

**UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA
FACULTAD DE AGRONOMÍA**

DIFUSIÓN Y PERMEABILIDAD DE MADERA DE *Eucalyptus grandis* Y *Pinus taeda* FRENTE A CONSERVANTES PARA MADERA ACUOSOS

por

**Valentín DELGUE RODRÍGUEZ
Rodrigo HERNÁNDEZ MEDEROS**

**TESIS presentada como uno de
los requisitos para obtener el
título de Ingeniero Agrónomo**

**MONTEVIDEO
URUGUAY
2018**

Tesis aprobada por:

Director:

Ing. Agr. Carlos Mantero

Ing. Quím. (Dra.) Marcela Ibáñez

Ing. Agr. Valentina Benítez

Fecha: 20 de diciembre de 2018.

Autores:

Rodrigo Sebastián Hernández Mederos

Valentín María Delgue Rodríguez

AGRADECIMIENTOS

A Ing. Agr. Carlos Mantero e Ing. Química Marcela Ibáñez, quienes fueron nuestros directores de tesis.

A Mauricio Cáceres, Ing. Agr. Valentina Benítez y al Lic. Álvaro Camargo quienes se interesaron y colaboraron en la preparación de probetas y la realización de ensayos.

Y un especial agradecimiento a nuestras familias, por apoyarnos y acompañarnos en esta etapa y a lo largo de toda la carrera, con el único interés de vernos concretar nuestros objetivos.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
PÁGINA DE APROBACIÓN.....	II
AGRADECIMIENTOS.....	III
LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES.....	VI
1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
2. <u>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</u>	2
2.1. DURABILIDAD NATURAL DE LA MADERA.....	2
2.2. PRESERVANTES Y MÉTODOS DE PRESERVACIÓN DE LA MADERA.....	3
2.3. PERMEABILIDAD DE LA MADERA.....	5
2.4. TEORÍA DE LA PERMEABILIDAD.....	6
2.5. DIFUSIÓN DE LÍQUIDOS EN LA MADERA.....	8
2.6. FACTORES QUE LIMITAN LA DIFUSIÓN EN LA MADERA...	10
2.7. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MADERA DE <i>E. grandis</i> y <i>P. taeda</i>	12
2.8. CARACTERIZACIÓN DEL LEÑO DE <i>Pinus taeda</i>	13
3. <u>MATERIALES Y MÉTODOS</u>	15
3.1. ESPECIES UTILIZADAS.....	15
3.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE LAS ESPECIES ESTUDIADAS.....	16
3.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.....	17
3.3.1. <u>Método tradicional</u>	17
3.3.2. <u>Método de sorción superficial</u>	19

3.4. DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD.....	23
4. <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	27
4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.....	27
4.2. DIFUSIÓN DE PROBETAS USANDO EL MÉTODO TRADICIONAL.....	29
4.3. DIFUSIÓN DEL BORO EN PROBETAS TRATADAS POR MÉTODO DE SORCIÓN SUPERFICIAL.....	30
4.4. PERMEABILIDAD DE LAS PROBETAS.....	31
5. <u>CONCLUSIONES</u>	35
6. <u>RESUMEN</u>	36
7. <u>SUMMARY</u>	37
8. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	38
9. <u>ANEXOS</u>	42

LISTA DE CUADROS E ILUSTRACIONES

Cuadro No.	Página
1. Resultados del análisis químico.....	12
2. Densidad de las probetas de albura seca.....	27
3. Densidad de las probetas de albura verde.....	27
4. Propiedades físicas de <i>Eucalyptus grandis</i>	27
5. Propiedades físicas de <i>Pinus taeda</i>	28
6. Densidad anhidra.....	28
7. Concentración de boro en cada especie.....	30
8. Coeficiente medio de permeabilidad longitudinal de cada especie....	31
9. Medición de permeabilidad longitudinal de <i>E. grandis</i> y <i>E. citriodora</i>	32
10. Absorción según especie y dirección.....	33
 Figura No.	
1. Ley de Poiseuille.....	8
2. Ubicación de los arboles utilizados en los ensayos.....	15
3. <i>Pinus taeda</i>	16
4. <i>Eucalyptus grandis</i>	16
5. Preparación solución preservante.....	16
6. Balanza analítica.....	17
7. Calibre digital.....	17
8. Probetas sumergidas en recipientes de plástico.....	19
9. Cámara y bomba de vacío.....	20
10. Probetas cubiertas con parafina.....	21
11. Oblea.....	21
12. Digestión ácida.....	23
13. Producto obtenido de la digestión ácida de cada muestra.....	23
14. Medición de permeabilidad.....	25
15. Probetas cilíndricas recubiertas con resina.....	26
16. Curvas E2 vs. t para ensayos de coeficiente de difusión.....	29

1. INTRODUCCIÓN

La madera es un material biológico de origen vegetal y composición química compleja, la cual dependiendo de las condiciones en que se encuentre, se va a exponer a distintos tipos de agentes de deterioro, tanto bióticos como abióticos.

La durabilidad natural de una madera dada, depende de diversos factores: la relación albura/duramen, composición química de la madera, contenido de extractivos, lugar de uso final de la madera, tipo de agentes de deterioro y contenido de humedad de la madera (Ibáñez et al., 2009). La principal limitante del uso de maderas con elevada durabilidad natural es que son cada vez más escasas y costosas.

La posibilidad de preservar madera, permite utilizar especies que tradicionalmente han sido consideradas de baja durabilidad natural, así como madera de albura de especies procedentes de plantaciones, lo cual representa una parte importante del volumen industrializado actualmente (FAO, 1986). Los tratamientos con preservantes permiten usar maderas sometidas a condiciones desfavorables debido a un incremento en su durabilidad.

En Uruguay la industria de la madera sólida se abastece de especies como los eucaliptos y pinos (*Eucalyptus grandis*, *Pinus taeda* y *Pinus elliottii*). La madera comercializada de pino posee baja durabilidad natural. En los eucaliptos, la albura, zona de los anillos exteriores de crecimiento del tronco, también tiene baja durabilidad natural y el duramen, zona central del tronco, se ha mostrado susceptible al daño por termites y poco o medianamente durable frente a la acción de hongos xilófagos (Sánchez y Böthig, 2008). Para lograr una mayor durabilidad de la madera de pino y eucalipto debe ser tratada con preservantes.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar y comparar mediante métodos directos e indirectos la permeabilidad y la difusión del boro en maderas de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis*.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. DURABILIDAD NATURAL DE LA MADERA

La durabilidad natural, es la propiedad de la madera a resistir en mayor o menor grado el ataque de agentes de destrucción en condiciones naturales de uso (Eaton y Hale, 1993). Cada especie maderera tiene una durabilidad natural determinada, donde se encuentran especies muy resistentes al ataque de agentes bióticos y abióticos, mientras que otras son muy susceptibles a estos.

La durabilidad natural de una madera dada, depende de diversos factores:

- Relación albura/ duramen
- Composición química de la madera
- Contenido de extractivos
- Lugar de uso final de la madera
- Tipo de organismos a los que está expuesta
- Contenido de humedad de la madera

El duramen de muchas especies contiene determinados extractivos que aumentan su durabilidad ante el ataque de hongos, insectos y otros organismos. La durabilidad natural de algunas especies es debida a la presencia de ciertos extractivos fenólicos, mayoritariamente antocianinas, antoxantinas, ácido hidroxibenzoico, glucósidos y polifenoles (taninos, Eaton y Hale, 1993). En contraste, el contenido de extractivos de la albura y del duramen de las especies menos durables es muy bajo. Los extractivos pueden ser tanto biocidas como hidrofóbicos y estas dos características afectan en gran medida la durabilidad de las maderas. Adicionalmente, el contenido de extractivos varía a lo largo del tronco y entre las partes exteriores e interiores del duramen. La densidad de la madera también tiene un importante papel en la durabilidad, las maderas más densas son en general más resistentes al biodeterioro (Ibáñez et al., 2009).

La durabilidad natural depende también de las condiciones de uso final, por ejemplo, la madera será más susceptible a ser atacada en condiciones cálidas y húmedas que, en climas fríos y secos, por otra parte la posibilidad de ataque será mayor si ésta se encuentra en contacto directo con el suelo (Eaton y Hale, 1993).

Según Ibáñez et al. (2009), la reducción de la vida útil de la madera por deterioro biótico y abiótico, es causa de grandes pérdidas económicas a nivel mundial, puede disminuirse mediante una correcta selección de la especie de madera usada y por la aplicación de los métodos de control disponibles.

El uso de maderas no durables adecuadamente protegidas es más económico que el uso de maderas naturalmente durables, ya que estas se han convertido en escasas

y caras. Los métodos de control más conocidos que eliminan o minimizan el deterioro de la madera por acción de los organismos que la destruyen, incluyen control por aplicación de productos químicos, control de humedad, control térmico, control biológico, alteración de la estructura química de la madera o remoción de determinados constituyentes de la misma.

2.2. PRESERVANTES Y MÉTODOS DE PRESERVACIÓN DE LA MADERA

Al preservar la madera se logra mejorar su durabilidad, otorgándole una mayor resistencia a la biodegradación (FAO, 1986). La madera nacional (pinos y eucaliptos) son maderas de baja durabilidad natural y tienen una menor resistencia mecánica que las maderas provenientes de bosques de zonas cuya distribución es natural. Estas tienen la posibilidad de ser totalmente impregnadas (pinos) y parcialmente impregnadas (eucaliptos) con productos que las hacen menos susceptibles al ataque, confiriendo así una prolongada vida útil (Barreiro y Hirsch, 2011). El principal objetivo de la preservación es incrementar la vida útil de la madera en servicio, disminuyendo los costos de mantenimiento por reemplazos frecuentes de las piezas de madera deterioradas (FAO, 1986).

Existen diversos tipos de preservantes, los cuales difieren en el tipo de solvente en el que son disueltos para impregnar la madera, y se clasifican como oleosos, oleosolubles e hidrosolubles.

Para que un preservante de la madera se considere apropiado, debe cumplir los siguientes requerimientos: toxicidad para un amplio rango de organismos degradantes de la madera (la toxicidad debe ser restringida a ese grupo de microorganismos); alto grado de permanencia (baja volatilidad, resistencia a la lixiviación y estabilidad química); alta penetrabilidad y retención en la madera; que no sea corrosivo y sobre todo que sea económico (Haygreen y Bowyer, 1996).

En general la investigación en conservación de madera ha estado dirigida al desarrollo de: 1) nuevos biocidas con menor eco-toxicidad y toxicidad para los mamíferos; 2) los sistemas de combinación de biocidas que aumentan la efectividad del tratamiento; y 3) las tecnologías de tratamiento innovadoras que reduzcan el impacto ambiental (Barnes y Murphy, 1995).

Los compuestos de boro (bórax y ácido bórico) se utilizan como preservantes de la madera ya que ambos son fungicidas e insecticidas, relativamente baratos y ambientalmente aceptables (Thévenon et al., 2010). Además, son altamente solubles en agua lo que les permite introducirse en madera por métodos convencionales tales como inmersión-difusión o de vacío-presión (Lebow y Morrell, 1989).

