

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 725**

51 Int. Cl.:

**B01D 11/02** (2006.01)

**F26B 21/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2007 PCT/NZ2007/000326**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.07.2008 WO08091163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2007 E 07872490 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2091705**

54 Título: **Mejoras relacionadas con el secado de la madera**

30 Prioridad:

**10.11.2006 NZ 55126506**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.03.2019**

73 Titular/es:

**NEW ZEALAND FOREST RESEARCH INSTITUTE  
LIMITED (100.0%)  
Sala Street  
Rotorua 3010, NZ**

72 Inventor/es:

**FRANICH, ROBERT ARTHUR;  
GALLAGHER, SHERYL SUZANNE y  
KROESE, HENDRICUS WILHELMUS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 703 725 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Mejoras relacionadas con el secado de la madera

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación selectiva de agua y solutos de la madera verde por medio de utilizar un dióxido de carbono supercrítico. En particular, pero no exclusivamente, la presente invención se refiere al uso de dióxido de carbono supercrítico para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes de la madera verde mientras se dejan las membranas celulares completamente voluminosas y en su estado verde.

**Antecedentes de la invención**

10 La madera en su estado natural, en un árbol vivo o en madera recién cortada, por ejemplo, a menudo tiene un alto contenido de humedad y el contenido de humedad varía en función del tipo y de la ubicación particulares de la madera y el tipo y la condición del árbol. La humedad está formada por agua ligada, es decir, agua ligada entre las membranas celulares y unida a carbohidratos y polímeros de lignina que son componentes de las membranas celulares, y agua libre, es decir, el agua en los lúmenes. Los lúmenes a menudo también contienen  
15 savia y otros solutos en el agua libre. Aunque hay una gran variación entre las especies de árboles, no es inusual que el contenido de humedad sea aproximadamente del 160% al 200% (del peso de la madera secada en el horno).

20 Para fines de utilidad, a menos que sea secada (un proceso conocido como secado de madera, 'seasoning' en inglés), la madera con un alto contenido de humedad, en el presente documento 'madera verde', posee propiedades indeseables que incluyen la inestabilidad durante el secado y predisposición a deteriorarse. Los cambios en las dimensiones de la madera debido a los cambios en el contenido de humedad crean problemas significativos cuando se utiliza en la construcción. Por lo tanto, es una práctica común secar madera verde en un intento de producir un material estable y práctico, y de maximizar su valor de utilidad. Debido a la falta de uniformidad de la madera y su alto contenido de humedad, no es infrecuente que el secado de la madera  
25 produzca distorsión de la madera o cause daños en la estructura de la madera, como, por ejemplo, deformaciones y marcas internas y superficiales.

Las dos técnicas comunes usadas para secar la madera verde son de secado al aire y secado en horno o estufa.

30 En el secado al aire, la madera verde se deja secar de forma pasiva en el aire ambiente. Esta técnica depende del clima y generalmente es un proceso lento. La ventaja del secado pasivo al aire es su simplicidad y el hecho de que es un proceso delicado (en comparación al secado en horno) en donde la madera no es sometida a altas temperaturas ni a un alto estrés por gradiente de humedad interna forzada que puede ocurrir en el secado en horno. En el secado en horno o en estufa, la madera verde es colocada en una cámara aislada dentro de la cual circula aire caliente. Si bien esta técnica supera la desventaja del secado al aire, en concreto, su lentitud, puede dar lugar a otros efectos indeseables, como, por ejemplo, manchas de horno, que son áreas de color oscuro que  
35 se forman en la madera, y mayores niveles internos de estrés por gradiente de humedad (por ejemplo, el exterior de la madera se seca mientras que el interior permanece húmedo) que puede causar un mayor índice de marcas o deformaciones en la madera. Estos efectos restan valor a la calidad, rendimiento y calidad de la madera.

40 Los cambios en las dimensiones, la fuerza y la flexibilidad de la madera ocurren cuando las membranas celulares de la madera pierden el agua ligada. El estrés por gradiente de humedad a menudo se produce en el secado convencional cuando partes de la madera (a menudo la madera está próxima a las superficies en el secado al aire o en horno) pierden humedad de los lúmenes y de las membranas celulares a una velocidad mayor que la pérdida de agua de las membranas celulares y lúmenes de otras partes de la madera. Imágenes de la madera durante el proceso de secado cuando es secada al aire o en horno, muestran la madera con bordes secos y un núcleo húmedo. Los resultados son cambios en la dimensión y en la fuerza de algunas partes de la madera a  
45 velocidades y extensiones diferentes de los cambios en otras partes de la madera. El resultado es a menudo un daño en la estructura de la madera y una distorsión.

50 Se han utilizado otras técnicas para el secado de la madera que no sean el pasivo secado al aire y el secado en horno. Estas incluyen la deshumidificación, el uso de azeótropos para destilar el agua de la madera verde a temperaturas inferiores a la del punto de ebullición del agua, y también el secado por congelación, en donde el agua en la madera verde es congelada y a continuación se elimina por un proceso de sublimación. Sin embargo, estas técnicas también producen estrés por gradiente de humedad (aunque a veces con patrones diferentes de distribución de la humedad) y causan daños en las membranas celulares y en la madera.

55 También se conoce el secado de la madera por medio de secado por radiación electromagnética como, por ejemplo, secado por radiofrecuencia y secado por microondas. El secado por vacío de radiofrecuencia ('RFV'), en particular, da como resultado un menor estrés por gradiente de humedad que el secado al aire o en horno, pero estos métodos consumen mucho tiempo y requieren un gran consumo de energía, en particular, cuando la madera tiene un alto contenido de humedad. Sin embargo, son más viables energéticamente y rápidos cuando

se usan en madera con un contenido reducido de humedad, por ejemplo, madera en o cerca del punto de saturación de la fibra.

5 Los fluidos supercríticos son fluidos que presentan propiedades tanto de gas como de líquido cuando son sometidos a temperaturas y presiones superiores a las del punto crítico del fluido. En consecuencia, un fluido en un estado supercrítico posee la capacidad de solvatación de un líquido, pero con una difusividad similar al gas.

10 Es conocido el uso de fluidos supercríticos en el procesamiento de la madera más allá que para el secado de la madera. En la patente de los Estados Unidos N° 6,638,574, se utilizan fluidos supercríticos para impregnar conservantes en la madera, mientras que en la patente de los Estados Unidos N° 4,308,200, se utilizan fluidos supercríticos para extraer sustancias orgánicas de la madera. Los métodos conocidos como se describe en la técnica anterior utilizan las propiedades de solvatación del dióxido de carbono supercrítico y se ha aplicado para aplicar tratamientos en la madera (insecticidas, etc.) en maderas pre-secadas convencionalmente, tableros de fibra de densidad media, enchapados laminados, etc., o extraer sustancias orgánicas de madera particulada pre-secada.

15 En la patente de los Estados Unidos N° 5,041,192, en particular, en la columna 4, líneas 14 a 18, se indica brevemente que los fluidos supercríticos pueden ser utilizados para secar madera en aplicaciones especiales. Una posible aplicación especial es el proceso de secado de muestras arqueológicas desarrollado por la Universidad de St. Andrews, Fife, Escocia, que incluye el secado de madera arqueológica por sustitución del agua en la madera arqueológica por metanol y la posterior extracción del metanol por medio del empleo de dióxido de carbono supercrítico.

20 La especificación de la patente de los Estados Unidos N° 4,995,943 describe también el uso de dióxido de carbono a presiones superiores a la atmosférica de varias atmósferas para tratar previamente y secar material celulósico particulado procedente de materia prima (ramas, troncos) secada naturalmente (al aire) para preparar o mejorar las partículas para un tratamiento / una conversión química adicional.

