

Histéresis de la madera de *Pinus sylvestris* L. para isotermas de 35 °C mediante el método de sales saturadas

Saturated salt method determination of hysteresis of Pinus sylvestris L. wood for 35 °C isotherms

L. GARCÍA ESTEBAN^(*), A. GUINDEO CASASÚS^(*), P. DE PALACIOS^(*), F. GARCÍA FERNÁNDEZ^(**)

^(*)Universidad Politécnica de Madrid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Departamento de Ingeniería Forestal. Cátedra de Tecnología de la Madera

^(**)Asociación de Investigación Técnica de las Industrias de la Madera y el Corcho

Persona de contacto/Corresponding author: luis.garcia@upm.es

Fecha de recepción: 27-XI-03

Fecha de aceptación: 12-I-04

ESPAÑA

RESUMEN

Con este trabajo se ha cuantificado la histéresis de la madera de *Pinus sylvestris* L. Para ello, se han construido las isotermas de 35 °C de desorción y sorción, mediante el método de las sales saturadas. Se han utilizado nueve sales que cuando se saturan en agua dan lugar a unas humedades relativas estables y conocidas. La madera fue colocada bajo las distintas humedades relativas que confieren cada una de las sales hasta que alcanzaron las distintas humedades de equilibrio higroscópico, tanto en el proceso de pérdida de agua o desorción, como en el de adquisición de agua o de sorción. Los valores obtenidos fueron ajustados a las respectivas sigmoides, haciendo uso del método de Guggenheim. La valoración de la histéresis se determinó mediante el coeficiente de histéresis, obteniendo un valor medio de 0,87.

PALABRAS CLAVE: histéresis, sorción, desorción, coeficiente de histéresis, sales saturadas, *Pinus sylvestris*

1. INTRODUCCIÓN

El carácter higroscópico de la madera hay que buscarlo en su propia composición química. Los componentes principales de la pared celular son la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. De todas ellas son las dos primeras, las que con la presencia de grupos -OH pertenecientes a los enlaces carboxilo H-C-OH y H-C-CH₂OH, confieren a la madera su carácter higroscópico. La lignina se limita a un papel cementante.

SUMMARY

The saturated salts method was used in this study to quantify hysteresis in *Pinus sylvestris* L. wood, in an exercise that involved plotting the 35 °C desorption and sorption isotherms. Nine salts were used, all of which establish stable and known relative humidity values when saturated in water. The wood was kept at the relative humidity generated by each of these salts until the equilibrium moisture content (EMC) was reached, both in the water loss or desorption, and the water uptake or sorption processes. The Guggenheim method was used to fit the values obtained to the respective curves. Hysteresis was evaluated in terms of the hysteresis coefficient, for which a mean value of 0.87 was found.

KEYWORDS: hysteresis, sorption, desorption, hysteresis coefficient, saturated salts, *Pinus sylvestris*

1. INTRODUCTION

The hygroscopic nature of wood is a consequence of its chemical composition. The chief components of the cell wall are cellulose, hemicellulose and lignin. The -OH groups in the carboxyl bonds H-C-OH and H-C-CH₂OH in the first two components are responsible for the hygroscopic nature of wood, whilst lignin plays a merely

La celulosa y las hemicelulosas se encuentran dentro de la pared celular amalgamadas por la lignina, siendo su estructura una estructura en capas similar a la del hormigón armado, en la que las varillas de acero son a la celulosa como el hormigón es a la lignina. No obstante, la ultraestructura de la pared celular no se limita a una sola capa de cadenas periféricas de celulosa, sino que ocupa la totalidad del espesor de la pared celular, eso sí, en subcapas orientadas con distintos ángulos de inclinación respecto al eje longitudinal de la célula.

Unas 100 moléculas de celulosa forman la unidad elemental de la ultraestructura de la pared celular, alternando longitudinalmente zonas cristalinas y zonas amorfas. En las primeras, las moléculas de celulosa se mantienen juntas por puentes de hidrógeno u otras fuerzas más débiles de Van der Waals, siendo en estas zonas los enlaces tridimensionales. Por el contrario, en las zonas amorfas, los enlaces laterales de las cadenas de celulosa se unen con menor intensidad, pero continúan existiendo las valencias primarias longitudinales que son las que dan la resistencia a la molécula de celulosa (1).

Por otro lado, la molécula de agua tiene una zona de carga negativa, la correspondiente al átomo de oxígeno, y una positiva, la de los dos átomos de hidrógeno, que le confieren un marcado carácter polar (2). El carácter polar de la madera y del agua, hace que entre ellas se puedan producir uniones moleculares gracias a puentes de hidrógeno.

Este enlace no es tan fuerte como un enlace químico covalente, cuya energía media es de unos 400 kJ/mol, frente a los 20 kJ/mol de un puente de hidrógeno. No obstante, es lo suficientemente fuerte como para mantener el agua ligada a los grupos -OH de la pared celular. La importancia de este enlace reside, no en su energía, sino en la cantidad (3).

Así pues, la madera tiende constantemente hacia un equilibrio dinámico con el aire que la rodea alcanzando un contenido de humedad, referido a su peso seco, que recibe el nombre punto de equilibrio higroscópico. Por todo lo dicho, si a una madera seca, no necesariamente en estado anhidro, se la expone a unas condiciones higrotérmicas que corresponden a una humedad de equilibrio higroscópico superior a la que inicialmente presenta, ésta empezará a admitir moléculas de agua del medio ambiente que la rodea, siguiendo una curva que recibe el nombre de sorción.

La naturaleza polar de las propias moléculas de agua que penetran por los espacios o intersticios de la madera, hace que sean retenidas por los grupos -OH de las moléculas de celulosa que configuran la pared celular, cuando la distancia entre ambas moléculas es inferior a 10^{-8} cm.

connective role. The lignin is packed around the cellulose and hemicellulose in the cell wall, whose layered structure resembles reinforced concrete: the cellulose is analogous to the steel bars and the lignin to the concrete. The cellulose chains are not found, however, on a single outer layer of the cell wall, but throughout its entire depth in sublayers running at different angles to the longitudinal axis of the cell.

The basic unit of the cell wall ultrastructure consists of around 100 molecules of cellulose, in which crystalline and amorphous zones alternate longitudinally. In the former, the cellulose molecules are held together by hydrogen bonds or other weaker Van der Waals forces; the bonds are three-dimensional in these areas. In the amorphous zones, on the contrary, the lateral bonds of the cellulose chains are less intense, although the primary longitudinal valences to which the cellulose molecule owes its strength are present (1).

