

## FIJACIÓN QUÍMICA DEL PRESERVANTE CCA-C EN LA MADERA DE *PINUS ELLIOTTII* PARTE 2: CINÉTICA Y MODELIZACIÓN

### CHEMICAL FIXATION OF CCA-C PRESERVATIVE IN WOOD OF *PINUS ELLIOTTII* PART 2: KINETICS AND MODELING

Carlos A. Wottitz<sup>1</sup>, Graciela A. Moreno<sup>2</sup>

#### RESUMEN

En este trabajo se analiza la cinética química global del proceso de fijación del CCA en la madera de *Pinus elliottii* y se modeliza la evolución del proceso de fijación en función del tiempo a diferentes combinaciones de temperatura y humedad relativa. Para ello se utilizaron probetas cúbicas de 2 cm de arista, se impregnaron mediante un proceso vacío-presión con solución de CCA-C al 2 % en masa y se trataron en cámara climatizadora según nueve combinaciones de temperatura y humedad relativa durante siete días. La evaluación del proceso de fijación se llevó a cabo mediante la determinación por espectrofotometría UV-Vis de la concentración de Cr (VI) lixiviado del aserrín de la madera tratada con agua desmineralizada. La velocidad del proceso principal de fijación del CCA está controlada principalmente por la velocidad de las reacciones químicas involucradas. Se obtuvo una ecuación confiable de la ley de velocidad de la etapa principal del proceso de fijación del CCA en la madera, la cual involucra a las condiciones de climatización y el tiempo de exposición.

**Palabras claves:** *Pinus elliottii*, preservantes CCA, fijación, cinética, modelización.

#### ABSTRACT

This paper analyzes the global chemical kinetics of CCA fixation process in the wood of *Pinus elliottii* and models the evolution of the process of setting function of time at different combinations of temperature and relative humidity. For this purpose, 2 cm cub specimens were impregnated by a vacuum-pressure process with CCA C solution (2% by mass) and were treated in climatic chamber according to nine combinations of temperature and relative humidity for seven days. The fixing process evaluation was carried out by means of the determination by UV-Vis spectrophotometry, the concentration of Cr (VI) leaching from treated wood sawdust with demineralized water. The main process speed CCA fixation is mainly controlled by the speed of the chemical reactions involved. An equation reliable rate law of the main stage of the process of CCA fixation on wood, which involves climate conditions and exposure time.

**Keywords:** *Pinus elliottii*, CCA preservatives, fixing, kinetic modeling training.

<sup>1</sup> Cátedra de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Santiago del Estero. República Argentina.

<sup>2</sup> Instituto de Tecnología de la Madera. Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Santiago del Estero. República Argentina.

Corresponding author: augwot@hotmail.com

Received: 29.01.2012 Aceptado: 24.03.2013

## INTRODUCCIÓN

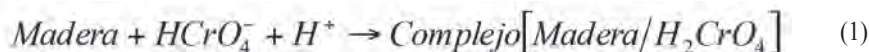
Los preservantes hidrosolubles CCA (arseniato de cobre cromatado) presentan ventajas comparativas en el uso de la madera en construcciones civiles. Para evitar que el CCA lixivie cuando la madera se encuentre en servicio, esta debe someterse a un tratamiento de fijación tal que los preservantes y los componentes de la madera reaccionen para formar complejos químicos estables (Lebow 2010). Además, es importante que estas reacciones se lleven a cabo lo más completa y rápidamente posible para minimizar los impactos ambientales durante su transporte, almacenamiento y uso final. (Wottitz y Moreno 2011).

Las investigaciones sobre las reacciones de fijación en *Pinus resinosa* (Alt.), *Pinus banksiana* (Lamb.), *Pinus contorta* (Dougl.) var. *latifolia* (Engelm.), *Pinus sp.*, *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) (Franco) y *Thuja plicata* (Donn.) por distintas metodologías concluyeron en general, que a medida que avanza el proceso de fijación disminuyen la concentración total Cr, Cu, As, Cr (VI) disuelto, aumenta el pH de la solución de la solución tratante y además que la concentración total de Cu y As de esta solución decrecen mucho más rápidamente que el Cr, por lo que la concentración de Cr (VI) se puede detectar por mucho más tiempo. Ello indica que el cobre y el arsénico se fijan mucho más rápidamente que el cromo (Cooper y Ung 1992).

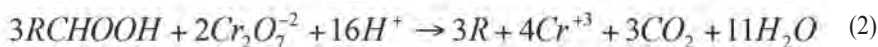
El diseño de tecnologías adecuadas para evitar la lixiviación de los componentes CCA cuando la madera se encuentre en servicio, implica principalmente el control del proceso de fijación de los preservantes CCA en la madera, evaluando cuali y cuantitativamente los elementos que lo constituyen, (AWPA P5-07 2007). En el caso de las especies mencionadas anteriormente la evaluación de la masa de Cr (VI) no reducido durante el proceso de fijación, a condiciones controladas de temperatura y humedad relativa es un buen criterio, (Kazi *et al.* 2000). Desde este punto de vista es importante el desarrollo de modelos matemáticos para predecir la masa de Cr (VI) no reducido en función del tiempo 50 a condiciones controladas de temperatura y humedad relativa, evitando así el tiempo de muestreo, la apertura de la cámara de tratamiento y los riesgos de exposición del operario. Para ello es necesario conocer la cinética química global del proceso de fijación del CCA a la madera (Kazi *et al.* 2000).

Las investigaciones de Pizzi 1982 en madera de *Pinus patula* (Schl. et Cham), Jorge *et al.* (1999) en *Pinus pinaster* (Ait.), Kazi y Cooper (2000), Kazi *et al.* (2000) en *Pinus resinosa* (Ait.), explicaron que la fijación del preservante CCA con la madera tienen lugar fundamentalmente en dos grandes etapas:

1. La etapa inicial está caracterizada por la adsorción temporaria del Cr (VI) (como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$  y/o  $\text{HCrO}_4^-$ ) sobre la lignina y celulosa, la reducción parcial del Cr (VI) por los azúcares y extractivos de baja masa molar y por la inmovilización del arsénico debido a la formación de  $\text{CrAsO}_4$  y  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ . Esta etapa se representa en la ecuación 1.



2. La etapa principal predomina la reducción del Cr(VI) con los componentes de la madera (especialmente la celulosa), la cual se represente en la ecuación 2



La ley de velocidad para ambas situaciones respectivamente se representa en las ecuaciones 3 y 4 (Smith 1991, Levenspiel 1987, Espenson 1995):

1° Etapa

$$v_1 = -\frac{d[\text{Cr}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Madera}]^m \cdot [\text{H}^+]^p \cdot [\text{Cr}]^n \cong k_1^* \cdot [\text{Cr}]^n \quad (3)$$

## 2º Etapa

$$v_{II} = -\frac{d[Cr]}{dt} = k_{II} \cdot [RCHOOH]^n \cdot [H^+]^p \cdot [Cr]^n \cong k_{II}^* \cdot [Cr]^n \quad (4)$$

Kazi y Cooper (2000), determinaron experimentalmente en albura de madera de *Pinus resinosa* (Ait.) que la ley de velocidad de la primera etapa de fijación, de duración aproximadamente 1 h, responde a un pseudo-orden de 10, con energía de activación de  $\Delta H_a = 38 \text{ kJmol}^{-1}$  y Kazi *et al.* (2000) encontraron que la etapa principal (o segunda etapa de fijación) responde a una cinética global de pseudo-orden 1, con energía de activación de  $\Delta H_a = 88 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Radivojevic y Cooper (2007) investigaron la fijación del preservante CCA-C en aserrín de albura 25-40 mesh (422 a 710 micrones) de álamo temblón (*Populus tremuloides* Michx.), pino rojo (*Pinus resinosa* Ait.) y arce rojo (*Acer rubrum* L.) usando retenciones en el tratamiento de 4,0; 6,4; 9,6 y 30  $\text{kg.m}^{-3}$  a 30°C. A) La evolución de las reacciones de fijación del CCA en las especies pino rojo y álamo temblón siguen un patrón similar. El tiempo necesario para que se complete la fijación del Cr (cromo) y del Cu (cobre) crece con el aumento de la retención empleada del CCA, para la fijación del As (Arsénico) disminuye. B) En arce rojo la evolución de las reacciones de fijación son más rápidas en comparación con las especies antes mencionadas, pero la fijación del As es incompleta y además es elevado el contenido de Cr (III) y As lixiviable. Estos efectos decrecen en proporción al aumento de la retención del tratamiento. Se propone que los azúcares reductores y compuestos fenólicos son los principales extractivos que impiden las reacciones del CCA con los componentes principales de la madera, por que actúan como agentes reductores preferenciales y por la formación de complejos con Cu (II) y Cr (III).