25 Las personas cualificadas en la técnica consideran el uso y las aplicaciones del dióxido de carbono supercrítico (como un disolvente, por ejemplo) como similar o equivalente a la química del hexano. Por lo tanto, es considerado como una química "seca". Como resultado, el uso del dióxido de carbono supercrítico en relación con la madera ha sido uniforme en relación con la madera pre-secada o con madera en la que el contenido de agua ha sido sustituido por un solvente orgánico como, por ejemplo, el metanol.

30 Es un objeto de la presente invención ya sea proporcionar un procedimiento mejorado para la eliminación del agua y los solutos de los lúmenes de la madera verde, o proporcionar un producto de madera en el que los lúmenes de la madera hayan sido vaciados del agua y los solutos, mientras que las membranas celulares permanecen en su estado verde y con una variación reducida del gradiente de humedad a lo largo de toda la madera, o proporcionar un proceso mejorado para el secado y/o tratamiento de la madera o al menos ofrecer al público una alternativa útil.

### 35 **Compendio de la invención**

Como se emplea en esta memoria, el término 'métodos de secado al aire o en horno o en estufa' y sus derivados se refieren a métodos conocidos de extracción de agua de la madera, que incluyen el secado pasivo por aire y secado activo por aire, ya sea por medio de secado en horno o en estufa, secado por deshumidificación y similares.

40 Como se emplea en esta memoria, los términos "secado en estufa" y "secado en horno" se utilizan como sinónimos para referirse a un secado por aire caliente acompañado, por lo general, por movimiento de aire a través de ventiladores o similar. El término "peso de la madera secada en el horno" es un término técnico que se refiere al peso de la madera cuando está completamente seca después del secado con aire caliente, ya sea llevado a cabo en un horno o en una estufa.

45 Como se emplea en esta memoria, el término 'madera verde' se refiere a la madera que contiene un alto contenido de agua o de humedad. La madera verde generalmente consistirá de madera que es consecuente o similar al material tal como se presenta en la naturaleza en un estado vivo. El término incluye, pero no se limita a, madera recién cortada y madera que aún no ha sido secada. El término 'madera verde' también se prevé para incluir madera que pueda haber sufrido alguna pérdida de humedad como resultado de retrasos entre la recolección y el inicio del proceso descrito en esta memoria o que ha sido sometida a un procedimiento o tratamiento superficial pero que continúa manteniendo un contenido de humedad significativamente mayor que el contenido de humedad en el punto de saturación de la fibra. Por lo general, la madera verde tendrá un contenido de humedad de entre aproximadamente 180% y 150% del peso de la madera secada en el horno, aunque esto puede variar en función del tipo de madera y de la forma en que ha sido tratada o manipulada.

55 Como se emplea en esta memoria, "completamente voluminoso" se refiere a la condición de las membranas celulares de la madera en la que se mantienen sustancialmente en su estado verde y retienen el agua ligada en las membranas celulares.

- 5 Como se emplea en esta memoria, 'completamente voluminoso de forma uniforme' se refiere a que las membranas celulares de la madera están completamente voluminosas sin variación sustancial en esta condición a lo largo de diferentes áreas de la madera. El término se utiliza para diferenciar la presente invención de los métodos de secado tradicionales en los que algunas áreas de una pieza de madera pueden incluir membranas celulares voluminosas mientras que las membranas celulares en otras áreas de la madera pueden estar en cierta medida desecadas.
- 10 Como se emplea en esta memoria, 'madera' se refiere a la madera aserrada, por lo general, corte de troncos, que comprende longitudes de madera de dimensiones adecuadas para aplicaciones de estructuras de madera, por ejemplo, 100 x 50mm en sección transversal, vigas y tableros, todo ello cepillado o sin cepillar (a diferencia de la madera para aplicaciones no estructurales o de acabado).
- El documento WO 03/095165 describe un proceso para el tratamiento de madera con un fluido a alta presión, mientras se evita la forma líquida del fluido y temperatura de plastificación de la madera.
- 15 La presente invención proporciona un proceso para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes de la madera verde, caracterizado por someter la madera verde a dióxido de carbono supercrítico en ciclos de presurización y seguido por etapas de despresurización para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes celulares de la madera verde.
- Preferiblemente, el agua y los solutos se eliminan hasta que el contenido de humedad de la madera sea aproximadamente de un 30 a un 80%.
- 20 Preferiblemente, el agua y los solutos son eliminados hasta que la madera esté en o alrededor del punto de saturación de las fibras.
- Preferiblemente, el dióxido de carbono se aplica en ciclos de presión supercrítica seguido por presión sub-crítica.
- En un segundo aspecto, la presente invención permite el procesamiento de la madera que tenga un contenido de humedad de aproximadamente un 30 a un 80%.
- 25 En un tercer aspecto, la presente invención permite el procesamiento de la madera con lúmenes sustancialmente libres de agua.
- Preferiblemente, los lúmenes de la madera están libres de solutos que provocan o están involucrados en la formación de manchas de horno.
- 30 En un cuarto aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: Eliminar el agua y los solutos de los lúmenes de la madera verde por medio del uso de dióxido de carbono supercrítico para llevar la madera a un contenido de humedad de aproximadamente un 30 a un 80%; y además secar la madera hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 12 a un 20%.
- 35 Preferiblemente, la madera se seca además por medio del uso de uno o más de los secados al aire, azeotrópico, por congelación, por radiación electromagnética, como, por ejemplo, por radiofrecuencia y microondas, o en horno o un procesamiento adicional de fluidos supercríticos.
- Preferiblemente, el dióxido de carbono supercrítico es aplicado sobre la madera verde para reducir el contenido de humedad de la madera verde a aproximadamente un 30 a un 60%.
- 40 En un quinto aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: aplicar dióxido de carbono supercrítico a la madera verde para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes y así llevar la madera al punto de saturación de la fibra; y además secar la madera hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 12 a un 20%.
- Preferiblemente, la madera se seca además por medio del uso de uno o más de los secados al aire, azeotrópico, por congelación, por radiación electromagnética, como, por ejemplo, por radiofrecuencia y microondas, o en horno o un procesamiento adicional de fluidos supercríticos.
- 45 El dióxido de carbono supercrítico se aplica en ciclos.
- Preferiblemente, cada ciclo de la aplicación de dióxido de carbono supercrítico tiene una etapa de presurización que es seguida por una etapa de despresurización.
- Cada ciclo de aplicación de dióxido de carbono supercrítico incluye una etapa de tiempo de espera después de la presurización, pero antes de la despresurización.
- 50 Preferiblemente, el número, la duración, la temperatura y las presiones de la presurización y el tiempo de espera y los pasos de despresurización de los ciclos se optimizan para maximizar la tasa de reducción de humedad.

Preferiblemente, el paso de los secados al aire, por radiación electromagnética, como, por ejemplo, por radiofrecuencia y microondas, azeotrópico, por congelación o en horno de la madera incluye, o es seguido por mantener la madera en un ambiente para alcanzar el contenido de humedad de equilibrio ambiente de alrededor del 12 al 20%.

- 5 Preferiblemente, el proceso para el secado de la madera comprende además la etapa de tratamiento de la madera con productos químicos modificadores o materiales en una solución acuosa o no acuosa antes o después del secado al aire o en horno.

Preferiblemente, la etapa de tratamiento de la madera comprende el tratamiento de la madera con una o más soluciones compatibles acuosa o no acuosas.

- 10 Preferiblemente, la madera tratada con una solución acuosa se somete a una aplicación adicional de dióxido de carbono supercrítico para eliminar los residuos de la solución acuosa de los lúmenes.

Preferiblemente, la madera tratada con una solución acuosa sometida a una aplicación adicional de dióxido de carbono supercrítico es secada a continuación por medio del empleo de un secado por radiación convencional o electromagnética, como, por ejemplo, métodos de secado por radiofrecuencia y microondas hasta llegar a un contenido de humedad de un 12 a un 20%.