The water molecule, in turn, is highly polar, with a negatively charged region corresponding to the oxygen atom, and a positively charged zone corresponding to the two hydrogen atoms. The polar nature of wood and water facilitates hydrogen bonding between them.

This bond, with an energy of 20 kJ/mol, is not as strong as covalent chemical bonds, which have an average energy of around 400 kJ/mol.. It is strong enough, however, to keep the water attached to the -OH groups in the cell wall. The relevance of these bonds lies not in their energy but in their number (3).

Wood seeks dynamic equilibrium with the surrounding air, reaching a moisture content -referred to its dry weight- known as the equilibrium moisture content or EMC. Hence, when dry wood, anhydrous or otherwise, is exposed to hygrothermal conditions corresponding to a higher equilibrium moisture content, it takes up water molecules from the surrounding environment following a pattern described by the sorption curve.

Due to their polarity, the water molecules that penetrate the wood interstices are retained by the -OH groups in the cellulose molecules that make up the cell wall whenever the distance between the two is less than 10^{-8} cm.

No obstante, la retención por parte de los grupos OH de la pared celular, de las moléculas de agua, no es un proceso anárquico o desordenado, sino que se rige por un fenómeno de ordenación, consecuencia de la naturaleza polar de los cuerpos en contacto.

Dicha entrada de agua, que en un principio pudiera parecer que supone un aumento de volumen, origina un proceso de contracción volumétrica inicial, como consecuencia de ese fenómeno de ordenación polar de la molécula de agua.

Por otra parte, el hecho de pasar de un estado de energía superior, como es el que posee una molécula de agua en movimiento, a un estado de energía inferior, como es el que posee una molécula de agua atrapada por la trama polar de la pared celular, hace que esa energía sobrante se transforme. Esta transformación se realiza provocando un desprendimiento de calor, conocido con el nombre de calor de hinchazón.

Esta primera fase de entrada de agua en la madera se conoce con el nombre de sorción molecular o incorrectamente sorción química, y se efectúa únicamente por razones de polaridad superficial. Dicha sorción es más acentuada en las zonas amorfas del armazón micelar, debido a la ingente cantidad de radicales OH libres. Simultáneamente, las moléculas de agua empiezan a situarse en la zona cristalina, y aunque no puede fijarse el punto en el que todos los grupos OH, tanto de las zonas amorfas como de las cristalinas están saturados, se ha estimado que ese punto crítico aporta al contenido total de humedad de la madera en el punto de saturación de la pared celular un 8% como máximo.

La segunda fase de sorción la constituye la adsorción, dicha fase tiene lugar como consecuencia de la gran cantidad de intersticios que posee la madera. Esta superficie conforma un intrincado sistema submicroscópico que origina un sistema capilar capaz de retener las moléculas de agua sorbidas molecularmente, siendo dichas moléculas capaces de unirse entre sí mediante puentes de hidrógeno. Esta fase es exotérmica, ya que se ha comprobado que disminuye al aumentar la temperatura. La máxima aportación de humedad de esta fase en el punto de saturación de la pared celular, se sitúa en torno al 12-16%.

Si se sigue aumentando la humedad relativa del aire que rodea la madera, hasta llenar los espacios interfibrilares, llegará un momento en que se podrán formar meniscos. La condensación capilar, se podrá producir en aquellos capilares cuyo radio tenga un valor adecuado en función de la humedad y la temperatura. Por ejemplo, para condiciones de humedad relativa del 99% y una temperatura de 23 °C el radio obtenido es de 1,06 µm, es decir, que con aire prácticamente saturado, siguiendo una

OH group retention of water molecules in the cell wall is not, however, random or disorderly, but is governed by a highly organised process deriving from the polar nature of the two compounds.

This uptake of water, which would intuitively appear to cause the cell wall to expand, actually provokes contraction in the early stages in response to the orderly polar arrangement of the water molecule.

Moreover, the difference in energy between a water molecule in motion and a molecule trapped in the polar network of the cell wall is released in the form of heat of swelling.

This first phase of water uptake by the wood, known as molecular sorption or -less appropriately- chemisorption, is dependent upon the existence of surface polarity. Molecular sorption is more intense in the amorphous zones of the micellar skeleton where there is a dense network of free OH radicals. At the same time, the water molecules begin to line up over the crystalline zone, and although the point when all the OH groups in both the amorphous and crystalline zones become saturated cannot be precisely determined, this critical point is estimated to contribute no more than 8% of the total water content in the wood at the fibre saturation point.

The second phase of sorption, known as adsorption, is associated with the large number of interstices in the wood. The intricate submicroscopic system comprising this area generates a capillary network able to retain molecularly sorbed water molecules, many of which form hydrogen bonds. This stage is exothermic, i.e., less active as the temperature rises, and accounts for around 12-16%, at most, of the moisture content at the fibre saturation point.

If the relative humidity of the surrounding air is raised until all the interfibrillar spaces are filled, menisci will eventually form. Water may condense in the capillaries with a suitable radius, which depends on humidity and temperature. For a relative humidity of 99%, for instance, the "suitable" radius found on the 23 °C isotherm is 1.06 µm; that is to say, at a temperature of 23 °C and practically saturated air, water condenses in capillaries

isoterma de 23 °C la condensación se producirá en capilares con radio menor o igual a 1.06 µm. Dicho valor es muy significativo, ya que es muy inferior al diámetro del lumen de las células más pequeñas pertenecientes al tejido xilemático. Esto significa que la condensación capilar sólo se podrá realizar en la pared celular y no en el lumen de las células.

Cuando en todos los capilares cuyos radios son compatibles con las condiciones higrotérmicas del aire se ha producido la condensación, la madera habrá alcanzado por sorción su humedad máxima en la pared celular. Este contenido de humedad se llama punto de saturación de la pared celular.

Si desde ese contenido de humedad máxima, y siguiendo la misma isoterma, la madera se expone a una humedad relativa que corresponde a una humedad de equilibrio inferior a la que inicialmente presenta, ésta empezará a eliminar moléculas de agua, siguiendo una curva que se denomina de desorción, que no coincide con la de sorción. La sigmaide formada por las curvas de sorción y desorción, recibe el nombre de bucle de histéresis. Esto significa que manteniendo la temperatura constante, dispondremos de dos puntos de equilibrio distintos, según la madera esté en sorción o en desorción.