Sin embargo, en el ámbito de la protección de la madera, los boratos sólo se utilizan para aplicaciones en interiores no expuestas o en asociación con otros biocidas, debido a su principal desventaja de ser fácilmente lixiviables de la madera tratada cuando están en ambientes húmedos (Thévenon et al., 2010).

El método o procedimiento de aplicación del preservante tiene gran influencia en el resultado del tratamiento. La preservación más eficiente es aquella en que la madera contiene la cantidad justa y necesaria de preservante con una penetración profunda y uniforme y a un costo razonable. En términos generales, los métodos para preservar la madera se agrupan en dos categorías básicas: 1) métodos de prevención y 2) métodos de preservación (Junac, 1988).

Los métodos de prevención conservan la calidad de la madera por un tiempo relativamente corto antes de ser procesadas, aserradas, y secadas (Vaca de Fuentes, 1998).

Los métodos de preservación que protegen a la madera a largo plazo se dividen en los siguientes procesos de tratamientos: 1) procesos sin presión, 2) procesos de vacío simple o doble vacío, 3) procesos a presión y vacío y 4) procesos especiales (Durán, 2001).

Los procesos de preservación sin presión son los más simples para tratar la madera en cuanto a su forma de aplicación, así como en los equipos utilizados, ya que se realizan a presión atmosférica. Entre los más conocidos se encuentran los métodos de aplicación por brocha, aspersión, inmersión, baño caliente-frío y difusión. Este tipo de métodos de preservación proporcionan protección superficial no profunda (Durán, 2001).

Los procesos de preservación de vacío simple y de doble vacío proveen una retención y penetración limitada en la madera, que aun siendo limitada, es superior a la que sufre la madera que es tratada por métodos sin presión. El equipo que se utiliza en este proceso no difiere mucho del equipo convencional que se usa para los procesos de presión-vacío (Watson et al., citados por Durán, 2001).

Los procesos de preservación a presión y vacío son más complejos y requieren de infraestructura y equipos industriales (autoclave o cilindro de tratamiento, bombas de presión y de vacío, tanques de almacenamiento y de preparación de preservante, válvulas, manómetros, etc.) para inyectar el preservante dentro de la estructura porosa de la madera por la acción de la presión del tratamiento. La madera tratada con este tipo métodos logra altas retenciones de preservante, por lo que es recomendable aplicarlo en maderas que se encuentran en condiciones de mayor riesgo.

Los procesos de preservación especiales no requieren el uso de cilindro de tratamiento. Dentro de estos procesos se destacan: el método de Boucherie que usa una presión hidrostática relativamente baja (Durán, 2001).

2.3. PERMEABILIDAD DE LA MADERA

La permeabilidad es la característica básica de la madera que permite el flujo de fluidos durante el proceso de impregnación. Muchos estudios han demostrado que existe una buena correlación entre la permeabilidad de la madera y su tratabilidad (Siau, 1984).

Las plantaciones comerciales de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis* tienen altas tasas de crecimiento por lo que sus características anatómicas y químicas determinan que su densidad aparente no sea elevada. Estas propiedades favorecen a la permeabilidad de la madera, ya que por definición la permeabilidad es la facilidad con que los fluidos se mueven a través de la estructura porosa de un sólido bajo la influencia de un gradiente de presión (Siau, 1995).

Entre otros factores, la permeabilidad influye en la tasa de difusión de los solutos hacia el interior celular, por lo cual la difusión también se vería favorecida por una baja densidad (Willerding y Vianez, 2003).

Existen varias características de la madera que influyen la permeabilidad: 1) la estructura de la madera, 2) tamaño de los poros, 3) la aspiración de las punteaduras y 4) el contenido de humedad (que se explican a continuación, de acuerdo a Durán, 2001).

1) Estructura de la madera: la dirección anatómica es uno de los principales factores estructurales que influyen la permeabilidad de la madera. Debido a la forma alargada y fina de las traqueidas, fibras y vasos, la madera es más fácilmente tratada en la dirección longitudinal que en cualquiera de las 2 direcciones transversales restantes (tangencial y radial). El flujo en la dirección radial se atribuye a las células que forman radios, i.e., el parénquima radial. El flujo que ocurre en dirección tangencial se atribuye al hecho de que la gran mayoría de los pares de punteaduras están localizados en las superficies radiales de las traqueidas adyacentes.

Frecuentemente, la permeabilidad en la dirección radial es más alta que en la tangencial, pero existe una variación considerable y lo contrario ha sido encontrado en algunas especies (Comstock, 1963).

El movimiento forzado de líquidos transversalmente a la fibra, ya sea en dirección radial o tangencial, tiene que vencer la resistencia de muchos tabiques celulares en una distancia corta. La obturación producida por tilosis dificulta también considerablemente la impregnación (Kollmann, 1959).

En latifoliadas de porosidad circular la tilosis se presenta en mayor proporción que en latifoliadas de porosidad difusa (Kollmann, 1959).

La permeabilidad longitudinal es varios órdenes de magnitud mayor que la permeabilidad transversal ($K_l/K_t \geq 10^4$, Comstock, 1963).

2) Tamaño de los poros: el tamaño de los poros es de extrema importancia en relación con la tratabilidad de la madera. De acuerdo con la ley de Poiseuille, la proporción de flujo de un líquido en la madera es directamente proporcional al tamaño del radio del poro elevado a la cuarta potencia (Siau, 1984). Por lo tanto, un pequeño cambio en el tamaño del poro tiene un efecto significativo sobre la proporción de flujo.

3) Aspiración de las punteaduras: una vez que la aspiración de la punteadura ocurre, el flujo debe proceder a través del torus o entre el torus y el borde de la punteadura en lugar del margo que es la porción de la membrana de la punteadura que es más permeable.

A pesar de que la aspiración de las punteaduras también ocurre durante el proceso de secado de la albura, la madera se mantiene lo suficientemente permeable como para permitir un tratamiento fácil de la misma. En el duramen las punteaduras también se aspiran, pero existen otros factores que contribuyen a su cerramiento, tales como la incrustación y oclusión que hacen que el duramen sea más difícil de penetrar con soluciones preservantes (Durán, 2001).

4) Contenido de humedad de la madera: el contenido de humedad de la madera afecta su tratabilidad. Un incremento en el contenido de humedad de la madera por encima del punto de saturación de fibra decrece la porosidad o volumen de espacio vacío en la misma, haciendo difícil la obtención de la retención requerida por las Normas de Preservación de la Madera (AWPA, 2016). Un incremento en el contenido de humedad por debajo del punto de saturación de fibra generalmente reduce la penetración y la proporción de absorción de agua cuando se trata por inmersión en agua (Hayashi et al., 1965).

2.4. TEORÍA DE LA PERMEABILIDAD

Un camino para plantear el problema de flujo en la madera en la escala macroscópica, consiste en el uso de la ley de Darcy, que dio inicio a la ciencia de flujo en medios porosos a comienzos de 1856 y que ha sido la base de los estudios de migración de fluidos en la madera. La ley que lleva su nombre fue obtenida por Darcy en forma experimental, trabajando con medios homogéneos y con un solo fluido. El caudal de un fluido que circula por un medio poroso lineal depende de:

1. Las propiedades geométricas del sistema: Área (A) y Longitud (L).
2. Las características del fluido: principalmente su Viscosidad (μ).
3. Las condiciones de flujo: diferencia de Presión (ΔP) entre los extremos del sistema.

En forma analítica esta dependencia se expresa en la siguiente fórmula (1.1):

$$K = \frac{Q}{A} * \frac{L}{\Delta P} \quad (1.1)$$

Dónde:

K= permeabilidad ($\text{m}^3_{\text{fluido}}/\text{m Pa s}$).

Q= flujo volumétrico (m^3/s).

A= superficie (m^2).

ΔP = diferencia de presión (Pa).

L= longitud (m).

Existen muchas excepciones a la ley de Darcy, especialmente cuando se aplica para evaluar la permeabilidad de la madera.

Los supuestos y las limitaciones de la ley de Darcy son ampliamente discutidos por Muskat (1946), Scheidegger (1974).

Los principales supuestos son:

1. El flujo es viscoso y lineal. Por lo tanto, si la velocidad es lineal, la tasa de flujo volumétrico es directamente proporcional al diferencial de presión aplicado.
2. El fluido es homogéneo e incompresible.
3. El medio poroso es homogéneo.
4. No hay interacción entre el fluido y el sustrato.
5. La permeabilidad es independiente de la longitud de la muestra en la dirección del flujo.

Aunque estos supuestos no se respetan en muchos casos, cuando la ley de Darcy se aplica al flujo de líquidos acuosos a través de la madera, la ecuación básica sigue siendo una relación útil entre el índice de flujo y el gradiente de presión (Siau, 1984).

Con respecto al primer supuesto, el flujo viscoso generalmente ocurre cuando las aberturas del capilar son pequeñas, como lo son en madera. En tales casos, con una viscosidad relativamente alta, existe una elevada relación entre área de superficie y el volumen. Bajo estas condiciones, son improbables las altas velocidades de flujo necesarias para la turbulencia, por lo que también se genera flujo no lineal (Siau y Petty, 1979). El flujo no lineal es a velocidades relativamente bajas, donde un fluido se mueve desde un capilar grande a uno pequeño, como ocurre desde un lumen de una traqueida hacia una apertura de un poro (Siau, 1984).

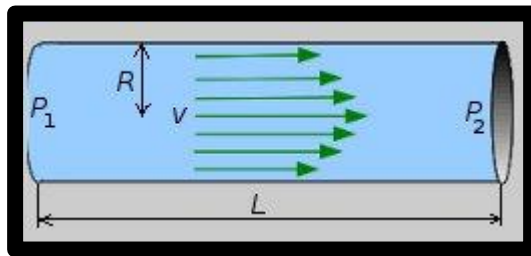
En cuanto al segundo supuesto, los líquidos son esencialmente incompresibles (Siau, 1984).

En lo que se refiere a los supuestos 3 y 4, la madera tiene una estructura extremadamente compleja y no homogénea. Esto es especialmente cierto para las maderas duras. Además, cuando el agua fluye a través de la madera se generan fuerzas de enlace de hidrógeno ejercidas por los sitios de sorción de hidroxilo en la superficie de la pared celular (Siau, 1984).

2.5. DIFUSIÓN DE LÍQUIDOS EN LA MADERA

La ley de Poiseuille describe el flujo de agua a través de la estructura capilar dentro de la madera en respuesta a un gradiente de presión aplicado.

Figura 1. Ley de Poiseuille



$$Q = \frac{\pi * r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \quad (2.1)$$

La ecuación de Poiseuille determina la tasa de fluido Q (volumen por unidad de área), a partir de:

P1= Presión del extremo 1 del tubo.

P2= Presión del extremo 2 del tubo.

(P1-P2)= Caída de presión

L= es el largo del tubo.

r= es el radio del tubo.

n= es el coeficiente de viscosidad.

Sin embargo, el agua y otras moléculas pequeñas pueden migrar a través de las paredes celulares hinchadas, aun cuando la madera es impermeable, y no hay gradiente de presión. Este otro proceso se llama difusión (Walker, 1993).