15

En otra forma preferida de la presente invención, la etapa de tratamiento de la madera comprende productos químicos modificadores o materiales en un disolvente no acuoso pero miscible en agua.

Preferiblemente, el disolvente es un disolvente orgánico como, por ejemplo, etanol.

- 20 En una forma preferida, los productos químicos modificadores o materiales con propiedades para el tratamiento de la madera es el ácido bórico en etanol para mejorar la durabilidad biológica de la madera.

Preferiblemente, después del tratamiento en el que se emplearon los productos químicos o materiales modificadores en un disolvente orgánico miscible en agua, la madera es sujeta a una aplicación adicional de dióxido de carbono supercrítico hasta que el contenido de humedad se reduzca a un 12 a un 20%.

- 25 Alternativamente, después del tratamiento en el que se emplearon productos químicos o materiales modificadores en un disolvente orgánico miscible en agua, la madera puede ser secada convencionalmente o ser secada por medio de emplear una combinación de dióxido de carbono supercrítico y secado por radiación convencional o electromagnética, como, por ejemplo, secado por radiofrecuencia y microondas para secar la madera a un contenido de humedad de un 12 a un 20%.

- 30 En un sexto aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: colocación de la madera verde dentro de una cámara; Introducción de dióxido de carbono dentro de la cámara para formar dióxido de carbono supercrítico dentro de la cámara; aplicación del dióxido de carbono supercrítico en la madera verde a través de una secuencia ciclos de presurización (p. ej., de  $72 \geq 200$  bar a 1-72 bar) a temperaturas superiores a  $32^{\circ}\text{C}$ , de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca a alrededor de un 30 a un 80%; retirar la madera de la cámara después de que el número de ciclos de presurización haya sido completado; y la reducción posterior del contenido de humedad de la madera aproximadamente a un 12 a un 20%.

- 35 En un séptimo aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: colocación de la madera verde dentro de una cámara; Introducción de dióxido de carbono dentro de la cámara para formar dióxido de carbono supercrítico dentro de la cámara; aplicación del dióxido de carbono supercrítico en la madera verde a través de una secuencia ciclos de presurización (p. ej., de  $72 \geq 200$  bar a 1-72 bar) a temperaturas superiores a  $32^{\circ}\text{C}$ , de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca al punto de saturación de la fibra; retirar la madera de la cámara después de que el número de ciclos de presurización haya sido completado; y la reducción posterior del contenido de humedad de la madera aproximadamente a un 12 a un 20%.

- 45 En un octavo aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: colocación de la madera verde dentro de una cámara; Introducción de dióxido de carbono supercrítico y llevar a cabo una secuencia de ciclos de presurización (p. ej., de  $72 \geq 200$  bar a 1-72 bar) a temperaturas superiores a  $32^{\circ}\text{C}$ , de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca a alrededor de un 30 a un 80%; Reducir la presión de la cámara; retirar la madera de la cámara; y el procesamiento posterior de la madera de modo que el contenido de humedad de la madera se reduzca aproximadamente a un 12 a un 20%. Preferiblemente, el dióxido de carbono supercrítico es aplicado sobre la
- 50 madera verde para reducir el contenido de humedad de la madera verde a aproximadamente un 30 a un 60%.

- 55 En un noveno aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: Colocación de la madera verde en una cámara, introducción de dióxido de carbono supercrítico y llevar a cabo una secuencia de ciclos de presurización (p. ej., de  $72 \geq 200$  bar a

1-72 bar) a temperaturas superiores a 32°C, de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca al punto de saturación de la fibra; Reducir la presión de la cámara; retirar la madera de la cámara; y la reducción posterior del contenido de humedad de la madera aproximadamente a un 12 a un 20%.

- 5 Preferiblemente, el dióxido de carbono supercrítico es aplicado en ciclos de duración fija con el fin de maximizar la tasa de eliminación de la humedad. Preferiblemente, cada ciclo de la aplicación de dióxido de carbono supercrítico a una temperatura y presión particulares es precedida por una etapa de presurización que es seguida por una etapa de despresurización.

Preferiblemente, los ciclos de presurización consisten en etapas de presurización y de despresurización a una velocidad controlada.

- 10 Preferiblemente, la etapa de despresurización incluye la eliminación de dióxido de carbono de la cámara, y el bombeo de este en una segunda cámara de secado que funciona en paralelo.

Preferiblemente, el paso de los secados al aire, por radiación electromagnética, como, por ejemplo, por radiofrecuencia y microondas o en horno de la madera incluye, o es seguido por mantener la madera en un ambiente para alcanzar el contenido de humedad de equilibrio ambiente de alrededor del 12 al 20%.

- 15 Preferiblemente, el procedimiento para la producción de material de madera seco con valor de utilidad puede comprender además la etapa de tratamiento de la madera con productos químicos o materiales modificadores en una solución acuosa o no acuosa antes o después del secado al aire, azeotrópico, por radiación electromagnética, como radiofrecuencia y microondas, por congelación o en horno u otro proceso supercrítico.

- 20 Un procedimiento para la medición del punto de saturación de las fibras de la madera comprende las etapas de: aplicación de los ciclos de tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico hasta que la reducción del contenido de humedad sea el mínimo, pesaje, secado en horno o secado por radio frecuencia o secado por microondas, repesaje y cálculo del punto de saturación de la fibra.

- 25 En un undécimo aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: colocación de la madera verde dentro de una cámara; Introducción de dióxido de carbono dentro de la cámara para formar dióxido de carbono supercrítico dentro de la cámara; aplicación del dióxido de carbono supercrítico en la madera verde a través de una secuencia ciclos de presurización (p. ej., de 72≥200 bar a 1-72 bar) a temperaturas superiores a 32°C, de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca al punto de saturación de la fibra; tratamiento de la madera con productos químicos modificadores en un disolvente orgánico miscible en agua, someter la madera tratada  
30 nuevamente a dióxido de carbono supercrítico y a continuación ciclos de presurización hasta que el contenido de humedad de la madera sea de un 12 a un 20%.

- 35 En un duodécimo aspecto, la presente invención consiste en un proceso para el secado de la madera que comprende las etapas de: someter la madera a dióxido de carbono supercrítico para reducir la madera a un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 80% del peso de la madera secada en el horno; y a continuación, secar la madera hasta un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 12 a aproximadamente un 20% del peso de la madera secada en el horno.

- 40 En un decimotercer aspecto, la presente invención consiste en un proceso para el procesamiento de la madera que comprende las etapas de: someter la madera a dióxido de carbono supercrítico para reducir la madera a un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 30 a un 80% del peso de la madera secada en el horno; y tratar la madera con una formulación líquida eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física de la madera.

Preferiblemente, el proceso comprende impregnar la mencionada formulación líquida en la madera.

La formulación líquida puede ser una solución acuosa o de compatibilidad acuosa eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física de la madera.

- 45 La formulación líquida puede comprender uno o más productos químicos o materiales modificadores en una solución que comprende un disolvente no acuoso pero miscible en agua, eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física de la madera. El solvente puede ser un solvente orgánico.

- 50 En un decimocuarto aspecto, la presente invención consiste en términos generales en un proceso para el secado de la madera verde que comprende las etapas de: Eliminar el agua y los solutos de los lúmenes de la madera verde por medio del uso de dióxido de carbono supercrítico para llevar la madera a un contenido de humedad de aproximadamente un 30 a un 80%; y además secar la madera por medio del empleo de secado por microondas o radiofrecuencia hasta un contenido de humedad de aproximadamente un 2 a un 12%.

En el proceso de la presente invención, en cada uno de sus aspectos antes mencionados el proceso puede incluir llevar a cabo el proceso en menos de aproximadamente 24 horas o menos de aproximadamente 18 horas.