Teniendo presente que la lignina es el componente que más influye en la reducción del Cr(VI), la disminución de la velocidad de fijación de Cr(VI) con la retención de CCA, se puede explicar asumiendo que el exceso resultante de Cr(VI), una vez finalizada la reacción con la lignina, reacciona con celulosa y las hemicelulosas, que son reacciones más lentas. (Radivojevic y Cooper 2009).

Radivojevic y Cooper (2009), estudiaron la cinética de las reacciones de fijación del CCA-C con las especies mencionadas en Radivojevic y Cooper (2007) a 30°C. Algunas conclusiones fueron las siguientes: A) Para todas las especies de madera y retenciones de tratamiento investigados, se observa una disminución de los órdenes de reacciones con respecto a Cr, Cu y As. Ello sugiere un cambio gradual de los mecanismos de las reacciones de fijación en función del tiempo. B) Las velocidades de reacción para todos los componentes del CCA, cambian con la retención de tratamiento y la especie de madera. Las velocidades de reacción, disminuyen con el aumento de las concentraciones de Cr y Cu en la solución de CCA en pino rojo y álamo, pero aumenta en el arce rojo. C) La constante de velocidad de los tres elementos, fueron comparables en pino rojo y el álamo temblón, pero significativamente mayor en arce rojo. Ello se explica porque en el pino rojo y el álamo temblón los componentes del CCA reaccionan principalmente con los componentes estructurales de la madera y en cambio, en el arce rojo, las reacciones principales son con los extractivos de baja masa molar. El papel de extractivos solubles en agua en la fijación de CCA en arce rojo, se confirmó por la disminución en la correspondiente constante de velocidad, después que se realizó la de pre-extracción en la madera de arce rojo. D) En el pino rojo y el álamo temblón: a) La fijación del Cr responde a una cinética de orden tres durante la primeras 24 h y el resto del proceso responde a una cinética de orden uno respecto de la concentración Cr en la solución de CCA. b) La fijación del Cu, responde a una cinética de segundo orden respecto de la concentración Cu en la solución de CCA. c) La fijación del As responde a una cinética de orden uno respecto de la concentración As en la solución de CCA. En el arce rojo, responde a una cinética respecto de la concentración As en la solución de CCA. E) Las velocidades de reacción disminuyen con el aumento de las concentraciones de Cr y Cu en la solución de CCA en pino rojo y álamo, pero aumenta en el arce rojo.

Distintas experiencias confirman que la temperatura y la humedad relativa del aire de la cámara climatizadora, donde se lleva a cabo el tratamiento de fijación, juegan un rol fundamental en la velocidad y rendimiento de las reacciones de fijación. Las combinaciones de elevada temperatura y humedad relativa favorecen tanto la reacción de fijación como su velocidad. (Kaldas y Cooper 1996, Ung y Cooper 1996, Ai Long y Cooper 1999).

Wottitz y Moreno (2011) determinaron experimentalmente la relación de masa lixiviada de Cr (VI) por masa de madera anhidra de *Pinus elliottii* (Engelm.), tratada con CCA-C a una retención  $R = (13,4 \pm 0,4) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , los autores comentan que el aumento de la temperatura favorece: a) la formación de productos tanto de la primera etapa (Ecuación 3) como de la etapa principal (Ecuación 4) de las reacciones de fijación, lo cual está diciendo que las reacciones de fijación son termodinámicamente endotérmicas ( $\Delta H_{\text{reac}} > 0$ ) y b) la velocidad de las reacciones debido al aumento de las constantes de velocidad ( $k^*_I$  y  $k^*_{II}$ ) de ambas etapas de las reacciones de fijación (Ecuación 3 y 4). Las conclusiones de este trabajo fueron: A) La interacción de los factores temperatura y humedad relativa es significativa sobre el proceso de fijación del preservante CCA en la madera. B) El tiempo necesario de exposición para que el proceso de fijación se complete, es cada vez menor, a medida que se usen combinaciones de mayores temperaturas y humedades relativas. Para la combinación formada por la máxima temperatura y máxima humedad relativa ensayada ( $T = 40^\circ\text{C}$ ;  $\text{HR} = 80\%$ ) el proceso se completa a las 48 horas de exposición.

Los fundamentos de la transferencia de materia y energía involucrados en el proceso de fijación se explican en Smith (1991), Siau (1984), Özisik (1985), Levenspiel (1987), McCabe *et al.* (1999), Nijdam *et al.* (2000), Gu y Zink-Sharp (2005), Jarl-Gunnar (2011), Younsi *et al.* (2007), Glass y Zelinka (2010).

Smith (1991) y Levenspiel (1987) comentan que desde el punto de vista de la ingeniería, lo que se requiere es una ecuación de la velocidad lo más exacta posible en el intervalo de condiciones que se espera prevalecerá en el reactor a escala comercial, y aunque resulta útil conocer el mecanismo, ello no es un requisito para el diseño de reactores.

El objetivo de este trabajo es obtener una ecuación confiable de la ley de velocidad de la etapa principal del proceso de fijación del CCA en la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.) a distintas condiciones de climatización.

Esta información es necesaria para proponer un modelo matemático de la masa lixiviada de Cr (VI) por unidad de masa de madera anhidra en función del tiempo a las diferentes combinaciones de temperatura y humedad relativa, y así poder predecir el tiempo necesario para que la fijación del CCA se complete.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron probetas cúbicas de 2 cm de arista de albura de *Pinus elliottii* (Engelm.). El contenido inicial de humedad de la madera para los ensayos fue  $H = (11 \pm 1)\%$  y su densidad  $\rho_W = (480 \pm 30) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Al contenido de humedad  $H = 0\%$ , su densidad fue  $\rho_{W0} = (430 \pm 30) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Las mismas se impregnaron mediante un proceso vacío-presión con solución de CCA-C al 2 % en masa. El promedio general de la retención de todas las probetas muestreadas ( $n = 270$ ) fue  $R = (13,4 \pm 0,4) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . (Wottitz y Moreno 2011).

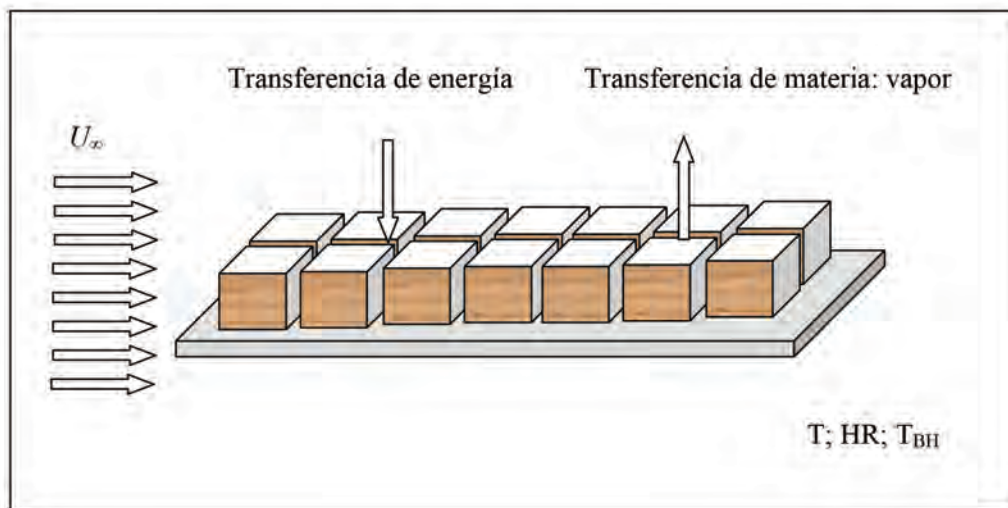
Se calculó la masa de Cr (VI) (expresada como  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) que ingresa a la madera debido a la impregnación en el autoclave, por unidad de masa de madera anhidra, según la ecuación 5.