La difusión es el movimiento espontáneo de un material desde una zona de mayor concentración a una zona de concentración más baja (Stam, 1967). Es un proceso molecular, producido por el deambular al azar de las moléculas individuales (Walker, 1993).

La difusión también puede dividirse en:

1. difusión en estado estacionario, en el caso en que dos caras opuestas de una muestra de madera se mantienen en concentraciones constantes pero diferentes, manteniendo así un gradiente de concentración constante y la creación de una tasa constante de equilibrio de paso.

2. difusión dinámica (estado no estacionario), donde sólo una o ninguna condición de los bordes se mantiene constante. En este caso, el gradiente de concentración cambia continuamente por unidad de distancia con el tiempo.

La difusión en estado estacionario puede expresarse de forma diferencial por la primera ley de Fick (Berrer, 1941), por lo tanto:

$$\frac{dm}{dt} = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) dydz (2.2)$$

En la que el cambio de masa por unidad de tiempo, dm/dt es proporcional al cambio de concentración por unidad de distancia en la dirección de difusión, dc / dx por incremento del área $dy dz$. La proporcionalidad o coeficiente de difusión D es negativo ya que el movimiento de masas se produce en la dirección de disminución de la concentración. En forma integral la ecuación se convierte:

$$\frac{m}{t} = \frac{DA(C1 - C2)}{a} (2.3)$$

en la que A es el área efectiva, a espesor del medio de difusión, y (C_1-C_2) , el cambio de concentración.

La segunda ley de Fick de la difusión, que se aplica a las condiciones dinámicas, afirma lo siguiente:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{Dd^2c}{dx^2} \quad (2.4)$$

en el cual la tasa de cambio de concentración con el tiempo dc/dt en cualquier punto en el medio de difusión en la dirección x es proporcional a la tasa en la cual la variación de concentración con la distancia cambia, esto es, la segunda derivada de concentración con respecto a la distancia, d^2c/dx^2 . No hay una única y sencilla solución integral de esta ecuación diferencial. Varias soluciones han sido derivadas dependiendo de las condiciones de contorno y si el coeficiente de difusión D varía con la concentración c (Barrer, 1941).

A muy bajo contenido de humedad ($< 5\%$) la mayoría de las moléculas de agua están unidas por el hidrógeno directamente a los hidroxilos de la pared celular y se mantienen fuertemente enlazadas. A medida que aumenta el contenido de humedad en la pared celular, se da una acumulación de capas de moléculas de agua, formando una multicapa que serán menos adsorbidas. Cuando se ha alcanzado la saturación de las fibras, las moléculas de agua suficientemente separadas del sustrato subyacente tienen una actividad próxima a la del agua libre. Esto se debe a las fuerzas atractivas que mantienen estas moléculas de agua a las superficies de adsorción son pequeñas. Por lo tanto, se espera que el coeficiente de difusión aumente con el contenido de humedad. Además, aumenta el espacio disponible para la difusión dentro de la pared celular, cuando hay más moléculas de agua y hay una disminución correspondiente en la viscosidad del agua adsorbida. Ambos factores favorecen un incremento en la velocidad de difusión con el aumento de contenido de humedad (Skaar y Siau, 1981).

La madera verde se puede empapar en una solución de sales y con el tiempo estas sales se difundirán hasta que la concentración de sal sea uniforme a través de la madera (Walker, 1993).

2.6. FACTORES QUE LIMITAN LA DIFUSIÓN EN LA MADERA

La difusión de iones en la madera ha sido estudiada para diferentes propósitos, siendo de suma importancia para la fabricación de pasta de celulosa (Robertsen, 1993), y para madera tratada con preservantes (Vinden, 1984).

Los principales factores que limitan la difusión de iones en la madera son:

- Propiedades de la madera: diferentes tipos de madera (en el árbol, albura vs. duramen; madera juvenil vs. madera madura; madera de tracción vs. madera de compresión (gimnospermas); y madera de reacción vs. madera de tensión (angiosperma) tienen diferentes estructuras capilares, afectando los caminos de difusión dentro de la madera. Esto influye en la velocidad de difusión a través de la madera, por lo menos en la primera etapa de impregnación, donde la permeabilidad de la misma se mantiene sin cambios. Törnqvist et al. (2001), han encontrado diferencias significativas en la difusión de líquidos en la madera de diferentes especies. El abedul tiene un coeficiente de difusión significativamente mayor en dirección transversal (radial) que abeto y pino debido las diferentes estructuras capilares, en cambio, en dirección longitudinal los coeficientes presentan diferencias no significativas. La orientación del grano también influye en la velocidad de difusión por lo que generalmente la tasa de difusión en las distintas direcciones se presenta de la siguiente forma: longitudinal >> radial>tangencial (Kolavali, 2013).

Del total de volumen de huecos en la madera hinchada, el agua puede dividirse en capilares permanentes (lumen y pared celular) y capilares transitorios (pared celular). Estos capilares transitorios son muy pequeños y sólo aparecen cuando la madera se hincha, pero sin embargo son importantes para el proceso de difusión (Kazi et al., 1997).

- Grado de saturación: en general un mayor contenido de humedad facilita la difusión. La difusión es un proceso complejo cuando el agua no es continua en toda la matriz de la madera. En piezas de madera seca, se crean barreras para la difusión, apareciendo zonas de gas o de vapor que interrumpen el paso del agua. Esto conduce a una disminución en el número de vías disponible para la difusión. La tasa de difusión está en su máximo cuando la estructura porosa de una pieza de madera está saturada con agua. Por lo tanto, la velocidad de difusión varía dependiendo de la uniformidad en la distribución del agua en toda la matriz de la madera.

- Temperatura: la velocidad de difusión generalmente aumenta con un aumento en la temperatura, ya que la temperatura afecta a la movilidad de los iones, por lo tanto, la difusión y así también el coeficiente de difusión.

- Propiedades de la solución química: los gradientes de concentración son el principal motor de difusión. La difusión de los productos químicos en la madera puede ser controlada en cierta medida por la concentración de la solución de impregnación. Los factores importantes que afectan a la tasa de transporte de productos químicos en la madera, en relación con las propiedades de la solución química son: sorción, temperatura, pH, concentración, tensión superficial y viscosidad (Stone y Förderreuther, 1956).

Los principales factores relacionados a la difusión en la madera son el contenido de humedad, densidad, características anatómicas y el espesor de la pieza a tratar, además de las características físicas y químicas del producto preservante a ser

utilizado. De estos factores, el contenido de humedad es la principal (Becker, 1976), debido a que la madera debe estar húmeda para permitir la difusión de moléculas del preservante al interior de la pieza (Willerding y Vianez, 2003). De todos los factores, los de mayor importancia para la difusión del boro son: contenido de humedad de la madera, la temperatura, concentración de la solución, dirección de la difusión, y el método que se utilizó para hacer el tratamiento (Puettmann y Schmidt, 1997).

2.7. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA MADERA DE *E. grandis* y *P. taeda*

Núñez (2008) caracterizó varias especies madereras mediante análisis químico, entre ellas la madera de *Eucalyptus grandis* (Corrientes, Argentina) y la de *Pinus taeda* (Alto Paraná, Argentina).

Cuadro 1. Resultados del análisis químico de madera de *E. grandis* y *P. taeda*.

Determinaciones	Eucalyptus grandis	Pinus taeda
Sumativas		
Soluble en alcohol-benceno (T204 cm-97)	1,81	1,8
Soluble en agua caliente (T207 cm-99)*	1,20	3,9
Total extractivos	3,01	5,7
Lignina insoluble (T222 cm-98)	25,8	27,0
Lignina soluble (Tappi UM 250)	2,8	0,2
Lignina total	28,6	27,2
Celulosa (Seifert)	43,8	47,6
Hemicelulosas (por diferencia)	27,4	19,5
No sumativas		
Cenizas a 525°C (T211 om-93)	0,43	0,2
Soluble en alcohol (T204 cm-97)	2,72	—
Soluble en NaOH 1% (T212 om-98)	—	—

Fuente: Núñez (2008).

Descripción de los términos evaluados en el análisis químico:

- Determinación de soluble en alcohol – benceno: la primera extracción que se le hace al material es en una mezcla de dos partes de benceno y una parte de etanol. Con ella se extraen todas las sustancias de baja polaridad como resinas, ácidos grasos, hidrocarburos, parte de los taninos, etc. Se realiza en extractor tipo Soxhlet por un tiempo del orden de las cuatro horas.
- Determinación de solubles en agua caliente: al material extraído en alcohol - benceno se lo trata con agua a baño María por tres horas. El agua caliente disuelve todos los extractivos que no fueron solubles en la etapa anterior. Incluye el resto de los taninos, azúcares, aminoácidos, alcoholes, etc. Para calcular el valor de esta

determinación se debe tener en cuenta que no se trabajó con la muestra original sino con la que ya fue extraída con alcohol benceno. Se considera que la suma de solubles en alcohol – benceno y agua caliente corresponde al total de extractivos que posee la madera.

- Determinación de lignina insoluble en ácido: la lignina se determina por el método de Klason que consiste en tratar el aserrín extraído con alcohol – benceno y agua caliente, con una solución del ácido sulfúrico frío al 72%. En esas condiciones la lignina se condensa y queda insoluble en su mayor parte, y los polisacáridos se sacarifican hasta azúcares simples que son solubles. Después de este primer tratamiento se efectúa una segunda hidrólisis hirviendo la mezcla previamente diluida al 3% por cuatro horas. Con esta segunda instancia se consigue degradar parte del complejo hemicelulosa – lignina que quedaba en la fracción insoluble y condensar gran parte de la lignina soluble de la fase acuosa.

- Determinación de lignina soluble en ácido: en las latifoliadas una parte de la lignina queda soluble a pesar de los dos tratamientos de hidrólisis que se realizaron. Para determinarla se realiza una determinación de su concentración por medio de la absorbencia de la solución en el ultravioleta a 210 nm, dado que se conoce la absorptividad de la lignina soluble que es constante. El valor de lignina que permaneció insoluble es de 0,1% en las coníferas y entre 1,5 y 6% en las latifoliadas.

- Lignina total: la lignina total se calcula sumando la lignina soluble e insoluble en ácido.

- Celulosa: la determinación de celulosa es difícil dada su composición semejante a los otros polisacáridos. La celulosa Saifert se determina tratando el aserrín a baño María y con reflujo con una mezcla de acetilacetona, ácido clorhídrico y dioxano por media hora. El material resultante se lava posteriormente con varios solventes y se seca.

Estos resultados se encuentran dentro de los rangos establecidos para cada especie, pero existe variabilidad entre los componentes químicos. Las variaciones pueden darse por la localización geográfica, condiciones de crecimiento, de clima y de sitio (Salazar et al., 1998), así como por las edades del árbol en que fue tomada la muestra (Núñez, 2008).