En el proceso, en cada uno de sus aspectos antes mencionados la madera puede tratarse de madera para la construcción.

Donde se hace referencia anteriormente a secado por radiofrecuencia, en una forma preferida, el secado es secado por vacío de radiofrecuencia.

- 5 El término 'que comprende' como se usa en esta especificación significa 'que consiste al menos en parte de, es decir, que al interpretar las declaraciones en esta especificación que incluyan este término, las características, precedidas por este término en cada declaración, todas deben estar presentes, pero también pueden estar presentes otras características.

**Breve descripción de los dibujos**

- 10 Ahora serán descritas las formas preferidas de la presente invención con referencia a las figuras adjuntas en las que:

Figura 1 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la madera verde a través del secado en horno, el material de la madera verde es albura de *Pinus radiata* D. Don (una especie representativa de madera blanda);

- 15 Figura 2 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la madera verde a través del secado al aire, el material de la madera verde es albura de *P. radiata*;

Figura 3 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la madera verde a través de eliminación de agua con dióxido de carbono supercrítico, el material de la madera verde es albura de *P. radiata*;

- 20 Figura 4 es un esquema que muestra la estructura celular en la madera verde;

Figura 5 es un diagrama de flujo de un proceso a modo de ejemplo de la presente invención; Figura 6 es un diagrama de flujo de otro proceso a modo de ejemplo de la presente invención;

- 25 Figura 7 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través de eliminación de agua con dióxido de carbono supercrítico a 200atm, 50°C y sin intervalo de tiempo entre el establecimiento del fluido supercrítico y su liberación a través de la reducción de la presión a la presión atmosférica;

- 30 Figura 8 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 200 atm, 50°C y con un intervalo de 2 minutos entre el establecimiento del fluido supercrítico y su liberación, este intervalo de tiempo se define como el 'tiempo de espera';

Figura 9 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 200 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 4 minutos;

- 35 Figura 10 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de cero;

Figura 11 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través de dióxido de carbono supercrítico a 400atm, 50°C y con un tiempo de espera de 2 minutos;

- 40 Figura 12 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 4 minutos;

Figura 13 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 8 minutos;

- 45 Figura 14 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *P. radiata* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 16 minutos;

- 50 Figura 15 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *Eucalyptus nitens* (H. Deane & Maiden) Maiden (una especie representativa de madera dura) a través del dióxido de carbono supercrítico a 200 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 2 minutos;

- Figura 16 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *E. nitens* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 2 minutos;
- 5 Figura 17 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad del duramen verde de *E. nitens* a través del dióxido de carbono supercrítico a 200 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 2 minutos;
- Figura 18 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad del duramen verde de *E. nitens* a través del dióxido de carbono supercrítico a 400 atm, 50°C y con un tiempo de espera de 2 minutos;
- 10 Figura 19 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad de la albura verde de *E. nitens* a través del secado al aire;
- Figura 20 es un gráfico que muestra la reducción del contenido de humedad del duramen verde de *E. nitens* a través del secado al aire;
- 15 Figura 21 es un gráfico que muestra la absorción pasiva (presión atmosférica y 20°C) de la solución acuosa de ácido bórico en tres ejemplos de tablas de pino radiata que habían sido deshidratadas por medio de utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico hasta el punto de saturación de la fibra.
- Figura 22 es un gráfico que muestra el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico de la segunda etapa para la eliminación de la solución acuosa de ácido bórico de los lúmenes celulares del material de la madera tratada, habiendo sido dejada la solución de ácido bórico sólo difundida en las membranas celulares.
- 20 Figura 23 es un gráfico que muestra los ciclos de presurización (y los tiempos) entre el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico, 200 bar y CO<sub>2</sub> gaseoso a 45°C y 42 bar y a 45°C para provocar el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico para que ocurra la eliminación del agua de la albura de la madera verde del pino radiata (100x50x1400mm) hasta el punto de saturación de la fibra, aproximadamente un 40% de contenido de humedad.
- 25 El ejemplar de la tabla pesaba 7,36kg en verde, 3,69kg en el punto de saturación de la fibra con una recuperación de 3,95kg de agua de savia de la madera.
- Figura 24 es una representación gráfica de la reducción del contenido de humedad en la albura del *pinus radiata* a través de ciclos de tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico seguido de secado por microondas.
- 30 Figura 25 (a) - (d) es una serie de imágenes espectroscópicas de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) que muestran la eliminación de agua libre de los lúmenes de la albura verde de la madera verde y después de cada ciclo de aplicación de dióxido de carbón supercrítico.
- Figura 26 (a) - (e) es una serie de imágenes espectroscópicas de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) que muestran la eliminación de agua libre de los lúmenes de la albura verde de la madera verde 26 (a) y después de cada ciclo 26 (b) - (e) de aplicación de dióxido de carbono supercrítico, la muestra de madera incluye dos bandas de madera tardía y un área de madera de compresión.
- 35 Figura 27 es una representación gráfica de la densidad de protones y el contenido de humedad de la albura que se muestra en las imágenes de RMN de la Figura 25, con la línea más oscura representa la madera en su estado completamente verde (pre-procesada) y la siguiente línea más clara, nuevamente la siguiente línea más clara y la línea más clara muestran la densidad de protones después de los tres ciclos de tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico.
- 40 Figura 28 es una representación gráfica en la reducción del contenido de humedad de la albura que se muestra en las imágenes de RMN de la Figura 25.

#### Descripción detallada de las formas preferidas

- 45 La forma preferida de la invención comprende un proceso para el secado de la madera o el secado de la madera para preparar la madera para su modificación o tratamiento. Como se ha señalado anteriormente, la madera verde a menudo posee un alto contenido de humedad, por lo general hasta o alrededor de un 200% (de peso secada al horno). Para mejorar las propiedades y el valor comercial de la madera, es conocido por las personas calificadas que el contenido de humedad debe reducirse a alrededor de un 12 a un 20%.
- 50 El proceso de la presente invención incluye la eliminación del agua y los solutos de los lúmenes de la madera, por lo general, madera verde al utilizar dióxido de carbono o CO<sub>2</sub> supercrítico. La temperatura crítica del dióxido de carbono es 31,1°C y la presión crítica del dióxido de carbono es 72,8atm o 7,27MPa. Siempre que el dióxido de carbono sea sometido a una temperatura y a una presión sobre estos valores críticos, puede hacerse que el dióxido de carbono fluya en un estado supercrítico.

El dióxido de carbono supercrítico extrae el agua de la madera al basarse en la teoría de la eliminación físico-química del agua. El dióxido de carbono se disuelve en el agua sobre un rango de temperaturas y de presiones de acuerdo con la Ley de Henry. El dióxido de carbono también sufre una reacción química con el agua para formar ácido carbónico, bicarbonato y aniones de carbonato. Cuando el dióxido de carbono reacciona con el agua, se forma una mezcla en equilibrio de ácido carbónico, bicarbonato y aniones de carbonato como se muestra en la siguiente ecuación:



Dadas las propiedades de los fluidos supercríticos, y el equilibrio químico del dióxido de carbono y el agua, el dióxido de carbono supercrítico es capaz de extraer el agua de la madera verde a una velocidad mucho más rápida que los procesos de secado convencionales, por medio de la manipulación de los equilibrios químicos mostrados anteriormente a través de la aplicación del Principio de Le Chatelier. Una comparación de la tasa de extracción de agua del secado en horno y al aire, y la tasa de extracción del dióxido de carbono supercrítico se muestra en las Figuras 1 a 3.

También extrae el agua de una manera que es mucho más uniforme en todo el volumen de la madera de lo que lo efectúan los métodos de secado convencionales que dan como resultado que ciertas áreas se sequen más rápidamente y en una mayor extensión que otras áreas.