La histéresis desaparece para presiones de vapor muy bajas, concretamente para humedades relativas correspondientes a la fase de sorción química, lo cual significa que, al contrario de lo que sucede con la adsorción y condensación capilar, es un proceso reversible.

Los elevados tiempos de paso entre puntos de equilibrio, junto a la dificultad de mantener unas condiciones higrotérmicas controladas, sobre todo en el tramo más elevado de las isothermas, ha hecho que se abandonen los métodos basados en cámara y se sustituyan por los métodos de sales saturadas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La madera utilizada para la determinación de las isothermas se obtuvo de seis árboles correspondientes a las cortas ordinarias de *Pinus sylvestris* L. del monte de Valsaín (Segovia), perteneciente a la región de procedencia 10, Sierra de Guadarrama (4). Una vez troceados los árboles, se seleccionó la primera troza o troza basal de cada uno de los seis árboles, y de cada una de ellas se obtuvo en aserradero la tabla central de orientación radial. La madera se secó al aire hasta alcanzar un 35% de humedad y posteriormente se obtuvieron las probetas mediante corte con sierra de disco de la zona de la tabla radial que se encontraba fuera de la zona de madera juvenil, entre los anillos de 70 y 90 años, asegurando así su pertenencia al duramen.

with radii of 1.06 µm or under. This means, very significantly, that since the diameter of the lumen of the smallest cells in the xylematic tissue is substantially larger than 1.06 µm, capillary condensation can take place in the cell wall only and not in the cell cavity.

When water condenses in all the capillaries where this is possible under the hygrometric conditions of the air, the cell wall reaches its maximum molecular sorption moisture content. This moisture content is known as the fibre saturation point, FSP.

Wood that has reached FSP and is then exposed to lower equilibrium moisture on the same isotherm eliminates water molecules in a pattern known as the desorption curve, which does not coincide with the molecular sorption curve. The two S-shaped sorption and desorption curves together are known as the hysteresis loop. This means that there are two different equilibrium points for any given constant temperature, depending on whether sorption or desorption is taking place in the wood.

Hysteresis is not observed at very low vapour pressures, notably at relative humidities corresponding to the chemisorption phase, which means that by contrast to adsorption and capillary condensation, hysteresis is reversible.

The long periods of time lapsing between equilibrium points, together with the practical difficulties involved in maintaining controlled hygrothermal conditions, especially at the upper ends of the isotherms, have led to the substitution of chamber-based methods for saturated salt procedures.

2. MATERIALS AND METHODS

The wood used to determine the isotherms was taken from six trees felled during the scheduled cutting of *Pinus sylvestris* L. in Valsaín Forest, Segovia, Spain, located in region of origin 10, Sierra de Guadarrama (4). The first or basal log was selected from each of the six trees after crosscutting and the central radial board was cut out of each log in a sawmill. These boards were air-dried to a moisture content of 35% and cut with a radial saw to obtain test samples from outside the juvenile wood zone, i.e., between the 70 -to 90- year growth rings, to ensure all test specimens were made of

Las probetas finales tenían una dimensión de 15 mm de largo, 10 mm de ancho y 1 mm de espesor. El número de probetas para cada punto de equilibrio fue de quince, repartidas en tres frascos, cinco en cada uno (A, B y C de Tablas 2 y 3).

El método utilizado para la determinación de los puntos de equilibrio está basado en el propuesto por el grupo de trabajo COST 90 válido para obtener las curvas de sorción-desorción de ciertos materiales orgánicos higroscópicos. Este método consiste en colocar una serie de muestras en recipientes herméticamente cerrados y bañados termostáticamente por agua, en cada uno de los cuales se coloca una solución saturada de una sal determinada (Tabla 1). Una vez alcanzado el equilibrio entre la muestra y la atmósfera del frasco de sorción, se obtiene la humedad de la muestra por simple diferencia de pesadas:

$$H(\%) = \frac{P_h - P_0}{P_0} \cdot 100 \quad [1]$$

P_h : Peso húmedo, P_0 : Peso anhidro

Antes de empezar a obtener las curvas de sorción de las muestras se verifica el correcto funcionamiento del equipo, utilizando para ello celulosa microcristalina cuyos valores de referencia proceden de la Community Bureau of Reference, Material de Referencia Certificado CRM 302. "Water content of microcrystalline cellulose (MCC) in equilibrium with the atmosphere above specified aqueous saturated SALT solutions at 25 °C" (5) (6).

Se colocaron doscientos miligramos de celulosa en los frascos porta-muestras y se depositaron cada uno de ellos en el desecador con pentóxido de fósforo a una temperatura de 25 °C. En él estuvieron diez días hasta alcanzar un peso constante.

Durante estos diez días se prepararon las soluciones saturadas de cada una de las sales y se colocaron en los baños termostáticos a la temperatura de 25 °C.

Una vez obtenido el peso constante en el desecador se procedió a pesar cada uno de los frascos porta-muestras con celulosa, una vez pesados se procede a colocar cada uno de ellos en su sal correspondiente, para ello van marcados uno a uno con el número de la sal que les corresponde.

Ya colocados sobre el trípode Petri se destaparon, y se cerró el frasco de sorción y se colocó éste en el

heartwood. The samples finally used were cut to the following measurements: 15 mm long, 10 mm wide and 1 mm thick. Fifteen samples, divided into three flasks holding five samples each (A, B and C, Tables 2 and 3), were tested for each equilibrium point.

The method used to determine the equilibrium points was based on the procedure proposed by the COST 90 Working Group to plot the sorption-desorption curves for certain hygroscopic organic materials. This method consists of placing a series of samples in air-tight receptacles or sorbostats, containing a saturated solution of a certain salt and in turn immersed in a constant-temperature bath (Table 1). Once equilibrium is reached between the sample and the atmosphere inside the sorbostat, the moisture content of the sample is found as the difference in sample weight before and after exposure to the saturated salt:

$$M(\%) = \frac{W_w - W_0}{W_0} \cdot 100 \quad [1]$$

W_w : Wet weight W_0 : Anhydrous weight

Before testing the samples for sorption, the equipment was verified using microcrystalline cellulose as a standard, and the reference values set out in Community Bureau of Reference publication Certified Reference Materials CRM 302. "Water content of microcrystalline cellulose (MCC) in equilibrium with the atmosphere above specified aqueous saturated SALT solutions at 25 °C" (5) (6).