2.8. CARACTERIZACIÓN DEL LEÑO DE *Pinus taeda*

El leño temprano es originado en el periodo de mayor actividad cambial, donde se originan traqueidas de pared fina con lúmenes de gran porte. En cambio el leño tardío

es originado en el periodo donde la actividad cambial es mínima, lo que lleva a la producción de traqueidas de pared gruesa con lúmenes reducidos (Panshin y De Zeuw, 1970).

A lo largo de las traqueidas del leño temprano son visibles las puntuaciones aereoladas de 30,5 μm de diámetro, las cuales se disponen en hileras uniseriadas. En las traqueidas de leño tardío las puntuaciones aereoladas se presentan de forma escasas, siendo su diámetro 15,3 μm (Muniz, 1993).

El objetivo del trabajo es evaluar y comparar mediante métodos directos e indirectos la permeabilidad y la difusión del boro en maderas de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis*.

La permeabilidad de la madera a líquidos se estima por el método de vacío con madera seca de albura y duramen, para determinar la velocidad de flujo del agua y de la mezcla de ácido bórico y bórax al 5% en boro.

Para la determinación de la difusión se utilizan dos métodos de impregnación, 1) madera verde para el método tradicional y 2) madera seca para el método de sorción superficial. A partir de los resultados de cada evaluación se determina cómo afectan las condiciones iniciales de la madera sobre la difusión del preservante en las especies en estudio.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. ESPECIES UTILIZADAS

Las especies utilizadas para los ensayos fueron *Eucalyptus grandis* y *Pinus taeda*.

Para la obtención de las probetas requeridas, se utilizaron árboles provenientes de montes ubicados en la Estación Experimental Prof. Bernardo Rosengurtt (EEBR), de UdelaR. Facultad de Agronomía.

Los montes ubican en las coordenadas 32°33'79.28"S, 54°44'91.11"O elevación 153 m en caso del eucalipto, y 32°33'95.59"S, 54°44'22.01"O elevación 159 m para el pino. La edad de los árboles de *Pinus taeda* que se tomaron las muestras 53 años y la de *E. grandis* 28 años.

Figura 2. Ubicación de los arboles utilizados en los ensayos.



Las probetas utilizadas para el análisis de permeabilidad se obtuvieron de la albura y el duramen de los árboles, en cambio para el estudio de la difusión se utilizaron solo probetas provenientes de la albura, la cual se vio limitada en el género *Eucalyptus*, ya que el duramen ocupa una importante proporción del fuste (entre 75 y 80 %).

Figura 3. *Pinus taeda*.

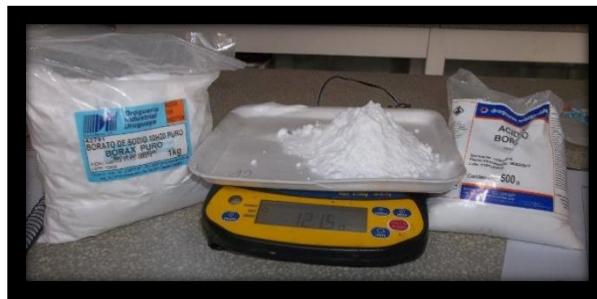


Figura 4. *Eucalyptus grandis*.



En los tratamientos con boro, se utilizó una solución cuya concentración fue de 5% en boro, formada por la mezcla: 40% de ácido bórico (H_3BO_3) y 60% de bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Figura 5. Preparación solución preservante.



3.2. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE LAS ESPECIES ESTUDIADAS

Para cada caso que se evaluó difusión y permeabilidad se determinó la densidad de la albura de ambas especies. Se determinó tanto densidad anhidro (0% humedad de la madera) como verde (105% humedad de la madera).

En primera instancia se pesa la muestra con una balanza analítica. Posteriormente se mide con un calibre las tres dimensiones de la muestra para determinar su volumen.

A partir de una relación entre peso y volumen se calcula la densidad.

Figura 6. Balanza analítica.

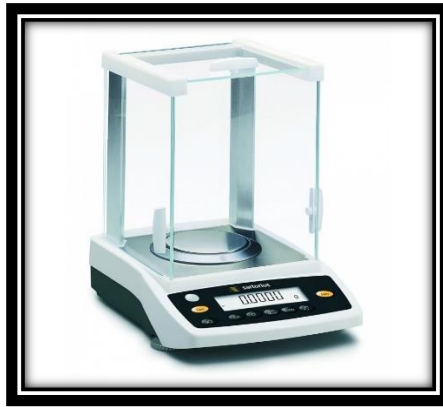


Figura 7. Calibre digital.



3.3. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Para evaluar la difusión se utilizaron 2 métodos: a) denominado tradicional (Cai, 2005) y b) método de sorción superficial (Ra et al., 2002).

3.3.1 Método tradicional

Este método fue utilizado por Cai (2005) para determinar coeficientes de difusión para el abeto subalpino. Se basa en una serie de ecuaciones desarrolladas por Siau (1984). Este método asume que el coeficiente de difusión es independiente del contenido de humedad (Siau, 1984). A continuación se presenta el procedimiento utilizado:

$$D = \frac{705.88 \times (\bar{E})^2 L^2}{t} \quad (3.1)$$

Donde D es el coeficiente de difusión dado en mm^2h^{-1} , L es el espesor promedio en la dirección de la difusión de la humedad, t es el tiempo dado en h, y $\bar{E}$ es el cambio fraccional en el contenido de humedad a tiempo t, que puede determinarse según la siguiente expresión:

$$\bar{E} = \frac{\bar{C} - C_e}{C_0 - C_e} \quad (3.2)$$

Donde $\bar{C}$ es la concentración de humedad a tiempo t dada en kgm^{-3} , C_e es la concentración de humedad en equilibrio con vapor de agua en el aire circundante dada en kgm^{-3} y C_0 es la concentración de humedad inicial dada en kgm^{-3} .

Reordenando la ecuación 3.1 se obtiene una expresión cuyo término D queda integrando la pendiente según:

$$(\bar{E})^2 = \frac{Dxt}{705,88L^2} \quad (3.3)$$

Si se grafica $(\bar{E})^2$ vs t se obtiene una curva cuya pendiente corresponde a:

$$Pend = \frac{D}{705,88 * L^2} \quad (3.4)$$

y por tanto D será equivalente a:

$$D = pend * 705,88L^2 \quad (3.5)$$

Para este método se utilizaron probetas verdes libres de defectos, las cuales fueron sometidas a los tratamientos con menos de 24 horas de apeado el árbol.

Las diferentes probetas se cortaron en las dimensiones y los planos establecidos en la referencia (Cai, 2005), tales que determinen el sentido de movimiento del líquido en la madera y así poder medir el coeficiente de difusión en cada uno de las direcciones establecidas.

Las muestras para la medición de los coeficientes de difusión transversal se cortaron de 5 cm de ancho x 1 cm de espesor x 10 cm de largo (sentido de las fibras) para ambas especies de madera, mientras que las muestras utilizadas para medir los coeficientes de difusión longitudinal se cortaron a 4 cm x 4 cm x 4 cm en el caso del *Pinus taeda* y debido a lo angosto de la albura de *Eucalyptus grandis*, las probetas usadas fueron de dimensiones 2cm x 2cm x 2cm (Cai, 2005). Para los ensayos, se seleccionaron las probetas cuyas densidades estuvieran dentro de un 10 % de la densidad media de modo de reducir variabilidad.

El procedimiento consiste en sumergir las probetas en una solución de boro y agua dentro de recipientes plásticos durante 24 horas, a temperatura ambiente (Cai, 2005). Luego del tratamiento con boro, se midió la cantidad de principio activo retenido en la madera. En paralelo se realizó el tratamiento con agua del mismo modo usada como referencia, control (Cai, 2005).

En el laboratorio, se utilizó una balanza analítica para medir el peso de las probetas, y para preparar la solución preservante compuesta por ácido bórico y bórax.

Figura 8. Probetas sumergidas en recipientes de plástico.



3.3.2. Método de sorción superficial

Ra et al. (2002), utilizaron este método para la estimación de los coeficientes de difusión radial de boro en madera de *Pinus spp.* y determinaron el contenido de boro a partir del método de titulación con manitol, de acuerdo al procedimiento AWP A2-95 (AWPA, 1995).

Se usaron probetas secas, libres de defectos, de *Pinus taeda* (20 probetas de 4.5 cm x 4 cm x 5 cm con precisión de $\pm 0,1$ mm) y *Eucalyptus grandis* (20 probetas de 4.5 cm x 2 cm x 5 cm con precisión de $\pm 0,1$ mm). Estas dimensiones no son las establecidas por Ra et al. (2002), por la limitante albura de los arboles utilizados.

Se pesan y miden todas las muestras, determinando así la densidad de cada una. El objetivo de este paso es homogeneizar el grupo de probetas a partir de la selección, y así formar una muestra que no difiriera en más de un 10 % de la densidad media. Se

colocan las muestras en una cámara de vacío y con una bomba se le aplica vacío hasta llegar a -30 bar. Al llegar a ese valor se apaga la bomba por 10 minutos, repitiendo el procedimiento 3 veces consecutivas.

Figura 9. Cámara y bomba de vacío.



Ese vacío generado permite el ingreso de boro o de agua, dependiendo del tratamiento. Posterior a este período se dejan las probetas sumergidas por media hora, se pesan rápidamente para determinar la retención y se dejan durante dos horas a temperatura ambiente.

Luego se cubren todas las caras de las probetas con parafina para evitar pérdidas de humedad y se colocan en un recipiente con agua cubriendo solo una cara de la probeta. Estas se almacenan durante semanas a 30°C y 100% HR, buscando minimizar los gradientes de humedad interna.

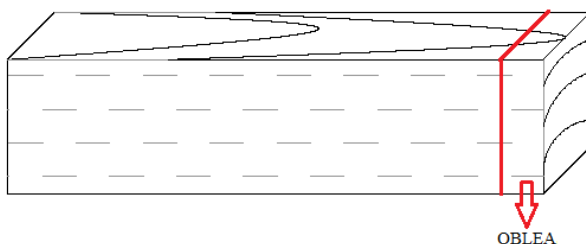
Figura 10. Probetas cubiertas con parafina.



Con una sierra se retira la superficie tangencial de las probetas para que el boro fluya solamente en dirección radial.

Luego las muestras son cortadas radialmente a 0.5 cm en forma de obleas. Cada oblea es secada hasta peso constante y triturada hasta pasar un tamiz de malla 50, para analizar el contenido de boro utilizando el método de titulación con Manitol (Ra et al., 2002).

Figura 11. Oblea.



Luego de la digestión ácida de las muestras tratadas con boro, se determinó la concentración de principio activo (boro) contenido en cada muestra mediante titulación con Manitol (Ra et al., 2002).

Se parte de dos probetas, una de *Eucalyptus grandis* y otra de *Pinus taeda*, las cuales fueron en primera instancia impregnadas por el método de vacío y posteriormente secadas en estufa a 60 °C por 24 horas. Las mismas se trituran de forma mecánica con un molino Marconi Mod. MA680 hasta un tamiz 50 mesh, con el objetivo de incrementar la relación superficie/volumen de madera, durante la digestión (Ra et al., 2002).

Las muestras de madera molida se colocaron en tubos Falcon (los cuales fueron previamente rotulados para mantener la correcta identificación de las diferentes especies) y llevados al laboratorio.