Se conoce que las membranas celulares reducen su resistencia y su flexibilidad, y varían en dimensión una vez que el agua ligada en las membranas celulares comienza a extraerse en los procesos de secado. Cuando las membranas celulares en algunas áreas de una pieza de madera se secan más rápido que en otras áreas vecinas, como ocurre a menudo al emplear los métodos de secado convencionales, los cambios asociados en su dimensión y en su resistencia aumenta la probabilidad de distorsión y daño de la madera. La velocidad en la que las membranas celulares se deshidratan en los procesos de secado convencionales dependen no sólo de dónde se encuentra la membrana celular en una pieza de madera en particular, sino también del contenido de humedad en las áreas vecinas a la membrana celular. Un factor significativo es el contenido de humedad en el lumen de la célula y de las células circundantes.

La presente invención proporciona un medio para el secado de la madera que incluye un medio para eliminar el agua libre de los lúmenes de una manera más uniforme y más rápida en toda la madera que la que pueden proporcionar la mayoría de los métodos de secado convencionales. Además, esto puede verse afectado al dejar las membranas celulares un estado verde completamente voluminoso. Esto no sólo hace que las membranas celulares sean más susceptibles al tratamiento, debido a que están en un estado verde y, al menos inicialmente, los poros de la membrana celular permanecen abiertos, pero también tiene la consecuencia de resultar en un entorno más uniforme para las membranas celulares cuando además se secan por debajo del punto de saturación de la fibra. Esto, a su vez, reduce el gradiente de humedad en comparación con el diferencial del secado en horno en toda la madera durante el secado posterior y así reduce la probabilidad de daños y distorsiones de la madera y mejora el rendimiento de la madera con valor de utilidad. Ciertos tratamientos químicos que pueden ser aplicados en el punto de saturación de la fibra con membranas celulares substancial y uniformemente en estado completamente voluminoso, cuya absorción es generalmente mejor a través del uso del presente proceso, puede aumentar aún más la durabilidad física o biológica de la madera y de las membranas celulares de la madera y además reducir la probabilidad de daños y también mejorar los rendimientos.

Para los fines de esta memoria, el aumento de la "durabilidad" puede significar una mayor resistencia, rigidez, dureza, flexibilidad, densidad, estabilidad dimensional, resistencia a la distorsión o degradación o cualquier combinación de éstas.

La Figura 1 muestra la reducción del contenido de humedad en la albura verde de *P. radiata* a través del secado en horno. Se muestran dos gráficos: uno con el horno que funciona a 70°C y el otro con el horno que funciona a 105°C. En el proceso de secado en un horno a 70°C, una tabla de albura verde (aproximadamente de 100mm de ancho y 50mm de espesor) con un contenido de humedad del 174% tardó 23 horas en alcanzar el 80% de contenido de humedad y 37 horas en alcanzar el 40% de contenido de humedad. En un proceso de secado en horno a 105°C, una tabla de albura verde similar con un contenido de humedad del 192% tardó 11 horas en alcanzar el 80% de contenido de humedad y 17 horas en alcanzar el 40% de contenido de humedad.

La Figura 2 muestra la reducción del contenido de humedad en una albura verde similar de *P. radiata* a través del secado al aire. Puede observarse que una tabla de albura verde con un contenido de humedad del 159% tardó 6 días en alcanzar el 80% de contenido de humedad y 9,5 días en alcanzar el 40% de contenido de humedad.

La Figura 3 muestra la reducción del contenido de humedad de tablas de albura verde similares por medio del uso de CO<sub>2</sub> supercrítico. En los gráficos que se muestran, fueron aplicados ciclos de presurización de cinco minutos de CO<sub>2</sub> supercrítico sobre la madera verde a una presión de 200atm y a una temperatura de 45°C.

Puede observarse que el contenido de humedad de la madera verde puede ser reducido rápidamente de aproximadamente un 150 a un 180% a aproximadamente un 40 a un 80% en tan solo dos a cinco ciclos, o de 10 a 25 minutos de tiempo de espera, o de 1 a 3 horas, incluidos los tiempos del establecimiento del fluido supercrítico (presurización) y la reducción y/o liberación (despresurización).

5 El uso de CO<sub>2</sub> supercrítico para eliminar el agua y los solutos de la madera reduce el contenido de humedad hasta un 30 a un 80%, también tiene la ventaja de conservar la estructura de la membrana celular de la madera en su estado verde. Un esquema de la estructura de la madera verde se muestra generalmente con el número de referencia 40 en la Figura 4. El agua en la madera verde se encuentra en las membranas celulares 42 y en los lúmenes celulares 44. El agua en los lúmenes celulares 44 pueden eliminarse al utilizar los procesos de dióxido de carbono supercrítico descritos en esta memoria sin eliminar el agua ligada a las membranas celulares y, por lo tanto, sin afectar la estructura de las membranas celulares de la madera.

10 La madera permanece en su estado verde como se indica por la hidratación de la membrana celular de la madera y su porosidad. Esto tiene ventajas en el tratamiento de la madera para modificar sus propiedades. En el punto de saturación de la fibra o cerca de él, la madera puede ser tratada con soluciones acuosas (o soluciones no acuosas en las que los solventes tienen alguna compatibilidad con el agua, como el etanol) de productos químicos que pueden ser usados para modificar el material de madera, como, por ejemplo, pero no limitado a ello, biocidas para impartirle durabilidad a la madera o monómeros, oligómeros o polímeros para modificar las propiedades mecánicas y de ingeniería de la madera, como, por ejemplo, un módulo de elasticidad, densidad y dureza. Este tipo de soluciones, como residuos después del intercambio de productos químicos entre soluciones en lúmenes y humedad en las membranas celulares, también pueden ser eliminadas posteriormente de la madera al emplear desecado con fluido supercrítico para liberar productos químicos modificadores en las membranas celulares de la madera sin dejar residuos en los lúmenes celulares. El material de madera deshidratado, modificado, y posteriormente deshidratado, puede por último ser secado fácilmente por medios convencionales para obtener material de madera natural o modificado de valor de utilidad, pero con propiedades mejoradas como, por ejemplo, pero no limitado a ello, durabilidad, estabilidad y rigidez.

15 La madera tratada con materiales modificadores de la madera en disolventes orgánicos miscibles en agua, como el etanol, puede ser secada a un 12 a un 20% de contenido de humedad sin utilizar procesos de secado convencionales, pero a través de emplear sólo aplicaciones de dióxido de carbono supercrítico, al suplantar el agua ligada en las membranas celulares por los materiales modificadores de la madera y el etanol, seguido por la extracción del etanol por el dióxido de carbono supercrítico.

20 Una eliminación significativa de agua de las membranas celulares 42 puede dar lugar a cambios indeseables en la estructura de la madera, tales como cambios dimensionales, contracción y distorsión de la madera. Además, este tipo de eliminación de agua de las membranas celulares puede afectar negativamente la modificación posterior del contenido químico y la estructura física de la madera con la aplicación de productos químicos como, por ejemplo, ácido bórico, sales de borato y formulaciones de endurecimiento de la madera. Como se detallará más adelante, la eliminación del agua de las membranas celulares por medio de secado al aire o en horno u otros métodos puede afectar negativamente la absorción de soluciones acuosas durante cualquier proceso posterior de tratamiento o modificación de la madera. Por tanto, es conveniente eliminar el agua del lumen celular y aún así retener sustancialmente el agua en la membrana celular. El punto en el que toda el agua del lumen celular haya sido expulsada y sólo quede agua de la membrana celular se denomina punto de saturación de la fibra (FSP por sus siglas en inglés), que por lo general suele ocurrir alrededor del 30 al 60% de contenido de humedad para una madera blanda como el pino radiata.

