta de los ciclos de vacío-presión y temperatura han dado lugar a cambios en la matrix de la pared celular desconocidos que impiden explicar un comportamiento termodinámico justificable a partir del comportamiento higroscópico y estructural de la pared celular.

Madera modificada térmicamente (termotratada)

- La madera modificada térmicamente es menos higroscópica que la madera sin tratar porque los EMC son más bajas. Las áreas del bucle de histéresis son más pequeñas y las pendientes de las derivadas de las isothermas son más bajas, lo que indica que la madera modificada térmicamente es más estable higroscópicamente. Además, los puntos de inflexión son más altos en la multicapa, lo que indica una menor contribución de la multicapa a la EMC en la madera modificada térmicamente.
- La modificación térmica provocó cambios químicos en los componentes de la pared celular, que comprenden la degradación de la hemicelulosa y un aumento en la proporción relativa de los otros componentes principales (celulosa, lignina y extractos). Sin embargo, a pesar de los cambios químicos provocados por la modificación térmica, los picos característicos de los espectros infrarrojos no experimentaron cambios sustanciales.
- En la madera modificada térmicamente, aumentó la cristalinidad y el grado de orientación de los cristales de celulosa. Las regiones de celulosa poco cristalinas y menos ordenadas se reorganizan y recrystalizan adquiriendo la configuración de regiones de celulosa orientadas altamente cristalinas. Esta reorganización podría explicarse por el crecimiento epitaxial de celulosa a partir de las regiones orientadas altamente cristalinas durante el proceso de recrystalización.
- Al disminuir los EMC en la madera termotratada, esto supone que dicha madera tenga un menor balance energético en el proceso de sorción.

Conclusiones generales

- En los cuatro casos se han producido modificaciones químicas de los componentes de la pared celular, en particular la degradación de las hemicelulosas y su consiguiente repercusión en los contenidos de EMC.
- Los EMC de las maderas envejecidas naturalmente han sido superiores a las maderas recién cortadas. Por el contrario, los EMC de las maderas alteradas artificialmente (con ciclos y termotratada) han sido menores.
- Los espectros de infrarrojos (FTIR-ATR) muestran baja intensidad relativa del grupo C=O (pico 1730-1750) perteneciente al ácido glucurónico del xilano en las maderas envejecidas naturalmente, mientras que en las envejecidas artificialmente no hay cambios sustanciales en los grupos funcionales.
- Este distinto comportamiento de envejecimiento natural y artificial está relacionado con los cambios ultraestructurales de la pared celular, en particular, con la disminución de la cristalinidad en la madera envejecida naturalmente y con el aumento de la cristalinidad en la madera modificada artificialmente.
- La madera envejecida naturalmente da lugar a índices de cristalinidad menores y una desorganización de los cristales de celulosa orientada al azar, mientras que la madera envejecida artificialmente da lugar a un aumento de la cristalinidad y a una reorganización estructural que podría explicarse por el crecimiento epitaxial de celulosa a partir de las regiones orientadas altamente cristalinas durante el proceso de recristalización.
- En los cuatro casos estudiados a medida que aumenta el EMC el calor neto isostérico decrece, fruto de la fuerte interacción entre los sitios activos y las moléculas de agua para contenidos de EMC bajos.
- La energía involucrada en el proceso de sorción de las maderas envejecidas naturalmente es mayor que en la madera recién cortada, debido a los mayores EMC. Por el contrario, en la madera termotratada el balance energético es menor por disminución de los EMC. En la madera de chopo no podemos explicar su comportamiento, probablemente fruto de las profundas modificaciones de la matrix de la pared celular afectados por los ciclos de vacío-presión.