Se trabajó de forma simultánea con ambas especies, y los procedimientos difirieron básicamente en los ácidos utilizados. Para llevar a cabo la determinación de boro, se usó como referencia la norma AWWA A2-16, donde el volumen estándar de solución de digestión por gramo de muestra es de 15 ml. Se modificó la norma de referencia, de manera de utilizar ácidos menos peligrosos. La combinación de ácidos más adecuada para realizar la digestión se determinó mediante estudios previos del laboratorio (anexo 12).

Para la manipulación de ácidos concentrados, se trabajó en campana de extracción de gases, utilizando túnica, guantes y lentes de seguridad.

Los ensayos se llevaron a cabo en baño maría, de acuerdo al siguiente procedimiento basado en Ra et al. (2002):

1. Se masa 1g de la muestra de madera molida a digerir y se coloca en un Erlenmeyer de 50ml.
2. El volumen estándar de solución de digestión por gramo de muestra de madera es de 15ml (AWWA A2-16).
3. Las muestras se calientan hasta 80°C en baño maría con agitación durante 2 horas.
4. Para *Eucalyptus grandis* los 15ml de solución de digestión son de HNO₃ [67%] (ácido nítrico) mientras que para *Pinus taeda*, se utiliza la mezcla de 7.5ml HNO₃ y se calentó durante 60 minutos en baño maría a 80°C con agitación, complementando posteriormente con 7.5ml de una solución de HCl [37%] (ácido clorhídrico) continuando por otros 60 minutos más.
5. Una vez transcurrida la etapa de digestión, se filtra el sobrenadante utilizando embudo y un papel de filtro con porosidad de 0,45µm.
6. El producto de la digestión de cada muestra fue colocado en sus respectivos frascos y diluido en 5ml de H₂O. Finalmente se analizó el contenido de boro mediante la titulación por Manitol (Ra et al., 2002). El procedimiento de dicho análisis se encuentra detallado en el anexo 10.

Figura 12. Digestión ácida.



Figura 13. Producto obtenido de la digestión ácida de cada muestra.



3.4. DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD

Para la determinación de la permeabilidad se tomó como referencia el trabajo elaborado por Silva et al. (2010), donde se aplicó un modelo fluido dinámico basado en la ley de Darcy.

En los ensayos se utilizaron un total de 42 muestras de madera cilíndrica tanto para pino como eucalipto. Las dimensiones de las probetas varían dependiendo del sentido de corte, siendo de 2 cm de diámetro y 5 cm de longitud en su gran mayoría, mientras que las muestras de sentido radial de albura de eucalipto, estaban limitadas por el ancho de la albura, razón por la cual sus dimensiones fueron de 2cm de diámetro y 2 cm de longitud.

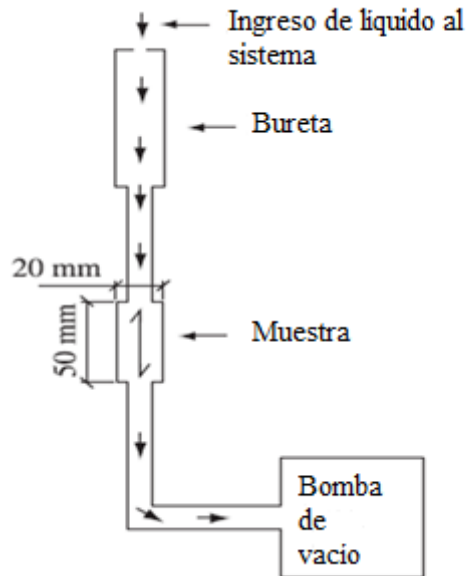
Para las mediciones de permeabilidad de *E. grandis*, se tomaron 28 muestras cilíndricas en dirección longitudinal y radial, tanto para la albura como duramen (7 muestras para cada evaluación).

En el caso de las mediciones de permeabilidad de *Pinus taeda*, se tomaron en total 14 muestras cilíndricas de albura en las direcciones longitudinal y radial (7 para cada caso). En este caso no se logró extraer muestras de duramen ya que presentaba un tamaño muy reducido.

Se utilizaron dos métodos para la determinación de la permeabilidad. En el método 1, se determinó permeabilidad en dirección longitudinal tanto para duramen como para albura. La figura 14 ilustra la medición de la permeabilidad, donde se tomaron muestras cilíndricas (2.0 cm de diámetro x 5.0 cm de largo) de *E. grandis* y *P. taeda*, se las conectó en sus extremos de forma hermética a cuplas, tal que en un extremo se conecta una bureta de 50 ml y en el otro una bomba de vacío. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. Se acopló un manómetro a la bomba de vacío, para medir la presión inicial y final para cada ensayo. Se recubrió la cara curva de las muestras con resina epoxi para restringir el flujo en la dirección radial y por lo tanto que fluya en sentido longitudinal.

El sentido de flujo es desde la bureta de 50 ml hacia la bamba de vacío, la cual genera un vacío inicial de 91 kPa durante 2 minutos y se registra el tiempo que tarda el pasaje de 10 ml de agua destilada a través de la muestra de madera. Utilizando la Ley de Darcy se resuelve el valor del coeficiente de permeabilidad k para las muestras de pino y eucalipto ensayadas (Silva et al., 2010)

Figura 14. Medición de permeabilidad.



Fuente: Silva et al. (2010).

El método 2 consiste en determinar el volumen de las probetas al estado verde (2.0cm de diámetro x 5.0cm de largo con precisión de $\pm 0,01$ cm). Las mismas son acondicionadas en estufa 105° C durante 24 hasta obtener una masa constante. Se masan series de tres probetas por especie, tipo y corte (*Pinus taeda*/*Eucalyptus grandis*, albura/duramen, longitudinal/radial) con precisión de $\pm 0,0001$ gr. Se realizan ensayos de inmersión en agua destilada con aplicación de vacío durante 120 minutos, seguidos de 30 minutos de estabilización. Finalizado el tiempo, se deja escurrir las probetas, se secan superficialmente y se determina la masa absorbida de agua lm^{-3} (Chudnoff, 1970)

Figura 15. Probetas cilíndricas recubiertas con resina.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE *P. taeda* Y *E. grandis*

Se presentan valores medios correspondientes a 20 probetas

Cuadro 2. Densidad de las probetas de albura seca (valores medios).

	Largo (cm)	Ancho (cm)	Espesor (cm)	Volumen (cm ³)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
<i>Pinus taeda</i>	4.68	3.86	5.02	90.64	48.76	0.54
<i>Eucalyptus grandis</i>	4,56	1,84	4,96	41,63	25,84	0,62

Cuadro 3. Densidad de las probetas de albura verde (valores medios).

	Largo (cm)	Ancho (cm)	Espesor (cm)	Volumen (cm ³)	Peso (g)	Densidad (g/cm ³)
<i>Pinus taeda</i>	9,969	4,766	0,979	46,556	31,29	0,6721
<i>Eucalyptus grandis</i>	9,915	4,561	0,978	44,267	32,4	0,7319

Mantero (1999), determinó peso específico aparente corriente y básico de albura para distintas especies de pinos y eucaliptus. A continuación se presentan datos para *Eucalyptus grandis* y *Pinus taeda*.

Cuadro 4. Propiedades físicas de *Eucalyptus grandis*.

	No.	Media	Desvío estándar	C.V. (%)	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)	Precisión (%)
Peso específico aparente básico (g/cm ³)	41	0.43	0.04	9.59	0.42	0.44	3.03
Peso específico aparente corriente(g/cm ³)	40	0.48	0.05	10.42	0.46	0.49	3.33

Cuadro 5. Propiedades físicas de *Pinus taeda*.

	No.	Media	Desvío estándar	C.V. (%)	Límite inferior (95%)	Límite superior (95%)	Precisión (%)
Peso específico aparente básico (g/cm³)	38	0,38	0,055	14,47	0,36	0,4	4,6
Peso específico aparente corriente(g/cm³)	40	0,41	0,054	13,24	0,396	0,43	4,23

Para poder comparar y analizar los resultados de densidad de albura obtenidos con los publicados por Mantero (1999), se convirtió éstos últimos a densidad anhidro.

Cuadro 6. Densidad anhidra.

	Volúmen verde (cm ³)	Peso específico corriente (g/cm ³)	Peso anhidro (g)	Volumen corriente (cm ³)	Volumen anhidro (cm ³)	Densidad anhidro (g/cm ³)
<i>Pinus taeda</i>	8640	0,41	3283,2	8007,8	7046,8	0,465
<i>Eucalyptus grandis</i>	8640	0,48	3715,2	7740	6811,2	0,545

Fuente: adaptado de Mantero (1999).

En los cuadros 2 y 6, donde se representa densidad anhidra se observa una pequeña diferencia entre la densidad de las especies analizadas respecto a las publicadas por Mantero (1999), por lo que se encuentra entre los rangos establecidos para cada especie. A pesar de que no hay una diferencia importante entre las densidades, es probable que tanto la permeabilidad como la difusión de líquidos sean inferiores en las probetas en estudio con respecto a las estudiadas por Mantero (1999).

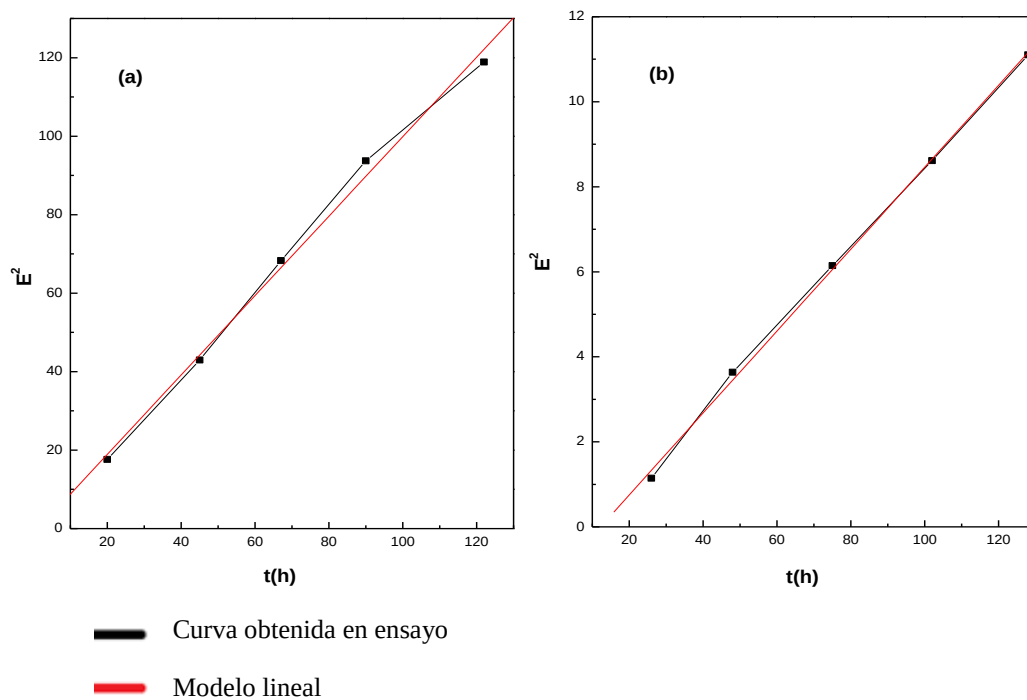
Un factor que pudo ocasionar ese incremento de la densidad en el pino, es la baja tasa de crecimiento del árbol que se obtuvieron las muestras. Esto provoca que tanto

el leño temprano como tardío se desarrolle de forma inferior a lo normal, por lo que un importante volumen de la muestra puede estar compuesta por leño tardío.