Two hundred milligrams of cellulose were placed in the sample holders and kept in a desiccator with phosphorous pentoxide at a temperature of 25 °C for ten days until a constant weight was reached.

The saturated salt solutions, in turn, were prepared and placed in constant-temperature baths at a temperature of 25 °C.

After weighing the desiccator samples, each sample holder, together with the cellulose, was weighed, placed in its respective salt-containing sorbostat and labelled accordingly.

With the holders firmly in place on the Petri tripod, they were unlidded and the sorbostat was closed and placed

baño termostático a 25 °C (Figura 1). En estos baños estuvieron hasta alcanzar la celulosa un peso constante. Se consideró que se había alcanzado el peso constante cuando dos pesadas consecutivas realizadas en el intervalo de venticuatro horas no difirieron en su valor más del 0.1%. (UNE56529-77. Características físico-mecánicas de la madera. Determinación del contenido de humedad por desecación hasta el estado anhidro). Esta variación porcentual se corresponde con una variación absoluta máxima de 0.0002 gramos en las muestras, ya que su peso oscila entre los 100 y 200 miligramos; y se ha podido comprobar que con una variación de 0,0002 gramos y teniendo en cuenta la precisión con la que se debe obtener la humedad, 0,01%, ésta no se ve afectada en el resultado, hecho que sí sucede cuando la variación es de 0,0003 gramos. Una vez alcanzado el peso constante se pesaron cada uno de los frascos, obteniendo así el peso húmedo de celulosa. Inmediatamente después se colocaron en estufa a 103 ± 2 °C durante venticuatro horas. Pasado este tiempo se volvieron a pesar, obteniendo así el peso seco. A pesar de secar la celulosa inicialmente con pentóxido de fósforo se secó en estufa para acelerar el proceso.

Una vez obtenidos los datos de humedad de nuestras muestras se compararon con el valor certificado de la Community Bureau of Reference, CMR 302. Según el protocolo del COST 90 y la Community Bureau of Reference se considera que los bancos de sorción son adecuados si (5) (6):

$$\begin{aligned} \text{Valor}_{\text{certificado}} - \text{incertidumbre}_{\text{CMR302}} &\leq \text{Valor}_{\text{obtenido}} \\ &\leq \text{Valor}_{\text{certificado}} + \text{incertidumbre}_{\text{CMR302}} \end{aligned}$$

Para la construcción de las isotermas se ha utilizado el modelo de Guggenheim, Anderson y de Boer-Dent (G.A.B.). Este modelo es una derivación del modelo de multicapas Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.) (7). El modelo considera que las segundas y siguientes capas son termodinámicamente idénticas, pero distintas del agua líquida. Es un modelo más generalista que el modelo BET o el de Langmuir (8), pero es un modelo de mayor calidad para el ajuste de la sigmoide de sorción procedente de materiales lignocelulósicos.

Este modelo introduce en la ecuación BET una constante, la constante de Guggenheim (K_g), que cuantifica lo distinto que es el estado termodinámico de las moléculas de las capas superiores, del estado de las moléculas de agua líquida. Pero ambos modelos asumen que el estado de la segunda, tercera, y sucesivas capas es idéntico (9).

Este modelo es especialmente adecuado para obtener un buen ajuste cuando se incluyen humedades relativa

in the constant-temperature bath at 25 °C (Figure 1). The sorbostats were kept in the baths until the cellulose reached a constant weight: i.e., when the results of two consecutive weighings taken twenty four hours apart differed by no more than 0.1%. (UNE56529-77, Características físico-mecánicas de la madera. Determinación del contenido de humedad por desecación hasta el estado anhidro). This percentage variation corresponds to an absolute maximum variation of 0.0002 grams in the samples, which weighed from 100 to 200 milligrams; for the precision required to measure moisture content (0.01%), a variation of 0.0002 grams was observed to have no effect on the results, whereas a variation of 0.0003 grams did impact such findings.

After a constant weight was reached the sample holders were weighed to obtain the wet weight of the cellulose. Immediately thereafter they were placed in an oven at 103 ± 2 °C for twenty four hours and then re-weighed to obtain the dry weight. Although phosphorous pentoxide was used to dry the cellulose, oven heating was also used to expedite the process.

The moisture findings for these samples were compared to the Community Bureau of Reference CMR 302 certified values. According to the COST 90 protocol and the Community Bureau of Reference (5) (6), sorbostats are regarded to be suitable if:

$$\begin{aligned} \text{Value}_{\text{certificado}} - \text{incertidumbre}_{\text{CMR302}} &\leq \text{Value}_{\text{obtenido}} \\ &\leq \text{Value}_{\text{certificado}} + \text{incertidumbre}_{\text{CMR302}} \end{aligned}$$

The Guggenheim, Anderson and Boer-Dent (G.A.B.) model, derived from the Brunauer, Emmet and Teller multi-layer model (B.E.T.) (7), was used to plot the isotherms. The GAB model assumes that the second and following layers are thermodynamically identical, but different from liquid water. Although more general than the BET or Langmuir models (8), it provides a better fit for lignocellulose material sorption curves.

This model modifies the BET equation by introducing the Guggenheim constant (K_g), which quantifies the difference between the thermodynamic state of the molecules in the upper layers and the state of the liquid water molecules. Both models, however assume that the state of the second, third and following layers is identical (9).

This model is particularly appropriate for obtaining a good fit in studies including high relative humidities,

- 1.- Frascos de porción/*Sorbostats*
- 2.- Frascos porta muestras
Sample flasks
- 3.- Resistencias/*Resistances*
- 4.- Agitador/*Stirrer*
- 5.- Nivel de agua/*Water level*
- 6.- Trípode petri/*Petri tripod*
- 7.- Indicador de temperatura
Temperature led

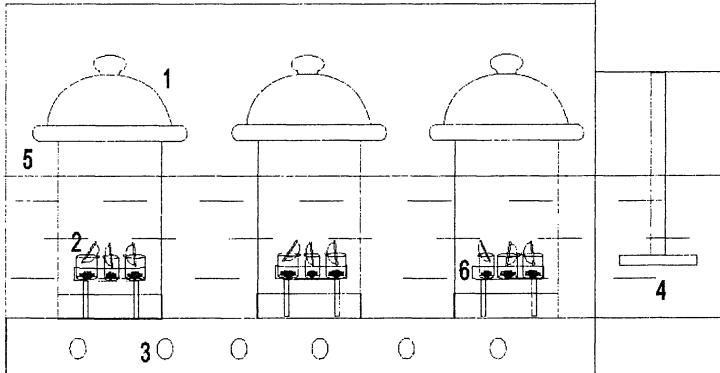


Figura 1.- Baño termostático.