$$Z_0 = \frac{m_{\text{CCA}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m_{W0}} = R \cdot \frac{(C_{\text{Cr}})_{\text{ST}} \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot 1}{100 \cdot 2 \cdot M_{\text{CrO}_3} \cdot \rho_W} \cdot \frac{1}{1 + 0,01 \cdot H} \quad (5)$$

Donde:  $Z_0$ : masa de Cr (VI) por unidad de madera anhidra ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $R$  masa teórica de CCA retenida por unidad de volumen de madera ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $(C_{\text{Cr}})_{\text{ST}}$ : concentración Cr expresada como %  $\text{CrO}_3$  respecto de los sólidos totales de la solución concentrada de CCA;  $H$ : contenido de humedad de la madera sobre base anhidra  $M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ : masa molar del  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  $M_{\text{CrO}_3}$ : masa molar del  $\text{CrO}_3$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Se probaron si existen o no diferencias significativas entre los valores promedio de  $Z_0$  para los distintos tratamientos de fijación, para lo cual se realizó el análisis de la varianza clásico, y se comprobaron los supuestos de la varianza (prueba de normalidad de residuos de Shapiro Wilks y la prueba de homogeneidad de varianzas de Levene). Al no cumplirse los supuestos, se realizó el análisis de la varianza mediante la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, (Steel y Torrie 1993, Di Rienzo *et al.* 2011).

Una vez finalizado el tratamiento de impregnación, el contenido de humedad de las probetas fue de 124 %  $< H_{D0} < 203$  %. Las mismas se colocaron dentro de la cámara climatizadora, representada en la figura 1 y se las expuso a condiciones constantes de T (temperatura) y humedad relativa (HR), durante siete días (168 h) (Wottitz y Moreno 2011).



**Figura 1.** Esquema de las probetas en la cámara de climatización.

El proceso se denomina secado con circulación superficial, es decir que el aire circuló sobre una o ambas caras de las piezas (probetas) a condiciones constantes. A partir de ese momento las probetas se sometieron a convección forzada a una velocidad de aire ( $U_x$ ) constante a las condiciones de temperatura (T) y humedad relativa (HR). Durante este período las probetas estuvieron tan húmedas que toda la superficie de secado estuvo recubierta por una película continua de agua que se comportó como si el sólido no existiera, por lo que se asumió que la temperatura de la superficie ( $T_s$ ) de las probetas fue aproximadamente igual la temperatura de bulbo húmedo ( $T_{BH}$ ) del equipo. Desde este punto de vista fue  $T_{BH}$  la que influyó directamente sobre las reacciones de los componentes del CCA con los de la madera. (Wottitz y Moreno 2011, McCabe *et al.* 1999, Nijdam *et al.* 2000, Jarl-Gunnar 2011)

Se ensayaron nueve combinaciones de niveles de T (temperatura) y HR (humedad relativa) de la cámara climatizadora mediante un diseño experimental completamente aleatorizado con un arreglo factorial 3 x 3, el cual se presenta tabla 1. Cada combinación de T y HR definió a su vez una temperatura de bulbo húmedo ( $T_{BH}$ ). (Wottitz y Moreno 2011).

**Tabla 1.** Descripción de los tratamientos como combinación de los niveles de T (temperatura) y HR (humedad relativa) de la cámara de climatización y la  $T_{BH}$  (temperatura de bulbo húmedo).

		T (°C)		
		T1: 20 ± 3	T2: 30 ± 3	T3: 40 ± 3
HR (%)	HR1: 55 ± 5	1: T1 – HR1 ( $T_{BH} = 14\text{ °C}$ )	2: T2 – HR1 ( $T_{BH} = 23\text{ °C}$ )	3: T3 – HR1 ( $T_{BH} = 32\text{ °C}$ )
	HR2: 70 ± 5	4: T1 – HR2 ( $T_{BH} = 16\text{ °C}$ )	5: T2 – HR2 ( $T_{BH} = 25\text{ °C}$ )	6: T3 – HR2 ( $T_{BH} = 35\text{ °C}$ )
	HR3: 80 ± 5	7: T1 – HR3 ( $T_{BH} = 18\text{ °C}$ )	8: T2 – HR3 ( $T_{BH} = 27\text{ °C}$ )	9: T3 – HR3 ( $T_{BH} = 37\text{ °C}$ )

La evaluación del proceso de fijación, se llevó a cabo mediante la determinación por espectrofotometría UV-Vis de la concentración de Cr (VI) lixiviado del aserrín de la madera tratada con agua desmineralizada. Se calculó la masa lixiviada de Cr (VI) (expresada como  $K_2Cr_2O_7$ ) durante la determinación analítica, por unidad de masa de madera anhidra, según la ecuación 6 (Cooper y Ung 1992, Wottitz y Moreno 2011)

$$Z = \frac{m_{Cr}}{m_{w0}} \quad (6)$$

Donde:

Z: masa (mg) de Cr (VI) expresada como ión dicromato lixiviado por unidad de masa de madera anhidra (mg/g);  $m_{Cr}$ : (mg) masa lixiviada de Cr (VI) (determinada como  $K_2Cr_2O_7$ );  $m_{w0}$ : (g) masa de madera anhidra (H = 0 %).

Cada ensayo de fijación en la cámara climatizadora se realizó una sola vez. Por cada muestra de aserrín se realizaron nueve mediciones de Cr (VI) lixiviado. Cada medición y cálculo de Z (Ecuación 7) (pseudoréplicas) se consideraron como repeticiones para poder realizar el análisis de la variancia (Steel y Torrie 1993).

Para determinar la ley de velocidad (Smith 1991, Levenspiel 1987, Espenson 1995) que mejor describa el proceso de fijación del CCA en la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.), a las diferentes combinaciones de temperatura y humedad relativa, se definió la velocidad global aparente ( $v_m$ ) del proceso basada en la unidad de masa del sólido, esto es la masa de madera anhidra ( $m_{w0}$ ), presentada en la ecuación 7.

$$v_m = -\frac{1}{m_{w0}} \cdot \frac{dn_{Cr}}{dt} \Rightarrow v_m = -\frac{1}{1000 \cdot M_{K_2Cr_2O_7}} \cdot \frac{dZ}{dt} = k_m \cdot Z^n \quad (7)$$

Donde:

$v_m$  ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) es la velocidad global aparente del proceso de fijación;  $n_{Cr}$  es el número de moles de de Cr (VI) que desaparece por la reacción de fijación expresada como ión dicromato ; 1000 es el factor de conversión ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );  $k_m$  es la constante específica aparente de velocidad, n es el orden global aparente de la reacción.

La ecuación 7 se puede expresar en forma compacta en la ecuación 8

$$-\frac{dz}{dt} = k_G Z^n \quad (8)$$

Donde:

$k_G = 1000M_{k_2Cr_2O_7}$ ;  $k_m$  es la constante específica global de velocidad aparente del proceso.

La evolución en el tiempo de  $Z$  en función del tiempo, se resolvió integrando la ecuación 8 (ecuación 9) (Granville 2009).

$$\int \frac{dZ}{Z^n} = -\int k_G \cdot dt \quad (9)$$

Siguiendo a Smith (1991) y Levenspiel (1987), a fin de encontrar una ecuación global adecuada de la velocidad, se ensayaron los órdenes de reacción  $n = 1$ ;  $n = 5/4$ ;  $n = 3/2$ ;  $n = 7/4$ ;  $n = 2$ . Resolviendo la integral de la ecuación 9 surgieron los modelos matemáticos que se presentaron en las ecuaciones 10 a 14.

$$n = 1 \quad \int Z^{-1} \cdot dZ = -k_G \cdot t + C \Rightarrow \ln Z = -k_G \cdot t + C \quad (10)$$

$$n = \frac{5}{4} \quad \int Z^{-\frac{5}{4}} \cdot dZ = -k_G \cdot t + C \Rightarrow \frac{1}{\sqrt[4]{Z}} = \frac{1}{4} \cdot k_G \cdot t + C \quad (11)$$

$$n = \frac{3}{2} \quad \int Z^{-\frac{3}{2}} \cdot dZ = -k_G \cdot t + C \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{Z}} = \frac{1}{2} \cdot k_G \cdot t + C \quad (12)$$

$$n = \frac{7}{4} \quad \int Z^{-\frac{7}{4}} \cdot dZ = -k_G \cdot t + C \Rightarrow \frac{1}{\sqrt[4]{Z^3}} = \frac{3}{4} \cdot k_G \cdot t + C \quad (13)$$

$$n = 2 \quad \int Z^{-2} \cdot dZ = -k_G \cdot t + C \Rightarrow \frac{1}{Z} = k_G \cdot t + C \quad (14)$$

Los modelos obtenidos anteriormente se pudieron generalizar en la ecuación del modelo de regresión lineal presentada en la ecuación 15 (Steel y Torrie 1993, Di Rienzo *et al.* 2011).

$$Y_i = a + b \cdot t_i + \varepsilon_i \quad (15)$$

Donde:

$Y_i$  = i-ésima observación de la variable dependiente  $Y$ ;  $t_i$  = i-ésimo valor de las variables regresoras;  $a$ : parámetro desconocido que representa la ordenada al origen de la recta;  $b$ : parámetro desconocido que representan las tasas de cambio de  $Y$  frente al cambio unitario de  $t$ ;  $\varepsilon_i$  = término de error aleatorio.