4.2. DIFUSIÓN EN PROBETAS USANDO EL MÉTODO TRADICIONAL

La figura 16 muestra las curvas de variación en dirección longitudinal del contenido de humedad de la madera de *Eucalyptus grandis* en función del tiempo, a partir de las cuales se determinó el coeficiente de difusión del agua y boro, según haya sido el tratamiento que se le aplicó a la madera.

Figura 16. Curvas E2 vs. t para ensayos de coeficiente de difusión.



(a) probetas de eucalipto corte longitudinal en agua; (b) probetas de eucalipto corte longitudinal en solución de ácido bórico 0,1M.

Para la estimación de los coeficientes de difusión se calculó la pendiente de la función que más se adaptó a los modelos (Siau, 1984). El coeficiente de difusión del agua fue $714,40 \text{ mm}^2\text{h}^{-1}$, el cual supero por más de 10 veces al coeficiente de difusión del boro, que presentó un valor $68,02 \text{ mm}^2\text{h}^{-1}$.

Al observar ambas gráficas, se puede afirmar que los valores de coeficientes de difusión obtenidos, tanto para agua como para boro, han aumentado proporcionalmente al tiempo transcurrido. Dicha observación no permite comparar con lo concluido en el trabajo de Cai (2005), ya que evalúa difusión de líquido en el secado de la madera,

donde distintos factores (aspiraciones de poros, gradiente de presión, gradiente concentración, variaciones en la estructura de la madera, etc.) intervienen en el proceso.

En cuanto al valor superior del coeficiente de difusión del agua en comparación con el coeficiente de difusión del boro, se puede decir que ésta diferencia se presenta principalmente por las propiedades química de cada solución. Aunque la viscosidad del agua y del preservante sean muy próximas, por estar muy poco concentrada la solución de boro, es probable que la difusión sea menor en el boro, ya que según la ecuación de Pouiseuille donde determina la tasa de fluido Q (volumen por unidad de área), un líquido de mayor viscosidad afecta negativamente a la difusión.

En la determinación del coeficiente de difusión de *Pinus taeda* (longitudinal y radial) y *Eucalyptus grandis* (radial) si bien se desarrollaron las condiciones establecidas por Cai (2005), el resultado fue errático en las distintas repeticiones (no hubo reproducibilidad de las medidas).

4.3. DIFUSIÓN DEL BORO EN PROBETAS TRATADAS POR MÉTODO DE SORCIÓN SUPERFICIAL

El cuadro 8 presenta los datos de concentración de boro de tres obleas para cada especie, las mediciones fueron hechas en 3 periodos, que difieren en una semana.

Cuadro 7. Concentración de boro en cada especie.

Solución	Concentración de boro [B] g/ml	Especificaciones
Control (H ₂ O)		
Euca 0-5 mm	0,0428	Se corta cara tangencial, para favorecer la difusión en el plano radial, las demás caras son cubiertas con silicona.
Euca 5-10 mm	0,0509	
Euca 10-15 mm	0,0614	
Pinus 0-5 mm	0,042	
Pinus 5-10 mm	0,0587	
Pinus 10-15 mm	0,0633	

Se asume que la viscosidad de la solución con boro es análoga a la del agua debido a su baja concentración, lo que no afectaría la difusión

Como se observa claramente en el cuadro, hay semejanza en la concentración de principio activo en las muestras en las distintas mediciones. El coeficiente de difusión del boro está influenciado por las propiedades de la madera de cada especie, donde factores como la densidad, características anatómicas y composición química (Becker,

1976), intervienen de forma importante. En *Pinus taeda* existe una pequeña superioridad de concentración de boro a partir de la segunda medición, la cual se ve favorecida por su menor densidad y por lo tanto mejora su permeabilidad y difusión.

Las distintas evaluaciones de ambas especies fueron extraídas en el mismo periodo. Como era de esperarse a medida que pasa el tiempo y por el sellado de las caras (el cual favorece conservación de la humedad), se beneficia la difusión. De manera que a medida que pasa el tiempo, el extremo sellado conserva más la humedad y por lo tanto incrementa la concentración de boro, ocurriendo lo inverso con el extremo cortado por disminución de la humedad.

4.4. PERMEABILIDAD DE LAS PROBETAS

Con los datos recabados por el método 1, se utiliza la ley de Darcy (citada en el capítulo 2.4) para obtener los siguientes valores de coeficiente medio de Permeabilidad longitudinal:

Cuadro 8. Coeficiente medio de permeabilidad longitudinal de cada especie.

Especie	Coeficiente medio de Permeabilidad $K \text{ (cm/s)} * 10^{-4}$
Albura <i>Eucalyptus grandis</i>	5,02
Duramen <i>E. grandis</i>	No se pudo medir
Duramen <i>Pinus taeda</i>	3,69
Albura <i>Pinus taeda</i>	6,85

No se registró movimiento de fluidos en el duramen de *Eucalyptus grandis*, por su impermeabilidad.

Los resultados muestran que el coeficiente medio de permeabilidad es mayor para la albura de *Pinus taeda* en comparación con la albura de *Eucalyptus grandis*.

Un factor a considerar al evaluar la permeabilidad de la madera es el tipo de leño que mayormente compone las probetas, ya que un importante volumen de leño tardío (traqueidas de paredes gruesas, lúmenes pequeños y escasos poros) genera una disminución del flujo (Panshin y De Zeeuw, 1970).

Silva et al. (2010) evaluaron cómo afectan las características de la madera en la permeabilidad, utilizando gas, agua y aceite de Neen (teniendo en cuenta sus respectivas

viscosidades). Para la determinación, utilizó madera de las especies de *Eucalyptus grandis* y *E. citriodora*, así como de duramen y albura en el mismo árbol.

Cuadro 9. Medición de permeabilidad longitudinal de *E. grandis* y *E. citriodora*.

Units - cm ³ .(cm.atm.s) ⁻¹		Air	Water	Preservative
Sapwood	<i>E. grandis</i>	681 ± 74.43 a	470 ± 121 a	349 ± 99.54 a
	<i>E. citriodora</i>	612 ± 26.74 b	365 ± 75.27 b	347 ± 66.86 a
Heartwood	<i>E. grandis</i>	25 ± 4.04 c	0.42 ± 0.25 c	0.12 ± 0.04 b
	<i>E. citriodora</i>	0.0	0.0	0.0

Values are mean ± standard deviation (SD). Means followed by the same letter are not significant (Tukey $\alpha = 5\%$).

Fuente: Silva et al. (2010).

Los resultados de Silva et al. (2010) se comportaron de forma similar a los resultados de los ensayos de permeabilidad realizados en esta tesis, los cuales coinciden en una albura permeable y un duramen de muy baja o nula permeabilidad.

Como era de esperarse, la menor densidad de la albura de *Pinus taeda* frente a la de *E. grandis* juega un papel sumamente importante, la cual permite que incremente su permeabilidad. Resultado similar a lo expresado en el cuadro 9.

En lo que refiere a la alta permeabilidad del duramen de pino, la causa principal es por el escaso desarrollo de duramen, por lo que las probetas no eran en su totalidad de duramen. Existe posibilidad de que las muestras estén compuestas por zona de transición entre albura y duramen, o por madera juvenil, la cuales tienen mayor permeabilidad que el duramen. El coeficiente de permeabilidad para duramen de *Pinus taeda* no se ajusta a lo esperado, por lo que debería de ser muy bajo o nulo, por las características anatómicas y químicas que presenta el duramen.

Cabe destacar que el sistema requerido para este ensayo debe construirse, y la dificultad radica en el sello hermético de la madera con el material para que el agua solo pueda filtrar a través del material poroso (probeta de madera). Se trataron de encontrar soluciones al sellar las uniones con parafina, gomas etc., concluyendo así que el ensayo es irreproducible ya que es inevitable no tener pérdidas en el sistema.

También existe la sospecha que los resultados se encuentren apantallados por una falla en el sistema experimental, suponiendo que el sistema podría presentar alguna fuga de líquido que no fue visible ni detectada durante los ensayos.

Al utilizar la ley de Darcy para el método 1, los coeficientes de permeabilidad pudieron verse afectados por los supuestos y las limitaciones de la ley de Darcy establecidos por Muskat (1946), Scheidegger (1974).

Con el método 2 se obtienen los siguientes datos.

Cuadro 10. Absorción según especie y dirección.

Especie y dirección	Absorción (lm ⁻³)
Albura <i>Pinus taeda</i> (longitudinal)	353,817
Albura <i>Pinus taeda</i> (radial)	298,617
Albura <i>Eucalyptus grandis</i> (longitudinal)	160,629
Albura <i>Eucalyptus grandis</i> (radial)	130,089
Duramen <i>Eucalyptus grandis</i> (longitudinal)	110,407
Duramen <i>Eucalyptus grandis</i> (radial)	64,369

Independientemente de la especie, puede notarse que la absorción en la dirección longitudinal es mayor a la radial, siendo más clara esta tendencia para el duramen de *Eucalyptus grandis*, cuyo valor de absorción en dirección longitudinal es casi el doble que en la dirección radial.

Para el caso de *E. grandis*, el flujo de fluidos en dirección longitudinal es controlado en gran parte por el tamaño y número de poros. Debido a su estructura en forma de tubo, los vasos son las principales vías naturales para la conducción líquidos en dirección longitudinal (Silva et al., 2010).

Si se comparan los flujos en direcciones equivalentes para las diferentes especies e igual tipo de madera, *Pinus taeda* es poco más de dos veces capaz de absorber agua que *Eucalyptus grandis*.

Independientemente de la dirección, la relación entre ellos es la misma (PL/EL = PR/ER).

Con respecto a la influencia del tipo de madera (albura/duramen) en la misma especie, en dirección longitudinal existe una diferencia del doble en el valor de absorción, no es igual para la dirección radial, donde la diferencia es un 25% menor entre ambas.

Hay que destacar que la densidad es una característica propia de cada especie, y juega un papel muy importante cuando se evalúa permeabilidad, por lo que *Pinus taeda* al poseer menor densidad que *E. grandis* facilita la permeabilidad de líquidos.

La albura de *Eucalyptus grandis* muestra a través de los valores de absorción en dirección radial califica como material impermeable (menor a 144 Lm^{-3}), mientras que en dirección longitudinal califica como material semipermeable (entre 144 y 298 Lm^{-3}).

Para *Pinus taeda*, la albura demuestra una buena capacidad de absorción en ambas direcciones, calificando según el criterio de Chudnoff (1970) como material permeable (mayores a 298 Lm^{-3}). Este aspecto, claramente facilita la tratabilidad de su madera.