Figure 1.- Constant-temperature bath.

altas, superiores al 90%, valores en los que la adsorción por capilaridad y el efecto multicapa se pone de manifiesto. Si se tienen valores inferiores al 90% de humedad relativa, ambos modelos son muy similares, dato que se puede comprobar porque el valor de la constante K_g es muy próximo a la unidad (10). La ecuación de las isotermas del sigmoide del modelo Guggenheim, Anderson y Boer-Dent (G. A.B.) es:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{c \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 + K \cdot (c - 1) \cdot a_w]} \quad [2]$$

Una vez calibrado el banco de sorción, se procedió a construir las sigmoides correspondientes a la madera de *Pinus sylvestris* L.

La primera de las dos en construirse fue la de desorción, ya que las probetas habían sido secadas hasta un contenido de humedad por encima del punto de saturación de la pared celular. El ciclo de desorción se prolongó durante dos meses. Una vez se cumplió la condición de equilibrio, al igual que para el caso de la celulosa, cuando dos pesadas consecutivas realizadas en el intervalo de venticuatro horas no difirieron en su valor más del 0,1%, se procedió a pesarlas para obtener su peso húmedo y se colocaron en un desecador con pentóxido de fósforo con el fin de obtener su estado anhidro. Hasta alcanzar peso constante transcurrieron 25 días.

Una vez conseguido su estado anhidro se procedió a construir la sigmoide de sorción colocando en cada sal

over 90%, in which adsorption through capillarity and the multi-layer effect play a relevant role. Where relative humidity values of under 90% are involved, the two models are very similar, as seen in fact that the value of K is very close to one in such cases (10). The equation for the sorption isotherm in the Guggenheim, Anderson and Boer-Dent (G. A.B) model is:

After the sorbostat was calibrated, the curves for *Pinus sylvestris* L. wood were plotted.

The desorption curve was plotted first, because the test samples had been dried to a moisture content above the fibre saturation point. Desorption lasted for 2 months. When the equilibrium criterion was met, i.e., like for cellulose, when the difference between the results of two consecutive weighings taken in a period of twenty-four hours was not over 0.1%, the samples were weighed to obtain the wet weight and then placed in a desiccator with phosphorous pentoxide until the anhydrous state was attained. A constant weight was reached after 25 days.

To plot the sorption curves, the samples thus obtained were placed in the different salts and distributed in

las probetas obtenidas y repartidas en tres frascos A, B, C. El equilibrio higroscópico en todos los puntos se alcanzó en otros 30 días.

3. RESULTADOS

Los valores obtenidos para la celulosa microcristalina y los valores de comparación con la referencia del COST 90 se recogen en la Tabla 1.

flasks A, B and C. Equilibrium moisture content was reached thirty days later, for all points.

3. RESULTS

Table 1 compares the values obtained for the microcrystalline cellulose to the COST 90 reference values.

TABLA 1/TABLE 1

Valores obtenidos para la celulosa microcristalina y los valores de comparación con la referencia del COST 90
Results for microcrystalline cellulose and comparison to the COST 90 reference values

Sal/Salt	Humedad relativa del aire <i>Relative humidity of the air</i> (a_w)	Contenido de agua <i>Water content</i> (g/100 g)		Incertidumbre admisible <i>Uncertainty allowance</i>	Diferencia <i>Difference</i>	Resultado <i>Result</i>	
		Celulosa microcristalina <i>Microcrystalline cellulose</i>	CRM 302				
Cloruro de litio <i>Lithium chloride</i>	LiCl	0,1105	2,24	2,13	±0,11	0,11	Correcto <i>Correct</i>
Acetato potásico <i>Potassium acetate</i>	CH ₃ COOK	0,2245	3,12	3,24	±0,12	-0,12	Correcto <i>Correct</i>
Cloruro de magnesio <i>Magnesium chloride</i>	MgCl ₂	0,3300	4,23	4,15	±0,09	0,08	Correcto <i>Correct</i>
Carbonato potásico <i>Potassium carbonate</i>	K ₂ CO ₃	0,4276	5,08	5,16	±0,09	-0,08	Correcto <i>Correct</i>
Nitrito de magnesio <i>Magnesium nitrate</i>	Mg(NO ₃) ₂	0,5286	6,09	5,97	±0,14	0,12	Correcto <i>Correct</i>
Cloruro de estroncio <i>Strontrium chloride</i>	SrCl ₂	0,7083	8,11	8,25	±0,17	-0,14	Correcto <i>Correct</i>
Cloruro de sodio <i>Sodium chloride</i>	NaCl	0,7528	9,11	8,90	±0,24	0,21	Correcto <i>Correct</i>
Cloruro de potasio <i>Potassium chloride</i>	KCl	0,8426	10,88	11,00	±0,33	-0,12	Correcto <i>Correct</i>
Cloruro de bario <i>Barium chloride</i>	BaCl ₂	0,9019	13,01	13,27	±0,43	-0,26	Correcto <i>Correct</i>

La sigmoide de la celulosa microcristalina a 25 °C siguiendo el método de Guggenheim responde a la expresión:

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

donde:

X, humedad de equilibrio higroscópico

X_m , humedad de saturación de la monocapa

C, constante

K, constante de Guggenheim

a_w , humedad relativa o actividad del agua en tanto por uno

Analizando los resultados de la Tabla 1, se puede concluir que los bancos de sorción cumplen con los requisitos del CRM 302 de la Community Bureau of Reference.

Los ajustes realizados son satisfactorios, ya que el factor de correlación es muy próximo a la unidad, y el porcentaje del error cuadrático medio es muy inferior al 4%, dato considerado como límite para aceptar el ajuste (8) (9).

Las Tablas 2 y 3 muestran los valores de las taras, pesos de madera húmeda y pesos de madera seca de los diez puntos de equilibrio estudiados para determinar las sigmoides de desorción y sorción respectivamente.