En general, se supuso que dentro del dominio estudiado, la relación entre la respuesta y las predictoras fue bien aproximada por el modelo de regresión lineal propuesto. Los errores aleatorios  $\varepsilon_i$  fueron independientes y normalmente distribuidos con media cero y varianza constante. (Steel y Torrie 1993, Di Rienzo *et al.* 2011).

Se calcularon previamente los parámetros de la regresión por el método de mínimos cuadrados para cada tratamiento y cada orden de reacción  $n$  propuestos. Se verificaron los supuestos del análisis de regresión (prueba de normalidad de los residuos de Shapiro Wilks y de homogeneidad de las varianzas con el gráfico de residuos studentizados versus residuos predichos). Al no cumplirse los supuestos, se calcularon previamente los coeficientes de correlación de Spearman y se estimaron los parámetros  $a$  y  $b$  (Ecuación 15) por el método no paramétrico de la mínima desviación absoluta (MDA). (Steel y Torrie 1993, Di Rienzo *et al.* 2011, Torres 2001). El MDA se basó en obtener los parámetros  $a$  y  $b$  de tal forma que la sumatoria de los valores absolutos de los errores ( $SVAE = \sum |e|$ ) de la ecuación 11 fue la mínima. Para este trabajo se generó un programa en Excel 2007 para estimar los parámetros  $a$  y  $b$ .

$$SVAE = \sum |\varepsilon_i| = \sum |Y_i - (a + b \cdot t_i)| \quad (16)$$

Los cálculos matemáticos y estadísticos se realizaron con Excel Microsoft 2007 e Infostat 2011 (Di Rienzo *et al.* 2011).

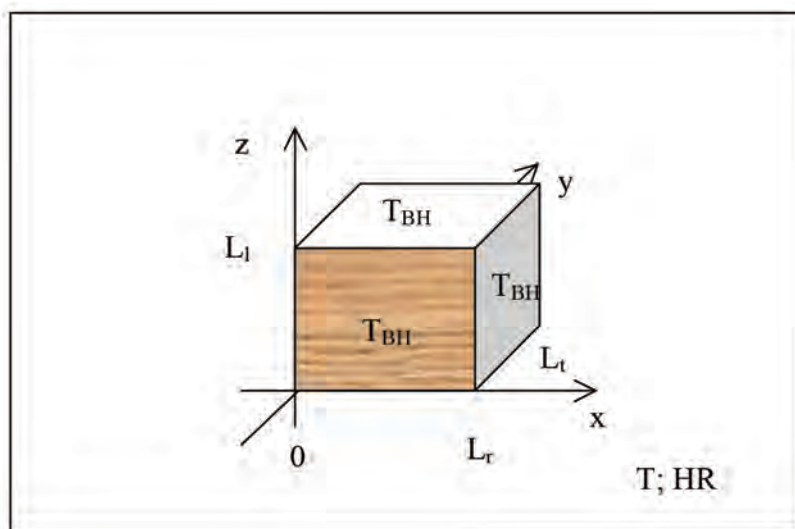
Para el análisis de la influencia de las condiciones de climatización sobre las probetas representadas en la figura 1, se planteó el balance de energía de cada una. El mismo se presenta en la ecuación 17, (Siau 1984, Özisik 1985, Younsi *et al.* 2007).

$$k_{wr} \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial^2 x} + k_{wt} \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial^2 y} + k_{wz} \cdot \frac{\partial^2 T_w}{\partial^2 z} + g = \rho_w \cdot C_w \cdot \frac{\partial T_w}{\partial t} \quad (17)$$

Donde:

$T_w$ : temperatura de la madera;  $k_{wr}$ ;  $k_{wt}$  y  $k_{wz}$  conductividad térmica de la madera en los sentidos radial, tangencial y longitudinal respectivamente;  $\rho_w$  densidad de la madera;  $C_w$  calor específico de la madera;  $g$  energía generada o consumida por reacción química del proceso de fijación;  $t$  tiempo

Teniendo presente que el contenido de humedad de las probetas fue de  $124 \% < H_{D0} < 203 \%$  al comenzar el tratamiento de fijación, las condiciones iniciales y de contorno de cada probeta se representan en la figura 2.



**Figura 2.** Condiciones de contorno durante el proceso de climatización de las probetas.



Las las condiciones de contorno se presentan en las ecuaciones 18 y 19, (Siau 1984, Özisik 1985, Younsi *et al.* 2007):

$$T_W = T_{W0}; t = 0; 0 \leq x \leq L_r; 0 \leq y \leq L_t; 0 \leq z \leq L_l \quad (18)$$

$$T_W = T_{BH}; t > 0; x = 0, x = L_r; y = 0, y = L_t; z = 0, z = L_l \quad (19)$$

Donde:

$T_W$ : temperatura de la madera,  $T_{W0}$ : temperatura de la madera al salir del autoclave;  $T_{BH}$  temperatura de bulbo húmedo.

Se hicieron las siguientes suposiciones simplificatorias: A) Dado que la cantidad de Cr (VI) que reacciona con los componentes de la madera es pequeña en comparación con la masa total de los mismos, se asume que la contribución del término g (cantidad de calor generada o consumida) no es significativa en la ecuación 17. B) Cuando el contenido de humedad de la madera es mayor que el punto de saturación de la fibra, la conductividad térmica aumenta bruscamente, debido a que la conductividad térmica del agua es mucho mayor que la del aire, en consecuencia ya no se presentan diferencias significativas entre las direcciones longitudinales, tangenciales y radiales, (Gu y Zink-Sharp 2005); la densidad (Siau 1984) y el calor específico (Glass y Zelinka 2010) varían muy poco con el contenido de humedad y la temperatura. Bajo estas condiciones, se puede aceptar el valor promedio de la difusividad térmica de  $\alpha_W = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta las suposiciones simplificatorias mencionadas, el balance de energía de cada probeta (Ecuación 17) y las condiciones de contorno (Ecuación 18 y 19), se pueden descomponer en tres ecuaciones. En las ecuaciones 20, 21 y 22 se presentan para el eje x. Para el eje y y z las mismas son idénticas (Özisik 1985).

$$\frac{\partial^2 T_W}{\partial^2 x} = \frac{1}{\alpha_W} \cdot \frac{\partial T_W}{\partial t} \quad (20)$$

$$T_W = T_{W0}; t = 0; 0 \leq x \leq L_r \quad (21)$$

$$T_W = T_{BH}; t > 0; x = 0, x = L_r \quad (22)$$

La solución analítica se presenta en la ecuación 23, (Özisik 1985). Para el eje y y z las soluciones son idénticas.

$$\theta(x, t) = \frac{T_W(x, t) - T_{BH}}{T_{W0} - T_{BH}} = \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot e^{-\alpha_W \left(\frac{n\pi}{L_r}\right)^2 t} \cdot \text{sen}\left(\frac{n \cdot \pi}{L_r} \cdot x\right) \quad (23)$$

Donde:

$\theta(x, t)$ : temperatura adimensional en función de distancia en el sentido del eje x y del tiempo t.