5. CONCLUSIONES

La madera de *Eucalyptus grandis* y *Pinus taeda* se puede impregnar fácilmente con preservante hidrosoluble en base a boro, tanto en los métodos empleados para evaluar difusión como permeabilidad.

La utilización de madera verde facilita la difusión en métodos donde no se aplica presión ni vacío.

La permeabilidad de ambas especies se vio facilitada en la albura, siendo superior principalmente en dirección longitudinal.

Existe una correlación negativa entre la densidad y la tratabilidad de la madera.

6. RESUMEN

El presente trabajo se orientó hacia la búsqueda de datos numéricos reales de los procesos difusión y permeabilidad en madera de *Eucalyptus grandis* y *Pinus taeda* frente a un conservante acuoso en base a boro, para utilizarlos junto a información bibliográfica recabada y así poder llegar a caracterizar la permeabilidad y la difusión de las especies en estudio. Para la obtención de datos, se realizaron ensayos para los diferentes procesos en estudio. La evaluación de la difusión se realizó para albura de ambas especies, basándose en dos métodos de impregnación: método tradicional y método de sorción superficial. Por otro lado, la permeabilidad se determinó para ambas especies mediante dos métodos, partiendo de probetas de albura y duramen en el caso de eucalipto y solamente de albura en pino, debido a que el duramen se encontró muy reducido en este caso. De la experimentación de difusión, básicamente se concluyó que la madera de *Eucaliptus grandis* presentó valores mayores de coeficiente de difusión que *Pinus taeda* debido a las propiedades de la madera de cada especie; y que el coeficiente de difusión de la solución preservante presentó valores menores que el agua debido a las propiedades de cada solución química, especialmente por el factor viscosidad, que a pesar de que no se comparó en estudios, se puede deducir que la mezcla de boro y agua incrementa su viscosidad. En cuanto a la permeabilidad, los datos reflejan una capacidad diferencial de absorción según el tipo de corte de la madera, coincidiendo con la bibliografía consultada. Además, ambos cortes de albura de pino presentaron mayor capacidad de absorción en comparación con la albura de eucalipto.

Palabras clave: Difusión; Permeabilidad; *Eucalyptus grandis*; *Pinus taeda*; Boro.

7. SUMMARY

The present work was oriented to the search of real numerical data of the diffusion and permeability processes in wood of *Eucalyptus grandis* and *Pinus taeda* in front of an aqueous preservative based on boron, to use them together with bibliographical information collected and thus to reach certain conclusions. To obtain data, tests were performed for the different processes under study. The diffusion evaluation was performed for sapwood of both species, based on two impregnation methods: traditional method and surface sorption method. On the other hand, the permeability was determined for both species using a fluid dynamics model, starting with sapwood and heartwood specimens in the case of eucalyptus and only in pine sapwood, because the heartwood was very reduced in this case. From diffusion experimentation, it was basically concluded that *Eucalyptus grandis* wood presented higher values of diffusion coefficient than *Pinus taeda* due to the properties of the wood of each species; And that the diffusion coefficient of the preservative solution had lower values than water due to the properties of each chemical solution, especially by the viscosity factor. In terms of permeability, the data reflect a differential absorption capacity according to the type of wood cut, coinciding with the bibliography consulted. In addition, both pine sapwood cuttings presented greater absorption capacity compared to the eucalyptus sapwood.

Keywords: Diffusion; Permeability; *Eucalyptus grandis*; *Pinus taeda*; Boron.

8. **BIBLIOGRAFÍA**

1. AWWPA (American Wood-Preserver's Association, US). 2016. Book of Standard A2. Standard methods for analysis of water borne preservatives and fire-retardant formulations. Granbury, Texas. 630 p.
2. Barnes, H. M.; Murphy, R. J. 1995. Wood preservation: the classics and the new age. *Forest Products Journal*. 45(9): 16-26.
3. Barreiro, S.; Hirsch, T. 2011. Protección de la madera. Tesis Arq. Montevideo, Uruguay. Universidad de la República. Facultad de Arquitectura. 60 p.
4. Barrer, R. M. 1941. Diffusion in and through solids. London, Cambridge University. 464 p.
5. Becker, G. 1976. Treatment of wood by diffusion of salts. *Journal of the Institute of Wood Science*. 7: 30-36.
6. Berrocal, A.; Muñoz, F.; González, G. 2004. Ensayo de penetrabilidad de dos preservantes a base de boro en madera de melina (*Gmelina arborea*) crecida en Costa Rica. *Kurú: Revista Forestal (Costa Rica)* 1(3): 1-12.
7. Cai, L. 2005. Determination of diffusion coefficients for sub-alpine fir. *Wood Science and Technology*. 39(2): 153-162.
8. Caldeira, F. 2010. Boron in wood preservation a review in its physico-chemical aspects. *Silva Lusitana*. 18(2): 179-196.
9. Cardona, C. s.f. Ácido bórico final. (en línea). s.n.t. 48 p. Consultado jun. 2018. Disponible en <http://es.scribd.com/doc/129654911/ACIDO-BORICOfinal>
10. Chen, G.; Esenther, G.; Rowell, R. 1986. Termite resistance of wood treated with copper (II) compounds derived from tri- and dialkylamine-boric acid complexes. *Forest Products Journal*. 36(5): 18-20.
11. Chudnoff, M. 1970. Water assay for treatability of wood. *Forest Products Journal*. 20. (9): 103-106.
12. Comstock, G. L. 1963. Moisture diffusion coefficients in wood as calculated from adsorption, desorption, and steady state data. *Forest Products Journal*. 13(3): 97-103.

13. Durán, J. 2001. Manual de experimentos para física de la madera. Mérida, Venezuela, Universidad de los Andes. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. Escuela de Ingeniería Forestal. Departamento de Ingeniería. v. 2, 446 p.
14. Eaton, R. A.; Hale, M. D. C. 1993. Wood: decay, Pests and Protection. London, Chapman and Hall. 546 p.
15. FAO (Food and Agriculture Organization. Forestry Department, IT). 1986. Wood preservation manual: mechanical wood products branch. Rome. 152 p.
16. Hayashi, S.; Kishima, T. 1965. Influence of moisture content of softwood on liquid penetration. Wood Research. 34:132-141.
17. Haygreen, J.; Bowyer, J. 1996. Forest products and wood science: an introduction. Ames, Iowa, US, Iowa State University Press. 484 p.
18. Ibáñez, C.; Mantero, C.; Bianchi, M.; Kartal, N. 2009. Madera, biodeterioro y preservantes. Montevideo, Hemisferio Sur. 134 p.
19. Junta del Acuerdo de Cartagena, PE. 1988. Manual del Grupo Andino para la preservación de madera. Lima. 388 p.
20. Kazi, K.; Gauvin, H.; Jollez, P.; Chornet, E. 1997. A diffusion model for the impregnation of lignocellulosic materials. Tappi Journal. 80(11): 209-219.
21. Kolavali, R. 2013. Diffusion of ions in wood; local concentration profiles of Li⁺ Ion in a single wood piece of norway spruce. Doctoral dissertation. Gothenburg, Sweden. Chalmers University of Technology. Department of Chemical and Biological Engineering. 55 p.
22. Kollmann, F. 1959. Tecnología de la madera y sus aplicaciones: física de la madera. Berlín, Springer-Verlag. 675 p.
23. Lebow, S.T.; Morell, J. 1989. Penetration of boron in Douglas-fir and western hemlock lumber. Forest Products Journal 39(1): 37-70.
24. Mantero, C. 1999a. Propiedades físicas y mecánicas de los eucaliptus: E. grandis; E. globulus; E. tereticornis. Uruguay Forestal. 9(21): 13-16.

25. _____. 1999b. Propiedades físicas y mecánicas de los pinos: *Pinus elliotti* y *Pinus taeda*. *Uruguay Forestal*. 9(22): 13-16.
26. Muniz, G. 1993. Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem de madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e *Pinus taeda* L. Tese Doutorado. Curitiba, Brasil. Universidade Federal do Paraná. 235 p.
27. Muskat, M. 1946. The flow of homogeneous fluids through porous media. Ann Arbor, New Jersey, Edwards. 763 p.
28. Panshin, A. J.; De Zeeuw, C. 1970. Text book of wood technology. 3rd. ed. New York, USA, McGraw Hill. 705 p.
29. Puettmann, M.; Schmidt E. 1997. Boron diffusion treatment of aspen lumber stored under various relative humidities. *Forest Products Journal*. 47(10): 47-50.
30. Ra, J. B.; Barnes, H. M.; Connors, T. E. 2002. Predicting boron diffusion in wood from surface sorption. *Forest Products Journal*. 52(10): 67-70.
31. Robertsen, L. 1993. Diffusion in wood. PhD. thesis. Turku, Finland. Åbo Academy. Faculty of Chemical Engineering. Department of Pulping Technology. 30 p.
32. Salvo, L. 2004. Relación de la estructura anatómica con la permeabilidad y tasa de secado de la madera de *Pinus radiata* D. Don. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. 6(1): 1-24.
33. Sánchez, A.; Böthig, S. 2014. Estudios en LATU sobre durabilidad y preservación de maderas. *Uruguay Ciencia*. 18: 18-19.
34. Scheidegger, A. E. 1974. The physics of flow through porous media. 3rd. ed. Toronto, University of Toronto. 353 p.
35. Siau, J. F.; Petty, J. A. 1979. Corrections for capillaries used in permeability measurements in wood. *Wood Science and Technology*. 13: 179-185.
36. _____. 1984. Transport processes in wood. Berlin, Springer. pp. 184 –187.
37. Silva, M. R. D.; Machado, G. D. O.; Deiner, J.; Calil Junior, C. 2010. Permeability measurements of brazilian eucalyptus. *Materials Research*. 13(3): 281-286.

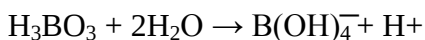
38. Skaar, C. 1954. Analysis of methods for determining the coefficients of moisture diffusion in wood. *Forest Products Journal*. 4(12): 403-410.
39. _____.; Siau, J. F. 1981. Thermal diffusion of bound water in wood. *Wood Science and Technology*. 15: 105-112.
40. Stamm, A. J. 1967. Diffusion. *Wood Science and Technology*. 1(3): 205-230.
41. Stone, J. E.; Förderreuther, C. 1956. Studies of penetration and diffusion into wood. *Tappi Journal* 39(10): 679-683.
42. Thévenon, M.; Tondi, G.; Pizzi, A. 2010. Environmentally friendly wood preservative system based polymerized tannin resin-boric acid for outdoor applications. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. 12(3): 253-257.
43. Vaca de Fuentes, R. 1998. Técnicas para la preservación de maderas. Santa Cruz, Bolivia, Universidad Autónoma Juan Misael Saracho. 59 p.
44. Vinden, P. 1984. The effect of raw material variables on preservative treatment of wood by diffusion processes. *Journal of the Institute of Wood Science*. 10(1): 31-41.
45. Walker, J. C. F. 1993. Primary wood processing: principles and practice. London, England, Chapman and Hall. 595 p.
46. Willerding, A.; Vianez, B. 2003. Utilização de bórax por difusão no tratamento de preservação de lâminas de sumaúma (*Ceiba pentantra* (L.) Gaertn.). *Revista Árvore*. 27 (3): 321-326.