La ecuación del sigmoide de desorción ajustada, según el método de Guggenheim es:

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

La ecuación del sigmoide de sorción ajustada, según el método de Guggenheim es:

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

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los ajustes de las sigmoides a los datos obtenidos son admisibles. El factor de correlación del ajuste en

With the Guggenheim method, the equation for the microcristalline cellulose curve at 25 °C is as follows :

$$\begin{aligned} X_m &= 4,01 & RMS \% &= 0,1399 & [3] \\ K &= 0,77 & r &= 0,9993 \\ C &= 10,17 \end{aligned}$$

where:

X, equilibrium moisture content

X_m, monolayer saturation moisture content

C, constant

K, Guggenheim constant

a_w, relative humidity or water activity on a scale of zero to one

It may be deduced from Table 1 that the sorbostats are Community Bureau of Reference CRM 302 compliant.

The fits are satisfactory, since the correlation coefficient is very close to one, and the root-mean-square error is much lower than the 4% cut-off for acceptance (8) (9).

Tables 2 and 3 show the values of the tares and the wet and dry wood weights of the ten points of equilibrium studied to determine the desorption and sorption curves, respectively.

The equation for the desorption curve fitted with the Guggenheim method is:

$$\begin{aligned} X_m &= 6,41 & \frac{dX}{da_w} &= 5,70 ; a_w = 0,32 & [4] \\ K &= 0,77 & RMS \% &= 0,0933 \\ C &= 6,31 & r &= 0,9901 \end{aligned}$$

The equation for the sorption curve fitted with the Guggenheim method is:

$$\begin{aligned} X_m &= 5,02 & \frac{dX}{da_w} &= 4,83 ; a_w = 0,31 & [5] \\ K &= 0,80 & RMS \% &= 0,1579 \\ C &= 7,80 & r &= 0,9969 \end{aligned}$$

4. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The fits of the curves to the observed data are admissible. The correlation coefficient for the

TABLA 2/ TABLE 2

Valores de la sigmoida de desorción
Desorption curves values

Sal/Salt	Humedad relativa a_w (35 °C) <i>Relative humidity</i> a_w (35 °C)	Frasco <i>Flask</i>	Tara <i>Tare</i> (g)	Peso frasco + madera húmeda <i>Weight of flask + wet wood</i>	Peso frasco + madera húmeda menos tara <i>Weight of flask + wet wood minus tare</i>	Peso frasco + madera seca <i>Weight of flask + dry wood</i>	Peso frasco + madera seca menos tara <i>Weight of flask + dry wood minus tare</i>	Contenido de humedad <i>Moisture content</i> (%)	Media Mean (%)
LiCl	0,1117	1A	24.0704	24,9967	0,9263	24,9688	0,8984	3,10	2,44
		1B	24.3272	25,2597	0,9325	25,2356	0,9084	2,65	
		1C	23.3245	24,5256	1,2011	24,5070	1,1825	1,57	
CH ₃ COK	0,2137	2A	23.7550	24,4910	0,7360	24,4574	0,7024	4,78	4,48
		2B	22,8052	23,9119	1,1067	23,8688	1,0636	4,05	
		2C	22,8999	23,6232	0,7233	23,5914	0,6915	4,59	
MgCl ₂	0,3200	3A	24,3124	25,1609	0,8485	25,1124	0,8000	6,06	6,14
		3B	24,1210	24,7970	0,6760	24,7609	0,6399	5,64	
		3C	24,5232	25,1073	0,5841	25,0706	0,5474	6,70	
K ₂ CO ₃	0,4255	4A	24,0642	25,0677	1,0035	24,9985	0,9343	7,40	6,96
		4B	23,2659	24,4157	1,1498	24,3472	1,0813	6,33	
		4C	24,0427	24,6700	0,6273	24,6282	0,5855	7,13	
Mg(NO ₃) ₂	0,4972	5A	24,4263	25,4198	0,9935	25,3403	0,9140	8,69	8,58
		5B	23,8774	25,0086	1,1312	24,9211	1,0437	8,38	
		5C	24,7642	25,4701	0,7059	25,4138	0,6496	8,66	
SrCl ₂	0,6608	6A	22,7247	23,7778	1,0531	23,6649	0,9402	12,00	11,58
		6B	23,7741	25,0090	1,2349	24,8885	1,1144	10,81	
		6C	22,9351	23,8024	0,8673	23,7100	0,7749	11,92	
NaCl	0,7511	7A	23,4969	24,3325	0,8356	24,2284	0,7315	14,23	13,15
		7B	24,3623	25,1372	0,7749	25,0520	0,6897	12,35	
		7C	23,4489	24,3362	0,8873	24,2351	0,7862	12,85	
KCl	0,8295	8A	23,9659	24,7619	0,7960	24,6464	0,6805	16,97	15,68
		8B	23,9293	25,0035	1,0742	24,8681	0,9388	14,42	
		8C	24,1343	24,9654	0,8311	24,8530	0,7187	15,63	
BaCl ₂	0,8940	9A	24,4477	25,0726	0,6249	24,9673	0,5196	20,26	18,73
		9B	23,4810	24,6520	1,1710	24,4842	1,0032	16,72	
		9C	24,5824	25,4532	0,8708	25,3130	0,7306	19,18	
K ₂ SO ₄	0,9671	10A	24,1197	25,0481	0,9284	24,8431	0,7234	28,33	27,08
		10B	24,5686	25,6446	1,0760	25,4334	0,8648	24,42	
		10C	24,7863	25,6671	0,8808	25,4719	0,6856	28,47	

desorción es muy alto, 0,9901, y el porcentaje de residuos RMS% muy bajo, 0,09327, por lo que se puede aceptar el ajuste como correcto (10) (11).

En la sigmoide de sorción la validez del ajuste es similar, ya que el factor de correlación es 0,9969 y el RMS% es 0,1579.

desorption data is very high, 0.9901, and the root-mean-square error RMS% is very low, 0.09327, which means an acceptable fit (10) (11).

The fit for the sorption curve is similarly valid, since the correlation coefficient is 0.9969 and the RMS% is 0.1579.