La solución combinada se obtiene del producto de las soluciones individuales, indicadas en la ecuación 24 (Özsisik 1985).

$$\theta(x, y, z, t) = \theta(x, t) \cdot \theta(y, t) \cdot \theta(z, t) = \frac{T_w(x, y, z, t) - T_{BH}}{T_{W0} - T_{BH}} \quad (24)$$

Donde:

$\theta(x, y, z, t)$ : temperatura adimensional en función de las coordenadas espaciales  $x, y, z$  y del tiempo  $t$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La masa promedio de Cr (VI) por unidad de masa de madera anhidra que ingresa a la madera debido a la impregnación en el autoclave (Ecuación5) fue  $Z_0 = (21,7 \pm 0,7)$  mg.g<sup>-1</sup>.

En la tabla 2 se muestra frecuencia relativa de  $Z_0$ . Dado que las probetas se impregnaron bajo las mismas condiciones, se esperaba que no existan diferencias significativas entre los valores promedio de  $Z_0$  entre los distintos grupos.

**Tabla 2.** Frecuencia relativa de  $Z_0$  de la muestra de probetas.

Limite inferior de $Z_0$	Limite superior de $Z_0$	Frecuencia Relativa
0,00	4,76	0,00
4,76	9,52	0,01
9,52	14,28	0,11
14,28	19,04	0,31
19,04	23,81	0,23
23,81	28,57	0,17
28,57	33,33	0,11
33,33	38,09	0,05
38,09	42,85	0,02

Se destaca en la misma que los valores de  $Z_0$  de la mayoría de las probetas tratadas se encuentra entre 14,28 y 19,04 mg.g<sup>-1</sup> (Frecuencia relativa: 0,31) y de 19,04 y 23,81 mg.g<sup>-1</sup> (Frecuencia relativa: 0,23).

La prueba de supuestos del análisis de varianza mostraron que los mismos no se cumplen, es decir: a) La prueba de normalidad de residuos de Shapiro Wilks ( $W^* = 0,94$ ,  $p = 0,9420$ ) muestra que los residuos tienen distribución normal, b) la prueba de homogeneidad de varianzas de Levenne ( $F = 3,32$ ;  $p = 0,0012$ ) muestran que las varianzas no son homogéneas. Por lo tanto, el análisis de la varianza se realizó por la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, cuyo resultado fue  $H = 143,03$  con  $p < 0,0001$ , lo que significa que existen diferencias significativas entre los promedios de al menos dos grupos. En la tabla 3 se presenta la comparación por pares de acuerdo a la prueba antes mencionada (Steel y Torrie 1993, Di Rienzo *et al.* 2011).

**Tabla 3.** Comparación de a pares de  $Z_0$  de acuerdo a la prueba de Kruskall Wallis.

Tratamiento	N	$Z_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Rango	
6: T 40 °C; HR 70 % ( $T_{BH} = 35$ °C)	30	14,80 ± 1,14	53,40	A
8: T 30 °C; HR 80 % ( $T_{BH} = 27$ °C)	30	16,84 ± 1,31	80,90	A B
5: T 30 °C; HR 70 % ( $T_{BH} = 25$ °C)	30	18,43 ± 1,56	97,38	B
3: T 40 °C; HR 55 % ( $T_{BH} = 32$ °C)	30	18,15 ± 1,02	98,12	B
1: T 20 °C; HR 55 % ( $T_{BH} = 14$ °C)	30	23,26 ± 1,53	118,13	B
9: T 40 °C; HR 80 % ( $T_{BH} = 37$ °C)	30	19,68 ± 1,19	160,83	C
7: T 20 °C; HR 80 % ( $T_{BH} = 18$ °C)	30	25,01 ± 2,19	171,12	C
2: T 30 °C; HR 55 % ( $T_{BH} = 23$ °C)	30	29,13 ± 1,82	213,88	D
4: T 20 °C; HR 70 % ( $T_{BH} = 16$ °C)	30	30,41 ± 1,56	225,73	D

*Medias con una letra común no son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ )*

La tabla 3 muestra que los  $Z_0$  de los grupos de probetas destinadas a cada tratamiento que no son significativamente diferentes, no siguen orden alguno, por lo que la diferencia significativa de  $Z_0$  entre los grupos, se puede atribuir a la propia variabilidad de la madera. Ello significa que no se puede adoptar una media común de  $Z_0$  para todos los grupos, sino que hay que tratarlos por separado (Wottitz y Moreno 2011).

Desde el punto de vista físico, el ingreso de la solución preservante dentro de la madera, está regida por la ley de Darcy, debido a la presión externa que se ejerce sobre el fluido, por lo que la masa total de solución retenida depende de la permeabilidad y densidad de la madera y de la viscosidad del la solución, (Siau 1984).

Al salir del autoclave de impregnación, la relación de masa lixiviada de Cr (VI) por masa de madera anhidra:  $Z$  (D0) de todas las probetas muestreadas ( $n = 81$ ) fue  $Z$  (D0) =  $(8,2 \pm 0,5)$  mg.g<sup>-1</sup>. En Wottitz y Moreno (2011), se probó que también existen diferencias significativas entre los grupos, lo cual significa que no se puede adoptar una media común de  $Z$  (D0) para todos los grupos, sino que hay que tratarlos por separado. La diferencia significativa de  $Z$  (D0) entre los grupos se puede atribuir a la propia variabilidad química de la madera.

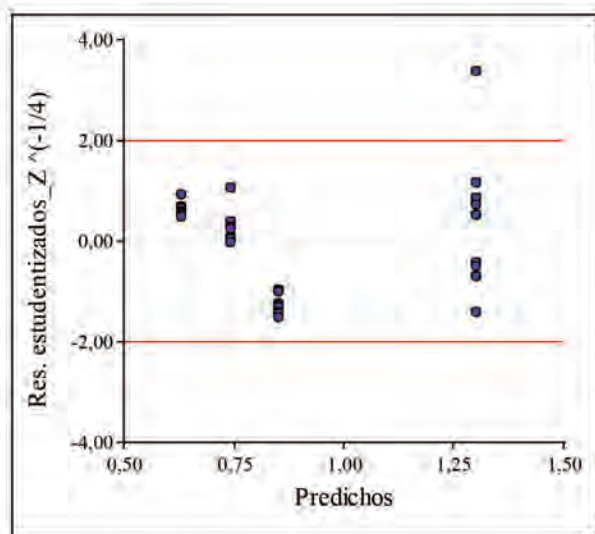
La disminución del valor de  $Z_0$  a  $Z$  (D0) se puede atribuir principalmente a la primera etapa de las reacciones de fijación (Ecuación 1), que ocurrieron durante el tiempo que duró la impregnación de las probetas en el autoclave (60 min) (Pizzi 1982, Jorge *et al.* 1999, Kazi y Cooper 2000, Kazi *et al.* 2000, Radivojevic y Cooper 2007, Radivojevic y Cooper 2009, Wottitz y Moreno 2011).

El proceso global de impregnación de la madera en la autoclave tiene lugar en una secuencia de pasos similares a las que ocurren en las reacciones fluido-sólido de tipo catalítico (Levenspiel 1987, Smith 1991), es decir, que la velocidad total está determinada por las cuatro siguientes etapas: 1. Transferencia de masa del fluido global a la superficie externa de la partícula. 2. Difusión intragranular en la partícula. 3. Adsorción en un centro activo del reactante sólido. 4. Reacción intrínseca en el centro activo. La combinación de las etapas 3 y 4 proporciona la velocidad en términos de la concentración de reactante en el fluido en el centro activo interno.

Para determinar una ecuación cinética confiable, se calcularon previamente los coeficientes a y b de la ecuación 15 por regresión lineal y se realizó las pruebas de verificación de supuestos de la regresión. Por ejemplo, para el tratamiento a T 40 °C y HR 70 %, en la tabla 4 se presentan los resultados de la prueba de Shapiro-Wilks (modificado) y en la figura 3 se muestra el gráfico residuos studentizados versus residuos predichos para  $n = 5/4$ .

**Tabla 4.** Prueba de Shapiro-Wilks (modificado) de los residuos de Y para el tratamiento a T 40 °C y HR 70 %.

Modelo	Variable Residuo de Y	n	Media	Desviación estándar	W*	p
n = 1	Ln Z	36	0,00	0,17	0,93	0,1143
n = 5/4	$Z^{-1/4}$	36	0,00	0,06	0,90	0,0112
n = 3/2	$Z^{-1/2}$	36	0,00	0,15	0,88	0,0024
n = 7/4	$Z^{-3/4}$	36	0,00	0,28	0,88	<0,0001
n = 2	$Z^{-1}$	36	0,00	0,48	0,86	<0,0001



**Figura 3.** Prueba de homocedasticidad de varianzas de la regresión del modelo a  $n = 5/4$  del tratamientos a T 40 °C y HR 70 %.