25 Se ha encontrado que el uso de CO<sub>2</sub> supercrítico para la eliminación del agua de la madera a un 30 a un 80% de contenido de humedad resultada en un material de madera con el agua del lumen celular eliminada, mientras que las membranas celulares permanecen completamente voluminosas y en el estado de madera verde. El uso de CO<sub>2</sub> supercrítico es, por lo tanto, no sólo beneficioso por su rapidez en la reducción de la humedad, sino también por su habilidad para hacerlo de este modo, sin afectar negativamente la estructura de la madera verde. Además, debido a la rapidez de la reducción de la humedad de los lúmenes, la savia y otros solutos en el agua del lumen se eliminan más rápido que las reacciones que pueden causar las manchas de horno, lo que significa que el producto terminado está libre de manchas de horno. Además, debido a la rapidez y a la conservación de las membranas celulares en un estado verde, los poros en las membranas celulares no se cierran, al menos no inmediatamente, como ocurre durante los procesos de secado convencionales.

30 Con referencia a la Figura 3, una vez que la madera alcanza un contenido de humedad de aproximadamente un 40 a un 80%, lo que es, alrededor o justo por encima del punto de saturación de la fibra, otras reducciones del contenido de humedad al utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico no se producen con la rapidez en comparación con la reducción de un 150 a un 180% a alrededor de un 40 a un 80% de contenido de humedad. De hecho, el secado posterior que se muestra en algunos de los resultados experimentales es a una velocidad que es difícil de distinguir, y es probable que sea principalmente debido al secado resultante de la exposición a las condiciones ambientales (es decir, secado convencional) durante la prueba en lugar de la acción del dióxido de carbono supercrítico.

Sin embargo, por lo general, es necesario reducir aún más el contenido de humedad de equilibrio de la madera a alrededor de un 12 a un 20% para usos comerciales. Por este motivo, el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico puede aumentarse con los métodos de secado convencionales (al aire, en horno u otros que incluyan fluidos supercríticos), una vez que el contenido de humedad de la madera se haya reducido a aproximadamente un 40 a un 80%. Más preferiblemente, el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico se aumenta con métodos convencionales una vez que la madera se haya acercado a un contenido de humedad de un 40 a un 60%. Aunque se pueda utilizar cualquier técnica de secado convencional después del CO<sub>2</sub> supercrítico, es preferible el uso ya sea de secado al aire o secado en horno o secado por RFV.

En otra forma de la presente invención, la madera que ha sido sometida a ciclos de CO<sub>2</sub> supercrítico para reducir el contenido de humedad de la madera a un 40 a un 80% puede ser empapada en un disolvente orgánico miscible en agua, como, por ejemplo, el etanol y opcionalmente en un agente de tratamiento como el ácido bórico. El etanol no sólo lleva el agente de tratamiento a las membranas celulares, sino que también sustituye el agua ligada en las membranas celulares. El procesamiento posterior por medio de ciclos de dióxido de carbono supercrítico elimina el etanol y permite reducir el contenido de humedad de la madera a un 8 a un 20%.

Como se ha indicado anteriormente, el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico detiene (o al menos de manera significativa se reduce a tasas insignificantes) la extracción de agua en el punto de saturación de la fibra. Los puntos de saturación promedios de la fibra registrados en la literatura científica conocida tienden a ser ligeramente más bajos que el porcentaje de contenido de humedad alcanzado al emplear el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico. Los puntos de saturación de la fibra registrados en la literatura pueden ser más bajos que el verdadero punto de saturación de la fibra debido a los métodos de secado adoptados al efectuar estas mediciones. Los métodos de secado convencionales que resultan en la eliminación de toda el agua libre de los lúmenes también resulta en, al menos, la deshidratación parcial y variada de las membranas celulares en al menos algunas partes de la madera. Aunque la fibra puede estar saturada en algunas o incluso en la mayoría de las membranas celulares de una determinada pieza de madera, otras membranas celulares se han desprendido de su agua ligada y, como resultado, la medición del punto de saturación de la fibra al utilizar madera secada por medios convencionales da como resultado datos de punto de saturación de la fibra ligeramente más bajos que el posible punto de saturación verdadero. Además, debido a que los procesos de secado convencional eliminan continuamente la humedad a una velocidad relativamente constante (es decir, no se detienen en el punto de saturación de la fibra como lo hace el secado con CO<sub>2</sub> supercrítico) hay un elemento de subjetividad y error humano al decidir cuándo una pieza de madera ha llegado a tal punto y debería ser pesado. En contraste, el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico da como resultado una madera que conserva uniformemente las membranas celulares completamente voluminosas (como lo demuestra el análisis de la densidad específica de las muestras de membrana celular tomadas de diferentes ubicaciones de la madera) y lúmenes secos (evidenciados por imágenes de RMN) e independientemente de la aplicación de ciclos adicionales, la pérdida adicional de humedad se restringe sustancialmente hasta el punto en que es indistinguible del secado que se produce debido a la exposición a condiciones atmosféricas durante el pesaje de las muestras con el fin de recopilar datos. Hay una clara variación de la gradiente en la tasa de pérdida de humedad que indica que el proceso de secado debido a la aplicación de dióxido de carbono supercrítico se detiene en (o muy cerca de) el punto de saturación de la fibra de la pieza de madera en particular.

Aunque el cese del secado en el punto de saturación de la fibra puede ser visto como una desventaja si el objetivo es secar la madera a un 8 a un 20% de contenido de humedad, también existen beneficios sustanciales. No sólo permite la retención de la integridad estructural de la membrana celular y reduce, por lo tanto, la probabilidad de deformación, sino como se mencionó anteriormente, el beneficio de retener el agua en las membranas celulares y, por lo tanto, la estructura de madera verde después de la eliminación del agua por medio del uso de CO<sub>2</sub> supercrítico es que la madera deshidratada es más susceptible a la absorción de ciertas soluciones acuosas en una etapa posterior para la modificación del contenido químico o de la estructura física de la madera. Por ejemplo, se ha demostrado para tratar la madera deshidratada con soluciones químicas para mejorar las propiedades de la madera, como la durabilidad biológica y física. Se ha constatado que la retención de la estructura verde de la madera mantenida en el punto de saturación de la fibra mejora en gran medida y facilita una serie de procesos de tratamientos posteriores, por ejemplo, donde la madera se sumerge sencillamente en una solución para tratamiento. Ejemplos no limitantes de soluciones para tratamiento incluyen ácido bórico y sales de borato para mejorar la durabilidad biológica de la madera y el endurecimiento de la madera, o formulaciones de modificación como Indurite™ para mejorar la durabilidad física de la madera.

Además de que el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico es más rápido y ofrece una mejor estructura de la madera, el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico también evita la desventaja de las manchas del horno. Como se ha señalado anteriormente, las manchas del horno son áreas indeseables de color oscuro que se forman en la superficie de la madera o justo debajo de ella durante el secado en horno. Esta mancha resta calidad a la madera especialmente en la apariencia de productos como muebles. Después del proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico, la madera que ahora tiene un contenido de humedad muy reducido, pero permanece verde en el sentido de sus membranas celulares, se encontró que era de color pálido sin evidencia de manchas de horno.

Además de que el proceso de CO<sub>2</sub> supercrítico es más rápido y ofrece una mejor estructura de la madera deshidratada y, en consecuencia, de la calidad del material de madera, el proceso de eliminación de agua por

CO<sub>2</sub> supercrítico también evita la desventaja de las emisiones aéreas tóxicas, como las que contienen metanol, formaldehído, acetaldehído, furfuraldehído que pueden ocurrir durante el secado de la madera verde por medio del proceso de secado en horno.