TABLA 3/TABLE 3
Valores de la sigmoide de sorción
Sorption curves values

Sal/Salt	Humedad relativa a_w (35 °C) <i>Relative humidity a_w (35 °C)</i>	Frasco <i>Flask</i>	Tara <i>Tare</i> (g)	Peso frasco+ madera húmeda <i>Weight of flask+wet wood</i> (g)	Peso frasco + madera húmeda menos tara <i>Weight of flask+ wet wood minus tare</i> (g)	Peso frasco+ madera seca <i>Weight of flask+dry wood</i> (g)	Peso Frasco + madera seca menos tara <i>Weight Of flask+ dry wood minus tare</i> (g)	Contenido de humedad <i>Moisture content (%)</i>	Media Mean (%)
LiCl	0,1117	1A	24,0704	24,9920	0,9216	24,9688	0,8984	2,58	2,44
		1B	24,3272	25,2555	0,9283	25,2356	0,9084	2,19	
		1C	23,3245	24,5370	1,2125	24,5070	1,1825	2,54	
CH ₃ COK	0,2137	2A	23,7550	24,4843	0,7293	24,4574	0,7024	3,83	3,64
		2B	22,8052	23,9040	1,0988	23,8688	1,0636	3,31	
		2C	22,8999	23,6175	0,7176	23,5914	0,6915	3,77	
MgCl ₂	0,3200	3A	23,2319	24,0960	0,8641	24,0545	0,8226	5,04	4,97
		3B	23,4992	24,2494	0,7502	24,2147	0,7155	4,85	
		3C	23,2721	23,7610	0,4889	23,7376	0,4655	5,03	
K ₂ CO ₃	0,4255	4A	24,0642	25,0600	0,9958	24,9985	0,9343	6,58	6,07
		4B	23,2676	24,4076	1,1400	24,3472	1,0796	5,59	
		4C	23,0427	24,7240	1,6813	24,6282	1,5855	6,04	
Mg(NO ₃) ₂	0,4972	5A	24,4263	25,4076	0,9813	25,3403	0,9140	7,36	7,21
		5B	23,8774	24,9910	1,1136	24,9211	1,0437	6,70	
		5C	24,7642	25,4630	0,6988	25,4138	0,6496	7,57	
SrCl ₂	0,6608	6A	22,7247	23,7618	1,0371	23,6649	0,9402	10,31	9,87
		6B	23,7741	24,9898	1,2157	24,8885	1,1144	9,09	
		6C	22,9351	23,7891	0,8540	23,7100	0,7749	10,21	
NaCl	0,7511	7A	23,4969	24,3172	0,8203	24,2284	0,7315	12,14	11,56
		7B	24,3623	25,1257	0,7634	25,0520	0,6897	10,69	
		7C	23,4498	24,3281	0,8783	24,2351	0,7853	11,84	
KCl	0,8295	8A	23,9659	24,7457	0,7798	24,6464	0,6805	14,59	13,77
		8B	23,9293	24,9868	1,0575	24,8681	0,9388	12,64	
		8C	24,1343	24,9542	0,8199	24,8530	0,7187	14,08	
BaCl ₂	0,8940	9A	24,4477	25,0584	0,6107	24,9673	0,5196	17,53	16,43
		9B	23,4810	24,6317	1,1507	24,4842	1,0032	14,70	
		9C	24,5824	25,4376	0,8552	25,3130	0,7306	17,05	
K ₂ SO ₄	0,9671	10A	24,1197	25,0190	0,8993	24,8431	0,7234	24,32	23,14
		10B	24,5686	25,6108	1,0422	25,4334	0,8648	20,51	
		10C	24,7863	25,6405	0,8542	25,4719	0,6856	24,59	

Las curvas de desorción y sorción obtenidas corresponden a la sigmoide característica de un proceso de sorción de agua por materiales higroscópicos en el que se forma más de una capa. Ambas tienen una rama cóncava hacia abajo, donde predominan las fuerzas electrostáticas, y una rama cóncava hacia arriba, donde predominan las fuerzas de Van der Waals y la condensación capilar. La transición entre ambas se realiza en el 5,70% de humedad de la muestra en la sigmoide de desorción y en el 4,83% para la de sorción (Figura 2).

En la sigmoide de desorción se observa que X_m es 6,41, esto significa que la máxima aportación de humedad a la muestra procedente de quimisorción es del 6,4%, ya que este valor representa la capacidad total de sorción de agua de la monocapa. Este valor es ligeramente superior al valor del punto de inflexión de nuestra curva de sorción, 5,70% de humedad de equilibrio en nuestra muestra y 32% de humedad relativa, punto en el cual empieza a ser dominante la fisisorción frente a la quimisorción (10). Según esto a partir del 32% de humedad relativa y hasta el 100%, la aportación de agua a la muestra procedente de la quimisorción es mínima, representando sólo el 0,7% del total. En cuanto a la sigmoide de sorción la máxima aportación por

Both the desorption and sorption curves obtained correspond to the characteristic curve for water sorption in hygroscopic materials in which more than one layer is formed. Both have a descending concave arm, where electrostatic forces prevail, and an ascending concave arm, where Van der Waals forces and capillary condensation prevail. The transition between the two types of forces occurs at 5.70% of the sample moisture content in the desorption curve and at 4.83% in the sorption curve (Figure 2).

In the desorption curve X_m is observed to be 6.41, which means that chemisorption accounts for a maximum of 6.4% of the sample moisture content, as this value corresponds to the total monolayer sorption capacity. This value is slightly higher than the turning point on the sorption curve plotted for the sample -equilibrium moisture content of 5.70% and 32% relative humidity- whereafter physisorption rather than chemisorption begins to prevail (10). According to these findings, at values of relative humidity of between 32% and 100%, the water taken up by the sample via chemisorption is minimal, accounting for only 0.7% of the total. In the sorption process, in turn, the most that