En la tabla 4 se observa que solamente para el caso de  $n = 1$ , la distribución de los residuos de Y (Ecuación 15) tiene distribución normal. La prueba de homocedasticidad de varianzas muestra que la distribución de puntos muestra un patrón definido. Todo ello demuestra que los supuestos de la regresión no se cumplen.

Teniendo presente lo anterior, en la tabla 5 se presentan el coeficiente de correlación de Spearman y los parámetros de regresión obtenidos por el método no paramétrico de la mínima desviación absoluta (MDA) (Torres 2001), de los modelos propuestos en las ecuaciones 10 a 14, válidos para el intervalo  $24 \leq t (h) \leq 168$ .

**Tabla 5.** Coeficiente de Spearman y parámetros de la regresión lineal de los modelos propuestos para los tratamientos estudiados, calculados por el método de la mínima diferencia absoluta (MDA).

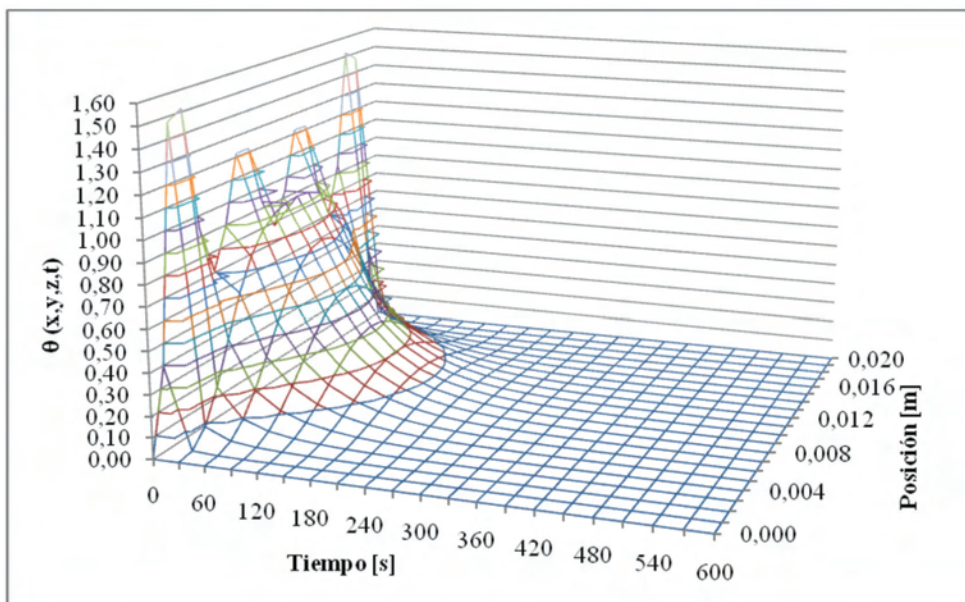
Tratamiento	Modelo	Coef. Spearman	SVAE	a	b.10 <sup>1</sup>
N° 1: T 20 °C; HR 55 % (T <sub>amb</sub> = 14 °C)	n = 1	-0,86	4,886	1,260	-4,0
	n = 5/4	0,86	0,968	0,720	0,9
	n = 3/2	0,86	1,538	0,500	2,0
	n = 7/4	0,86	1,771	0,360	2,0
	n = 2	0,86	1,817	0,260	1,8
N° 2: T 30 °C; HR 55 % (T <sub>amb</sub> = 23 °C)	n = 1	-0,96	11,626	1,340	-18,0
	n = 5/4	0,96	2,753	0,680	4,9
	n = 3/2	0,96	6,053	0,380	10,0
	n = 7/4	0,96	11,501	0,000	18,0
	n = 2	0,96	21,687	-0,300	24,0
N° 3: T 40 °C; HR 55 % (T <sub>amb</sub> = 32 °C)	n = 1	-0,92	11,629	1,000	-15,0
	n = 5/4	0,92	3,308	0,800	3,0
	n = 3/2	0,92	4,877	0,500	8,0
	n = 7/4	0,92	9,645	0,120	15,0
	n = 2	0,92	17,940	-0,400	25,0
N° 4: T 20 °C; HR 70 % (T <sub>amb</sub> = 16 °C)	n = 1	-0,94	6,704	1,850	-9,0
	n = 5/4	0,94	1,300	0,610	2,0
	n = 3/2	0,94	1,853	0,360	3,0
	n = 7/4	0,94	2,110	0,220	3,0
	n = 2	0,94	2,370	0,100	3,0
N° 5: T 30 °C; HR 70 % (T <sub>amb</sub> = 25 °C)	n = 1	-0,97	8,265	0,600	-12,0
	n = 5/4	0,97	1,826	0,810	3,7
	n = 3/2	0,97	3,407	0,440	10,0
	n = 7/4	0,97	4,523	0,220	15,0
	n = 2	0,97	8,532	0,032	20,0
N° 6: T 40 °C; HR 70 % (T <sub>amb</sub> = 35 °C)	n = 1	-0,95	19,550	0,060	-30,0
	n = 5/4	0,95	4,878	0,680	16,5
	n = 3/2	0,95	13,405	-0,800	75,0
	n = 7/4	0,95	73,317	-6,300	280,0
	n = 2	0,95	504,161	-18,000	800,0
N° 7: T 20 °C; HR 80 % (T <sub>amb</sub> = 18 °C)	n = 1	-0,95	4,693	2,080	-18,0
	n = 5/4	0,95	1,576	0,560	4,0
	n = 3/2	0,95	3,883	0,140	9,0
	n = 7/4	0,95	7,801	-0,110	12,0
	n = 2	0,95	12,368	-0,600	20,0
N° 8: T 30 °C; HR 80 % (T <sub>amb</sub> = 27 °C)	n = 1	-0,95	7,032	1,050	-15,0
	n = 5/4	0,95	1,655	0,750	4,0
	n = 3/2	0,95	3,446	0,450	9,0
	n = 7/4	0,95	6,680	-0,150	15,0
	n = 2	0,95	14,287	-0,075	20,0
N° 9: T 40 °C; HR 80 % (T <sub>amb</sub> = 37 °C)	n = 1	-0,96	25,647	-0,680	-25,5
	n = 5/4	0,96	8,873	0,780	16,0
	n = 3/2	0,96	22,496	-0,600	75,0
	n = 7/4	0,96	80,550	-8,000	300,0
	n = 2	0,96	344,74	-21,000	900,0

El coeficiente de correlación de Spearman sugiere que existe una buena correlación lineal entre el tiempo  $t$  y la variable  $Y$  para todos los modelos y tratamientos.

En la tabla 5 se destaca especialmente que el modelo que tiene el menor valor SVAE para todos los tratamientos y modelos, corresponde al orden global de reacción  $n = 5/4$ . También se observa que los modelos correspondientes a  $n = 3/2$  tienen menor SVAE que los que corresponden a  $n = 1$ . Los modelos que tienen los mayores SVAE corresponden a  $n = 2$ , a excepción de dos casos y además a temperaturas mayores los modelos para  $n > 3/2$  carecen de significado físico.

Según estos resultados, el modelo que mejor representa los resultados experimentales corresponde a  $n = 5/4$ , por lo que se deduce es el que mejor describe el proceso principal de fijación del Cr en la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.). Los resultados aquí encontrados son diferentes a los propuestos por Pizzi (1982), Kazi y Cooper (2000), Kazi *et al.* (2000), Radivojevic y Cooper (2007) y (2009), teniendo en cuenta que los autores mencionados modelan la etapa principal (a partir de las 24 h) para un orden aparente de reacción  $n = 1$ . Estos resultados podrían sugerir que aún en la etapa principal de fijación, todavía tienen lugar reacciones pertenecientes a la primera etapa del proceso y además se dan en las probetas descritas las cuales se van secando gradualmente con el tiempo exposición en la cámara climatizadora. Todo ello es razonable dado la complejidad del proceso (Wottitz y Moreno 2011).