5 En el proceso comercial de secado en horno, donde la humedad en la madera verde se pierde en forma de vapor, y, en función de la temperatura del horno y otros factores, los componentes de la madera experimentan reacciones químicas de hidrólisis y termólisis para producir pequeñas moléculas como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, ácido acético y guaiacol, y estas pequeñas moléculas pueden también ser transportadas en el vapor; La consecuencia puede ser la contaminación ambiental debido a estas pequeñas moléculas. En contraste, el proceso de aplicación de dióxido de carbono supercrítico a la madera verde permite  
10 la recolección del agua y de los solutos en estado líquido en un recipiente y la eliminación del agua a través de un proceso de alcantarillado o, alternativamente, la recuperación de los compuestos naturales en la humedad de la madera.

#### Proceso de aplicación de dióxido de carbono supercrítico

15 Ahora se describirá un ejemplo del proceso de la presente invención con referencia al diagrama de flujo de la figura 5. El proceso se inicia con la colocación de la madera verde en una cámara para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes en la etapa 500. La cámara está diseñada para soportar los niveles de temperatura y presión requeridos para el dióxido de carbono hasta alcanzar un estado supercrítico para procesar la madera verde.

20 Una vez que la madera verde es colocada en la cámara, la temperatura se aumenta en la etapa 502, a continuación, se introduce el dióxido de carbono en la etapa 504 y se aumenta la presión de la cámara. La temperatura y la presión aumentan en las etapas 502 y 504, estas deben ser tales que el ambiente en la cámara exceda la temperatura crítica y la presión crítica del dióxido de carbono que se utilizará para el proceso de eliminación del agua por el dióxido de carbono supercrítico. La etapa 502 puede incorporarse alternativamente en la etapa 500, donde la madera verde es colocada en una cámara precalentada. Para el mantenimiento de la  
25 temperatura de la cámara en la práctica, la temperatura puede mantenerse en o por encima del punto crítico del dióxido de carbono. También se prevé que el dióxido de carbono sea calentado a una temperatura superior a la temperatura crítica antes de que sea introducido en la cámara y la presión del dióxido de carbono aumentada por encima de la presión crítica. En este caso, puede que no sea necesario aumentar la temperatura en la cámara (o precalentar la cámara) y una etapa de presurización puede ser todo lo que se requiera para alcanzar un estado  
30 supercrítico. Para que el dióxido de carbono pase a un estado supercrítico, la temperatura de la cámara y el dióxido de carbono dentro de la cámara debe estar por encima de 31,1°C y la presión en la cámara debe ser superior a 72,8atm.

35 El dióxido de carbono supercrítico entonces es aplicado a la madera verde en una secuencia de etapas de modo que la presión del dióxido de carbono sea cíclica entre una presión superior a 72,8 atmósferas (por ejemplo, 200 bar) y una presión menor a 72,8 atmósferas (por ejemplo, 50 bar) de modo que el contenido de humedad de la madera verde se reduzca a aproximadamente un 40 a un 80% de contenido de humedad, como se indica en la etapa 506. La etapa 506 puede incorporarse alternativamente en la etapa 504, donde, tan pronto como el dióxido de carbono se introduce en la cámara, se forma el dióxido de carbono supercrítico y se aplica a la madera verde.

40 Una vez que el contenido de humedad de la madera alcanza el rango de un 30 a un 80%, se reduce la presión (y opcionalmente, la temperatura) en la cámara en la etapa 508 para permitir la extracción de la madera de la cámara en el punto de saturación de la fibra. Cuando solo fue aumentada la presión de la cámara en la etapa de presurización, todo lo que se requiere es una etapa de despresurización. Preferiblemente, se reduce la presión (y opcionalmente, la temperatura) en la cámara, una vez que el contenido de humedad de la madera alcanza aproximadamente el 40 a 60%. La temperatura puede reducirse a la temperatura ambiente y la presión puede  
45 reducirse a la presión atmosférica. A continuación, se retira la madera de la cámara y puede ya sea procesarse posteriormente o modificarse químicamente con el fin de mejorar la durabilidad biológica y/o física, en la etapa 510 y/o secarse al aire o en horno o por RFV y posteriormente equilibrarse a aproximadamente un 8 a un 20% de contenido de humedad, en la etapa 512. Opcionalmente, el material de madera verde puede ser deshidratado hasta el punto de saturación de la fibra, y cualquier otro proceso como, por ejemplo, la modificación química,  
50 puede llevarse a cabo en la misma cámara que la etapa de eliminación de agua, siempre que el diseño y la ingeniería de la cámara hayan permitido la introducción de soluciones químicas que modifican la madera además del proceso de eliminación de agua con dióxido de carbono supercrítico.

Otro proceso a modo de ejemplo se muestra en la figura 6. Este proceso también se inicia con la colocación de la  
55 madera verde en una cámara, como se muestra en la etapa 600. En la etapa 602, se aumenta la temperatura y a continuación se introduce el dióxido de carbono en la etapa 604 y se aumenta la presión de la cámara. La temperatura y la presión aumentan en las etapas 602 y 604, estas deben ser tales que el ambiente en la cámara exceda la temperatura crítica y la presión crítica del dióxido de carbono que se utilizará para el proceso de dióxido de carbono supercrítico. La etapa 602 puede incorporarse alternativamente en la etapa 600, donde la madera verde es colocada en una cámara precalentada. Para el mantenimiento de la temperatura de la cámara en la práctica, la temperatura puede mantenerse en o por encima del punto crítico del dióxido de carbono. Como  
60

se describió anteriormente con referencia a la Figura 5, es posible que no sea necesario aumentar la temperatura de la cámara si el dióxido de carbono es calentado antes de su introducción en la cámara. En la etapa 606, es aplicado el dióxido de carbono supercrítico a la madera verde. Los procesos en las etapas 602 a 606 son continuados durante un período fijo, que pueden ser un tiempo de espera predeterminado, en la etapa 608. Una vez que se ha completado la etapa 608, se reduce la presión (y opcionalmente, la temperatura) de la cámara en la etapa 610. Siempre que el contenido de humedad haya sido reducido adecuadamente, es decir, a alrededor del 40 al 80% del contenido de humedad, el proceso puede proceder al paso 612, donde se retira la madera de la cámara. Una vez retirada, la madera puede ya sea modificarse químicamente con el fin de mejorar la durabilidad biológica y/o física, en la etapa 614 y/o secarse al aire o en horno y posteriormente equilibrarse a aproximadamente un 8 a un 20% de contenido de humedad, en la etapa 616.

Cuando el contenido de humedad no ha sido reducido adecuadamente después de la etapa 610, el proceso regresa a la etapa 602 (u opcionalmente, a la 604), como se muestra en la figura por medio de la flecha 616, donde se repiten la presurización, la aplicación de dióxido de carbono supercrítico y las etapas de despresurización, como se representa en la Figura 23. Los procesos entre las etapas 602 (u opcionalmente, la 604) y 610 inclusive pueden repetirse según sea necesario, al medir el contenido de humedad al final de la etapa 610, o alternativamente, el proceso puede repetirse un número predeterminado de veces en base a estimaciones previas para alcanzar un contenido de humedad de la madera de alrededor del 40 al 80%. Una vez que se haya alcanzado este nivel de humedad, se retira la madera de la cámara (como se representa en la Figura 23) y puede ya sea modificarse químicamente con el fin de mejorar la durabilidad biológica y/o física, en la etapa 614 y/o secarse al aire o en horno y posteriormente equilibrarse a aproximadamente un 8 a un 20% de contenido de humedad, en la etapa 616.

Al explotar la naturaleza o el estado verde de las membranas celulares de la madera y su contenido de humedad en o justo por encima del punto de saturación de la fibra al final del proceso de eliminación de agua por dióxido de carbono supercrítico, el material de madera obtenido, con un contenido de humedad de un 30 a un 80%, puede ser tratado con una variedad de formulaciones químicas acuosas, como, por ejemplo, pero no limitado a ellas, aquellas que contienen sustancias químicas, como, por ejemplo, ácido bórico, formulación Indurite™ para mejorar su durabilidad biológica y física.