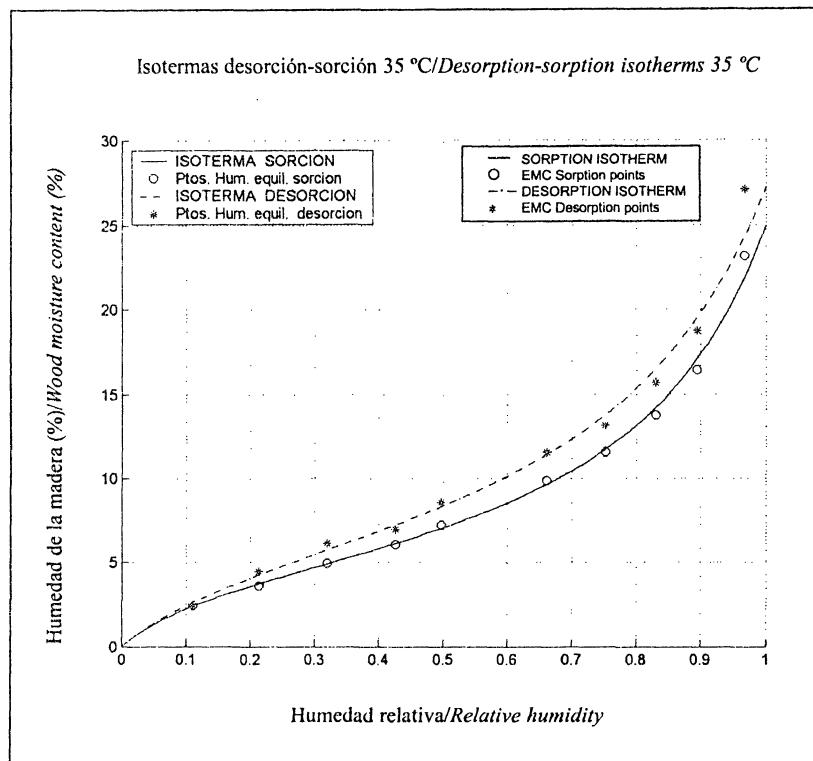


Figura 2.- Isotermas desorción-sorción 35 °C.

Figure 2.- Desorption-sorption 35 °C isotherms.

quimiosorción tiene lugar para un valor de X_m de 5,02. Al igual que sucedía en la curva de desorción, este valor es ligeramente superior al punto de inflexión de nuestra curva, 4,83% de humedad de equilibrio de la muestra y 31% de humedad relativa, punto en el cual empieza a ser dominante la fisisorción frente a la quimisorción (12). Según esto a partir del 31% de humedad relativa y hasta el 100%, la aportación de agua a la muestra procedente de la quimisorción es mínima, representando sólo el 0,2% del total.

Por otro lado, las sigmoides o isotermas de desorción y sorción están muy próximas entre sí, pero la de sorción va en todo momento por debajo de la curva de desorción, dando lugar a un bucle de histéresis que queda definido por el denominado coeficiente de histéresis, h_s/h_d , cuyo valor medio obtenido en cada uno de los puntos utilizados para la construcción de las sigmoides es de 0,87 (Tabla 4).

chemisorption contributes to the sample moisture is 5.02% ($X_m = 5.02$). As in the case of desorption, this value is slightly higher than the turning point on the experimental curve -positioned at an equilibrium moisture content of 4.83% and a relative humidity of 31% - whereafter physisorption rather than chemisorption begins to prevail (12). These findings indicate that between 31% and 100% relative humidity, the water taken up by the sample via chemisorption is minimal, at only 0.2% of the total.

In another vein, whilst the desorption and sorption curves or isotherms are positioned very close together, the values on the sorption curve are consistently lower than on the desorption curve. This is known as the hysteresis loop and is defined by the hysteresis coefficient, m_s/m_d whose mean value obtained from all the points used to plot the curves was found to be 0.87 (Table 4).

TABLA 4/TABLE 4

Coeficiente de histéresis, h_s/h_d
Hysteresis coefficient, m_s/m_d

Sales/Salt	Humedad relativa <i>Relative humidity</i> (%)	h_d Humedad en desorción <i>m_d Moisture content: desorption</i>	h_s Humedad en sorción <i>m_s Moisture content: sorption</i>	Diferencia <i>Difference</i>	Coeficiente de histéresis h_s/h_d <i>Hysteresis coefficient</i> m_s/m_d
LiCl	11,17	2,44	2,44	0,00	1,00
CH ₃ COOK	21,37	4,48	3,64	0,84	0,81
MgCl ₂	32,00	6,14	4,97	1,17	0,81
K ₂ CO ₃	42,55	6,96	6,07	0,89	0,87
Mg(NO ₃) ₂	49,72	8,58	7,21	1,37	0,84
SrCl ₂	66,08	11,58	9,87	1,71	0,85
NaCl	75,11	13,15	11,56	1,59	0,88
KCl	82,95	15,68	13,77	1,91	0,88
BaCl ₂	89,40	18,73	16,43	2,30	0,88
K ₂ SO ₄	96,71	27,08	23,14	3,94	0,85
Media				1,57	0,87

BIBLIOGRAFÍA

- (1) L. García Esteban *et al. La madera y su anatomía*. Ed. Fundación Conde del Valle de Salazar, Mundiprensa y AITIM., 2003. 327 pp.
- (2) C. Skaar. *Water in Wood*. State University Collage of Forestry at Syracuse University. Syracuse University Press, 1972. 218 pp.
- (3) Richard E. Dickerson, Harry B. Gray, Marcetta Y. Darenbourg, Donald J. Darenbourg. *Principios de Química*. Ed. Reverté, S.A. Tercera edición, 1986. 1002 pp.
- (4) G. Catalán Bachiller *et al. Las regiones de procedencia de Pinus sylvestris L. y Pinus nigra Arn. subsp. salzmannii (Dunal)* Franco en España. INIA e ICONA, 1991

- (5) R. Jowitt, P. J. Wagstaffe, *The Certification of the water content of microcrystalline cellulose (MCC) at 10 water activities*, CMR 302, Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference, EUR 12429, 1989.
- (6) Community Bureau of Reference-BCR, *Certified Reference Material, Certificate of Measurement CMR 302, Water content of microcrystalline cellulose (MCC) in equilibrium with the atmosphere above specified aqueous saturated SALT solutions at 25 °C*. Bruselas, marzo 1989.
- (7) M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner, *Química Física*, Vol. 2. Editorial Alambra, 1988. 1404 pp.
- (8) S. Avramidis, *The Basis of Sorption. International Conference of COST Action E11. Mechanical Performance of Wood and Wood Products*. Copenhagen, Denmark, June 16-17, 1997.
- (9) C. Skaar, *Wood-Water Relations. Springer Series in Wood Science*. Springer-Velag, 283 pp.
- (10) Pascual E. Violaz, Clara O. Rovedo, *Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten*. Journal of food engineering, nº 40, 1999; pp. 287-292.
- (11) P. Bacour, J.D. Daudin, *Development of a new method for fast measurement of water sorption isotherms in the high humidity range. Validation on gelatine gel*. Journal of food engineering, nº 44, 2000; pp. 97-107.
- (12) A. Belardi, Ch. Aymard, J.M. Meot, A. Themelin, M. Reynes, *Water desorption isotherms for eleven varieties of dates*. Journal of food engineering, nº 43, 2000; pp. 103-107.

* * *