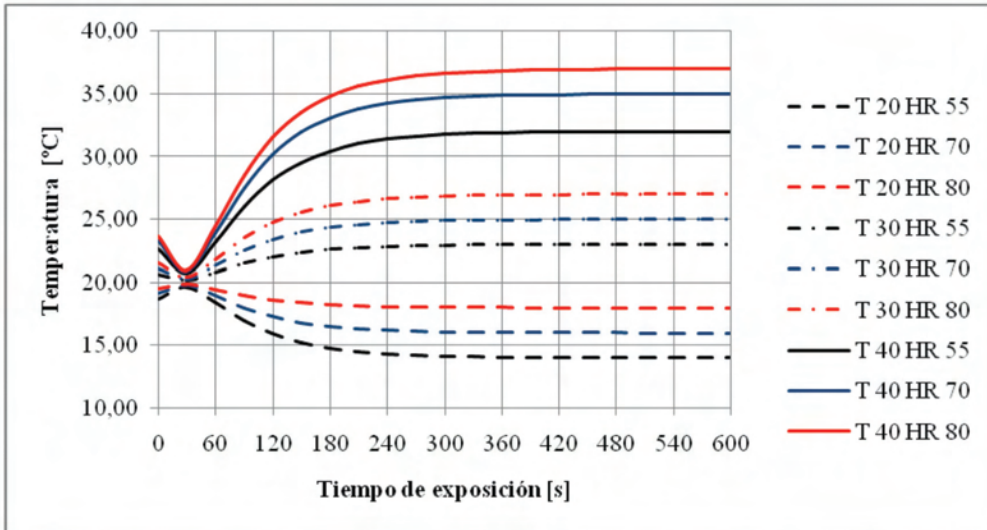
El análisis teórico de la influencia de las condiciones de contorno sobre las probetas se presenta en la figura 4. En la misma se representa la distribución general de  $\theta$  (temperatura adimensional) en función de la posición dentro de la probeta y del tiempo, como consecuencia de la solución de las ecuaciones 23 y 24.



**Figura 4.** Distribución general de la temperatura adimensional en función de la posición dentro de la probeta y del tiempo.

Se observa que a partir de los 240 s la temperatura adimensional se encuentra en el intervalo  $0 \leq \theta(x, y, z, t) \leq 0,1$ , lo que significa que la temperatura de la probeta  $T_w$  se aproxima a la temperatura de bulbo húmedo  $T_{BH}$ , dependiente a su vez de las condiciones de la temperatura  $T$  y humedad relativa HR de cada tratamiento.

En la figura 5 se muestra la evolución de la temperatura del centro de la probeta en función del tiempo, para los distintos tratamientos de climatización.



**Figura 5.** Evolución de la temperatura del centro de la probeta en función del tiempo para los distintos tratamientos de climatización.

En todos los tratamientos, se observa en general que las probetas alcanzan su equilibrio térmico con la temperatura de bulbo húmedo ( $T_{BH}$ ) en un tiempo máximo de 300 s y después las condiciones son isotérmicas (McCabe *et al.* 1999, Nijdam *et al.* 2000, Jarl-Gunnar 2011).

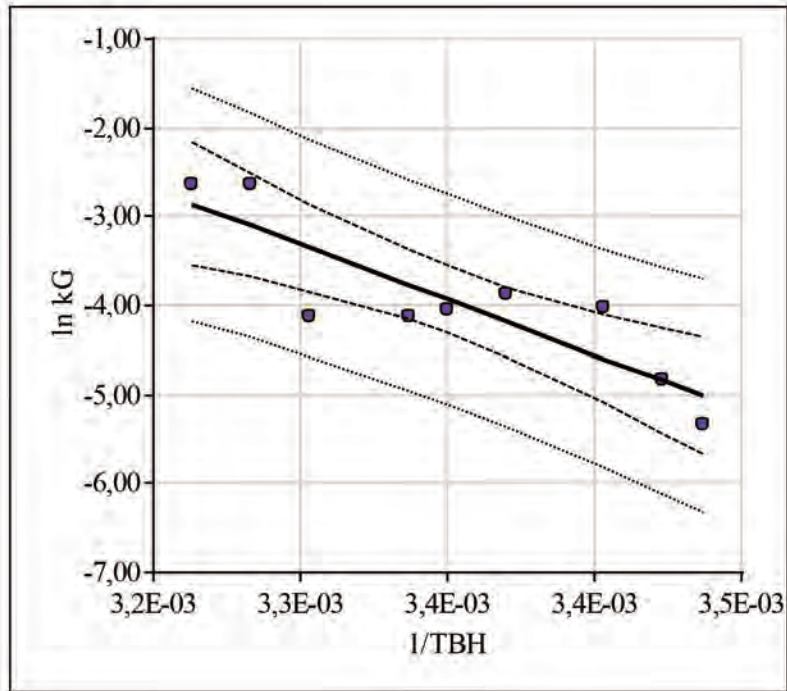
En síntesis, la resistencia a la transferencia de materia es mínima, ya que depende de permeabilidad y densidad de la madera y de las condiciones de impregnación. Las reacciones de fijación empiezan inmediatamente una vez que la solución impregnante se pone en contacto la madera. La resistencia a la transferencia de calor bajo las condiciones de alto contenido de humedad de la madera tampoco juega un rol significativo. Por lo tanto es la cinética de la reacción química de fijación la que controla el proceso.

Dado el modelo cinético que mejor describe el proceso principal de fijación del Cr en la madera de *Pinus elliottii*, corresponde a un orden de reacción aparente  $n = 5/4$  se puede calcular la constante específica aparente de velocidad ( $k_G$ ) para cada tratamiento según la ecuación 25.

$$k_G = 4 \cdot b \quad (25)$$

Los valores así calculados de  $k_G$  se pueden relacionar con la temperatura de bulbo húmedo  $T_{BH}$ , mediante la ecuación de Arrhenius (Levenspiel 1987).

En base a lo anterior, en la figura 6 se representan datos experimentales para la relación  $\ln k_G = f(1/T_{BH})$  la recta que mejor ajusta a los mismos, las bandas de confianza y de predicción.



**Figura 6.** Datos experimentales, de recta de mejor ajuste, las bandas de confianza y de predicción  $\ln k_G = f(1/T_{BH})$ .

Los parámetros de la regresión se estimaron por el método de mínimos cuadrados. (Levenspiel 1987, Espenson 1995, Di Rienzo *et al.* 2011). En este caso se cumple con los supuestos de la regresión: a) La prueba de Shapiro-Wilks (modificada)  $W^* = 0,95$  con  $p = 0,7705$  concluye que los datos siguen una distribución normal y b) La distribución de los residuos studentizados versus los residuos predichos no sigue patrón alguno, lo que demuestra que las varianzas son homogéneas, (Di Rienzo *et al.* 2011).

La ecuación así obtenida, se presenta en la ecuación 26.

$$\ln k_G = 24 - \frac{8285}{T_{BH} [K]}; 287,15 \leq T_{BH} [K] \leq 310,15; R^2 = 0,75 \quad (26)$$

A partir de los parámetros calculados, se pueden estimar el factor de frecuencia y la energía de activación aparente, las que se presentan en las ecuaciones 27 y 28, respectivamente

$$\ln A = 24 \Rightarrow e^{24} \cong 2,6 \cdot 10^{10} \quad (27)$$

$$8285 = \frac{\Delta H_a}{R} \Rightarrow \Delta H_a = 8285 [K] \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} [kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}] \cong 69 [kJ \cdot mol^{-1}] \quad (28)$$



Teniendo en cuenta las ecuaciones 8, 27 y 28, se tiene la expresión global de la velocidad de la reacción de la etapa principal se presenta en la ecuación 29:

$$v_m = -\frac{dZ}{dt} = 2,6 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{69}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T_{BH}}} \cdot Z^{\frac{5}{4}} \quad (29)$$

Reemplazando  $k_G$  en la ecuación 11, se obtiene la ecuación 30:

$$\frac{1}{\sqrt[4]{Z}} = 2,6 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{69}{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot T_{BH}}} \cdot t + C \quad (30)$$

La constante C se puede estimar promediando los valores  $a$  de cada tratamiento (Tabla 5) cuyo valor es  $C = 0,71$ .

La expresión empírica de la evolución de  $Z_{calc} = f(T_{BH}, t)$ , para el intervalo de tiempo  $24 \leq t [h] \leq 168$  se deduce reordenando la ecuación 30 y se la presenta en la ecuación 31.

$$Z = \frac{1}{\left(0,71 + \frac{1}{4} \cdot 2,6 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{8285}{T_{BH}}} \cdot t [h]\right)^4} \quad (31)$$

En la figura 7 se representa la función teórica obtenida de la ecuación 31.