9. ANEXOS

1- TITULACIÓN POR MANITOL

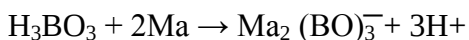
El manitol es un edulcorante obtenido de la hidrogenación del azúcar manosa. Perteneció al grupo de edulcorantes denominado polialcoholes. Se utiliza para la formación de complejos con ácidos débiles.

El ácido bórico no se disocia en solución acuosa como un ácido de Bronsted, siendo un ácido de Lewis que interactúa con las moléculas de agua para formar iones tetrahidroxiborato, como se confirma por espectroscopia Raman:



Originando el anión $\text{B}(\text{OH})_4^-$ lo cual nos dice que el ion $(\text{BO}_3)_3^-$ no existe realmente en solución y esto indica una débil concentración de iones H^+ .

Pero se puede realizar una exaltación de la acidez del ácido bórico por medio de un tratamiento con un polialcohol como agente complejante con grupos OH^- en posición α (glicerol o D- manitol) para formar ácidos glicerobóricos o manitoboritos, mucho más fuertes. Verificándose la siguiente reacción con un polialcohol:



Cuando reacciona con D-manitol (representado en la reacción química como Ma) el complejo obtenido se comporta como un ácido monoprótico casi como un ácido fuerte que ha aumentado su constante de disociación ácida, y así se puede titular con una solución de base fuerte.

Método potenciométrico

Debido a que los cálculos del equilibrio relacionados con los ácidos polipróticos son más complejos que los ácidos monopróticos, no obstante, en algunos casos se pueden hacer suposiciones razonables que permiten al químico hacer una buena aproximación del pH de las soluciones de estos ácidos y sus sales.

El método de potenciometría directa se utiliza principalmente para medir el pH de soluciones acuosas, es un método atractivo debido que es rápido, tiene bajos costos, fácil de automatizar y no destruye la muestra.

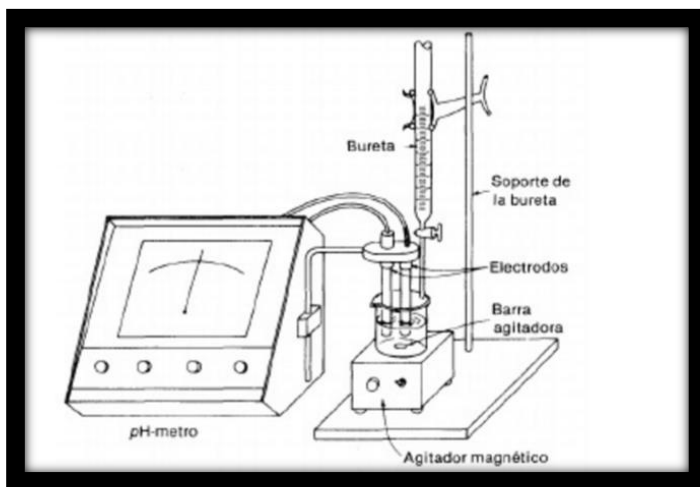
Este método tiene una gran aceptación en donde los efectos de matriz (el efecto de la composición global de la muestra, en particular con respecto a los componentes principales, con cantidades conocidas del ion a determinar) se pueden compensar cuando no se requiere de mucha exactitud.

El pH-metro utiliza un electrodo de vidrio comercial que consiste en un bulbo delgado que contiene otro electrodo de referencia interno, que casi siempre es de platino. La actividad del ion hidrogeno en el bulbo siempre es constante.

El electrodo se sumerge en la solución a determinar y se provoca un contacto electrolítico entre la solución y el electrodo de referencia externo. Este contacto no es necesariamente un puente salino; algunas veces es sencillamente un filamento o un pequeño agujero en el electrodo de vidrio.

La membrana del electrodo es muy frágil, pero no debería ser una seria desventaja si se tiene mucho cuidado en la manipulación del equipo.

Método potenciométrico de análisis.



Fuente: Cardona (s.f.).

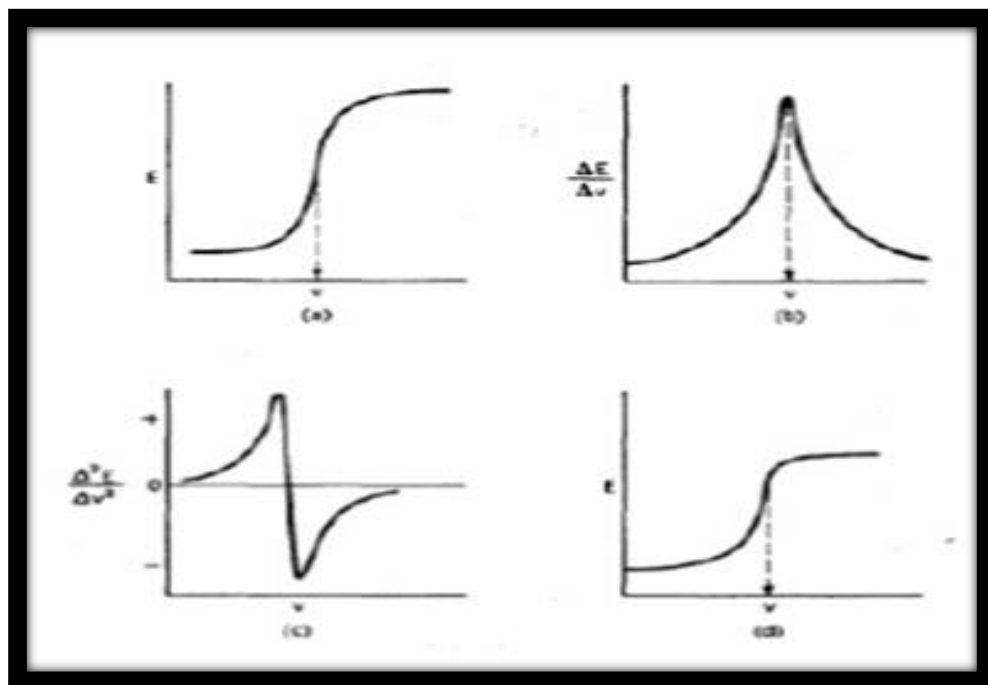
Al utilizar el método potenciométrico se realiza a condiciones normales y esto refiere a:

- i. La fuerza iónica de la solución a analizar debe ser menor que 3.
- ii. Que no estén presentes iones de excepcional movilidad (como iones orgánicos grandes o ion litio altamente hidratado).
- iii. El rango de pH es de 2 a 10.
- iv. En la solución que se va a examinar no hay partículas en suspensión con carga eléctrica, como arcilla, tierra o resinas de intercambio iónico.

Para analizarlo potenciométricamente se hace reaccionar el ácido bórico con D-manitol porque el complejo obtenido se comporta como un ácido monoprótico, casi como un ácido fuerte, y así se puede titular con una solución de base fuerte. En una

titulación potenciométrica el punto final se detecta determinando el volumen en el cual ocurre un cambio de potencial relativamente grande cuando se adiciona el titulante. En las titulaciones potenciométricas manuales, el pH se mide después de cada adición sucesiva del titulante y las lecturas que se obtienen se grafican contra el volumen de titulante para dar una curva de titulación como la que se muestra en la figura A. Para encontrar el punto de equivalencia se puede trazar una línea vertical a partir del punto de inflexión de la curva hasta encontrar la intersección con el eje del volumen. Aunque debe existir cierta inexactitud en este procedimiento, se recurre a graficar el cambio de pH con el cambio de volumen y resulta que la curva tiene un punto máximo como se muestra en la figura B el cual al trazar una línea hasta la intersección del eje del volumen nos dice el volumen de equivalencia. Pero es más fácil encontrarlo y de forma más exacta graficando el cambio de la pendiente de la curva de titulación mostrado en la figura C y se puede observar que cuando la pendiente tiene un máximo la derivada de la pendiente es igual a cero, mostrándose en la intersección con el eje del volumen (Cardona, s.f.).

Curvas de titulación con manitol.



Fuente: Cardona (s.f.).

2- COMBINACIÓN DE ÁCIDOS UTILIZADOS EN LA DIGESTIÓN

Los estándares citados son elaborados por la AWWPA (American Wood Preserver's Association), donde se usan ácidos muy agresivos y tóxicos, como el ácido perclórico. Por lo que en el laboratorio se probaron distintas combinaciones de ácidos menos agresivos y tóxicos, que a su vez condujeran al mismo resultado final. Las pruebas llevaron a utilizar ácido nítrico y ácido clorhídrico (dependiendo de la especie se utiliza solo ácido nítrico o mezclando ambos ácidos), los cuales permiten establecer la concentración de boro retenida en un volumen de madera dado.

3- COEFICIENTE MEDIO DE PERMEABILIDAD

Albura *Eucalyptus grandis*

No. Probeta	L (cm)	d (cm)	t (seg)	Vol (cm ³)
1	2,5	2,1	310	10
1bis	2,5	2,1	306	10
1bis	2,5	2,1	366	10

No. Probeta	Q (cm ³ /s)	h3 (cm)	h4 (cm)	L (cm)	A(cm ²)	k (cm/s)	k medio (cm/s)
1	0,03225806	54,6	10,5	2,5	3,46185	0,00052824	0,000501929
1bis	0,03267974	54,6	10,5	2,5	3,46185	0,00053515	
1bis	0,0273224	54,6	10	2,5	3,46185	0,0004424	

Duramen *E. grandis*

Q (cm ³ /s)	h3 (cm)	h4 (cm)	L (cm)	A(cm ²)	k (cm/s)
1,32E-02	29	3,3	5	3,75	6,85E-04

Albura *Pinus taeda*

No. Probeta	L (cm)	d (cm)	t (seg)	Vol (cm3)
2	5,2	2,02	469	4
2	5,2	2,02	709	6
2	5,2	2,02	1200	10
2bis	5,2	2,02	181	2
2bis	5,2	2,02	381	4
2bis	5,2	2,02	746	8
4	2,5	2,064	802	20
4bis	2,5	2,064	375	10

No. Probeta	Q (cm3 /s)	h3 (cm)	h4 (cm)	L (cm)	A(cm2)	k (cm/s)	k medio (cm/s)
2	0,00852878	55,95	10	5,2	3,203114	3,01E-04	0,000369395
2	0,00846262	55,9	10,05	5,2	3,203114	3,00E-04	
2	0,008333333	55	10,1	5,2	3,203114	3,01E-04	
2bis	0,01104972	55,95	10	5,2	3,203114	3,90E-04	
2bis	0,01049869	55,9	10,05	5,2	3,203114	3,72E-04	
2bis	0,01072386	55,5	10,15	5,2	3,203114	3,84E-04	
4	0,02493766	53,5	9,7	2,5	3,203114	4,44E-04	
4bis	0,02666667	55	10	2,5	3,203114	4,63E-04	