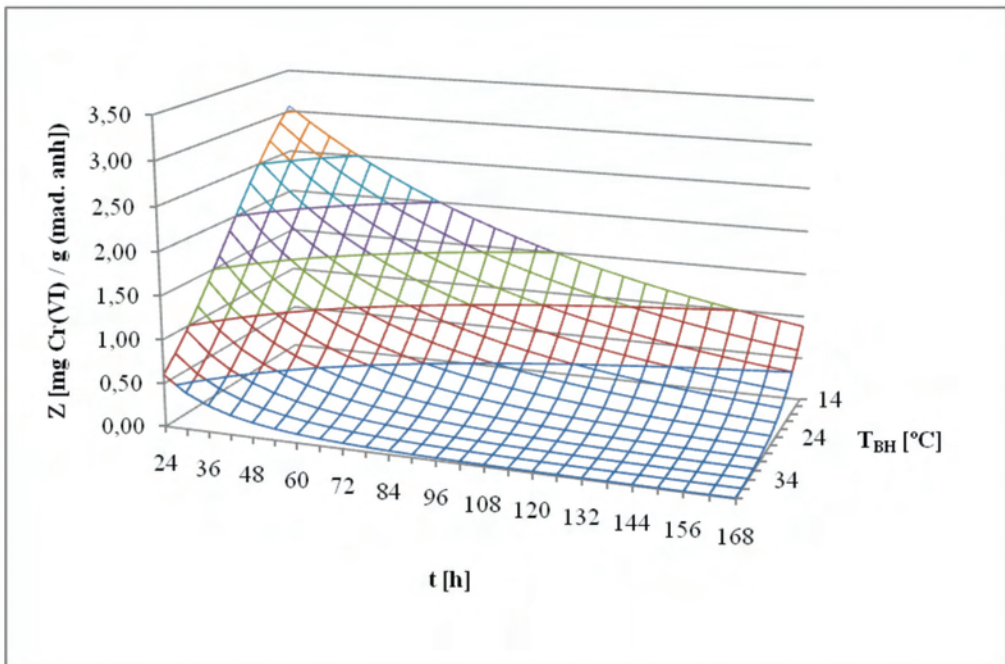


Figura 7.  $Z_{calc} = f(T_{BH}, t)$  en los intervalos de tiempo y temperatura de bulbo húmedo considerados.

Se observa en la figura la relación significativa entre la temperatura de bulbo húmedo, es decir la combinación de la temperatura y la humedad relativa de la cámara climatizadora y el tiempo exposición, en concordancia con Kaldas y Cooper (1996), Ung y Cooper (1996), Ai Long y Cooper (1999) y Wottitz y Moreno (2011).

## CONCLUSIONES

El proceso de fijación del CCA a la madera *Pinus elliotii*, está controlado principalmente por la velocidad de las reacciones químicas involucradas.

La ecuación de velocidad de la fijación química del Cr (VI), que mejor describe el proceso principal de fijación del CCA a la madera *Pinus elliotii*, corresponde a una cinética de orden global de  $n = 5/4$ .

La constante específica de la ecuación de velocidad, está relacionada directamente con la temperatura de bulbo húmedo de acuerdo la ecuación de Arrhenius, por el factor de frecuencia  $A \approx 2,6 \times 10^{10}$  y la energía de activación  $\Delta H_a \approx 69 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## REFERENCIAS

- Ai Long, G.; Cooper, P.A. 1999.** Effect of post treatment and humidity conditions on fixation performance of CCA-C treated red pine and southern pine. *Journal of Forestry Research* 10(3): 141-146.
- American Wood Protection Association. AWP. 2007.** Standard for Waterborne Preservatives. AWP P5-07, 2007. 7 p.
- Cooper, P.A.; Ung, T. Y. 1992.** Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Products Journal* 42 (9): 27-32.
- Di Rienzo, J.A.; Casanoves, F.; Balzarini, M.G.; Gonzalez, L.; Tablada, M.; Ro-bledo C.W. 2011.** *InfoStat versión 2011*. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. [en línea]. Disponible en: <<http://www.infostat.com.ar>>
- Espenson, J. H. 1995.** *Chemical kinetic and reaction mechanisms*. McGraw-Hill, Inc. New York. 280 p.
- Glass, S. V.; Zelinka, S. L. 2010.** Moisture Relations and Physical Properties of Wood. In: *Wood Handbook*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 4-19.
- Granville, W. A. 2009.** *Cálculo diferencial e integral*. México. Limusa, 704 p. ISBN-13:978-968-18-1178-5
- Gu, H.; Zink-Sharp, A. 2005.** Geometric model for softwood transverse thermal conductivity. Part I. *Wood and Fiber Science* 37(4): 699-711
- Jarl-Gunnar, S. 2011.** Fibre level modeling of free water behavior during wood drying and wetting. *Maderas. Ciencia y tecnología* 13 (2): 153-162.
- Jorge, F.S.; Santos, T.M.; de Jesus, J.P.; Banks, W.B. 1999.** Reactions between Cr(VI) and wood and its model compounds. Part I: A qualitative kinetic study of the reduction of hexavalent chromium. *Wood Science and Technology* 33: 487-499
- Kaldas, M. L.; Cooper, P.A. 1996.** Effect of wood moisture content on rate of fixation and leachability of CCA-treated red pine. *Forest Products Journal* 46 (10): 67-71
- Kazi, F.K.M.; Cooper, P.A. 2000.** Kinetic model of CCA fixation on wood. Part I: The initial reaction zone. *Wood and Fiber Science* 32(3): 351-361.
- Kazi, F.K.M.; Cooper, P.A.; Chen, J. 2000.** Kinetic model of CCA fixation on wood. Part II: The main reaction zone. *Wood and Fiber Science* 32(4): 442-449.
- McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P. 1999.** *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 4° Edición. McGraw-Hill, Madrid. Impreso en España. 1111p.
- Nijdam, J. J.; Langrish, T. A. G.; Keey, R. B. 2000.** A high-temperature drying model for softwood timber. *Chemical Engineering Science* 55: 3585-3598
- Levenspiel, O. 1987.** *Ingeniería de las reacciones químicas*. ICAS. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del Estado de Oregón. Editorial Reverté, S. A. Impreso en México. 634 p.

**Lebow, S.T. 2010.** Wood Preservation. In: *Wood Handbook*. Publication: General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 15-28

**Özişik, M. N. 1985.** *Heat transfer. A basic approach*. McGraw-Hill Company. New York. 768 p

**Pizzi, A. 1982.** The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. Part IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science* 20: 739-764.

**Radivojevic, S.; Copper, T.A. 2007.** Effects of CCA-C Preservative Retention and Wood Species on Fixation and Leaching of Cr, Cu, and As. *Wood and Fiber Science* 39(4): 591-602.

**Radivojevic, S.; Copper, T.A. 2009.** The effects of wood species and treatment retention on kinetics of CCA-C fixation reactions. *Wood Science and Technology* 44(2): 269-282.

**Siau, J. F. 1984.** *Transport Processes in Wood*. Springer Verlag. Berlin. 244 p.

**Smith, J.M. 1991.** *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental, S.A. México. 774 p

**Steel, R.G.D.; Torrie, J.H. 1993.** *Bioestadística. Principios y Procedimientos. 2º Edición*. Ed. McGraw-Hill. México. 622 p

**Torres, J.C. 2001.** Comparación de tres métodos de regresión lineal usando procedimientos de simulación. *Revista Colombiana de Estadística* 24(1): 33-43

**Ung, Y.T.; Cooper, P.A. 1996.** Feasibility of drying CCA-treated red pine poles during fixation. *Forest Products Journal* 46(6): 46-50

**Wottitz, C.A.; Moreno, G. A. 2011.** Fijación química del preservante CCA-C en la madera de *Pinus elliottii*. Parte 1: Influencia de la temperatura y de la humedad relativa. *Maderas. Ciencia y tecnología* 13(1): 85-103.

**Younsi, R.; Kocaefe, D.; Poncsak, S.; Kocaefe, D. 2007.** Computational modelling of heat and mass transfer during the high-temperature heat treatment of wood. *Applied Thermal Engineering* 27: 1424-1431.