Además, al explotar la naturaleza o el estado verde de las membranas celulares de la madera y su contenido de humedad en o justo por encima del punto de saturación de la fibra al final del proceso de eliminación de agua por dióxido de carbono supercrítico, el material de madera obtenido, puede ser tratado con formulaciones químicas no acuosas en las que los disolventes sean miscibles en agua, como alcoholes de bajo peso molecular, como, por ejemplo, etanol o 2-propanol.

Ejemplos de soluciones acuosas incluyen ácido bórico y sales de borato para mejorar la durabilidad biológica de la madera y soluciones de endurecimiento de la madera para mejorar la durabilidad física de la madera. Un ejemplo de una solución no acuosa incluye el ácido bórico disuelto en etanol para mejorar la durabilidad biológica de la madera.

Otro ejemplo no limitante incluye un producto químico para el tratamiento de la madera transportado por un disolvente incompatible con el agua como, por ejemplo, hexano en el que ese disolvente está formulado con surfactantes y/o emulsionantes.

Además, al explotar la naturaleza o el estado verde de las membranas celulares de la madera y su contenido de humedad en o justo por encima del punto de saturación de la fibra al final del proceso de eliminación de agua por dióxido de carbono supercrítico, el material de madera obtenido, puede ser tratado con productos químicos y formulaciones químicas que son liberadas en el material de madera al emplear dióxido de carbono supercrítico, como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 6,638,574.

Una aplicación adicional es la reducción del contenido de humedad a un 30 a un 80% o al punto de saturación de la fibra al usar dióxido de carbono supercrítico y a continuación al secar otra vez la madera por medio de secado por radiación electromagnética, como, por ejemplo, secado por microondas o por radiofrecuencia.

El secado por radiación electromagnética elimina el agua por medio de explotar la excitación de las moléculas dieléctricas del agua mientras se deja el polímero de la madera en un estado predominantemente no activado. La excitación de las moléculas del agua provoca la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno que une las moléculas de agua a la madera y entre sí, lo que permite la evaporación de las moléculas de agua. Este método de secado es más eficiente en el punto de saturación de la fibra y por debajo, hasta que el contenido de agua se vuelve tan bajo que ya no se produce más excitación y la madera comienza a enfriarse. Como resultado la combinación del secado hasta el o alrededor del punto de saturación de la fibra al emplear dióxido de carbono supercrítico es idealmente complementario al secado por radiación electromagnética como, por ejemplo, secado por radiofrecuencia o microondas.

Al emplear este tipo de métodos, es decir, dióxido de carbono supercrítico seguido por eliminación de agua por radiación electromagnética, el contenido de humedad puede reducirse del punto de saturación de la fibra hasta el

2 al 12% en minutos con el producto de madera resultante, particularmente cuando posee un contenido de humedad en la parte inferior de ese rango, al ser adecuado para el tratamiento o la modificación con composiciones hidrofóbicas.

5 El proceso de la presente invención se ilustra también por medio de los cuatro ejemplos siguientes, en los que el Ejemplo 1 se refiere al uso de la presente invención para secar la albura verde de *P. radiata* (una madera blanda) y el Ejemplo 2 se refiere al uso de la presente invención para eliminar el agua de la albura verde de *E. nitens* (una madera dura). El Ejemplo 3 se refiere al uso de la presente invención para eliminar el agua de la albura de pino radiata y trata la madera deshidratada con una solución de ácido bórico para modificar la durabilidad biológica de la madera. El Ejemplo 4 se refiere al uso de la presente invención para eliminar el agua de la albura  
10 de *P. radiata* al emplear dióxido de carbono supercrítico seguido por un secado electromagnético, en este ejemplo, al utilizar microondas.

### Ejemplo 1

15 La albura verde de *P. radiata* fue cortada en piezas (8mm x 8mm x 140mm). Cada pieza de madera verde fue pesada y a continuación colocada en una cámara de laboratorio de alta presión y sometida al proceso de dióxido de carbono supercrítico. Por lo general, se requirió de 1 minuto ya sea para presurizar o despresurizar el recipiente. Los tiempos de espera oscilaron entre 0 minutos a 16 minutos. Se añadió una válvula de escape en el extremo del recipiente para permitir una rápida despresurización después del tiempo de espera asignado.

20 Al completarse el proceso, todas las muestras de madera fueron colocadas en una sala con un contenido de humedad del 12% para alcanzar un equilibrio. Fueron registrados los pesos y las dimensiones y fueron calculados los contenidos de humedad al emplear un valor de secado en horno previsto.

Los resultados del proceso se muestran en las Figuras 7 a 14. La Tabla 1 a continuación muestra el tiempo total tomado para alcanzar un contenido de humedad promedio entre un 40% y un 46% al emplear el proceso de eliminación de agua por CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tabla 1

Presión (atm)	Temperatura (°)	Tiempo de espera (min)	Número de ciclos	Tiempo total de ejecución (min)	Contenido promedio de humedad (%)
200	50	0	8	16	45
200	50	2	6	24	43
200	50	4	6	36	41
400	50	0	7	14	44
400	50	2	5	20	42
400	50	4	4	24	42
400	50	8	4	40	45
400	50	16	3	54	45

25

### Ejemplo 2

30 La madera aserrada de *E. nitens* es problemática para secar con éxito. Ambas tablas de *E. nitens* cortadas en plano y radialmente son sometidas a marcación, distorsión y colapso durante el secado. Se ha encontrado que es esencial que las especies de eucalipto sean secadas cuidadosamente al aire. Las muestras de la albura y el duramen de *E. nitens* verde a pequeña escala (8mm x 8mm x 140mm) fueron deshidratadas al utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico para demostrar la ventaja del proceso para producir madera seca sin distorsión.

35 Las piezas de madera fueron pesadas, a continuación, fueron deshidratadas por medio de emplear CO<sub>2</sub> supercrítico en ciclos múltiples de 2 minutos a 50°C y ya sea a 200atm o a 400atm. Al completarse el proceso, todas las muestras de madera fueron colocadas en una sala con un contenido de humedad del 12% para alcanzar un equilibrio. Fueron registrados los pesos y fueron calculados los contenidos de humedad al emplear un valor de secado en horno previsto. Los resultados se muestran representados en las Figuras 15 a 18. En comparación, los resultados del secado al aire se muestran en las Figuras 19 y 20.

Con referencia a las Figuras 15 y 16, las muestras de albura fueron variables y sólo la mitad de las muestras fueron satisfactoriamente deshidratadas. Por el contrario, con referencia a las Figuras 17 y 18, se requirieron entre siete y doce ciclos para deshidratar las muestras de duramen de madera verde para llegar a un contenido de humedad de entre un 46% y un 78%.

- 5 Con referencia a la Figura 19, el secado al aire ambiente de las muestras de duramen duró 18 horas desde el verde hasta alcanzar un contenido de humedad de entre el 49% y el 73%. Se necesitaron otras 20 horas para alcanzar un contenido de humedad de aproximadamente un 12 a un 16%. Por lo tanto, se necesitaron un total de 38 horas para secar al aire la madera desde el verde hasta alcanzar un contenido de humedad del 12 al 16%.

- 10 Los experimentos a escala de laboratorio previos mostraron que la tasa del secado adicional de las muestras después del tratamiento con CO<sub>2</sub> fue el mismo que para la madera que no había sido tratada con CO<sub>2</sub>. Si el tiempo inicial de secado al aire (18 horas) fue sustituido por el tiempo de deshidratación por CO<sub>2</sub> supercrítico más prolongado (48 minutos = 12 x 2 minutos de espera + 12 x 1 minuto de presurización + 12 x 1 minuto de despresurización), el tiempo necesario para reducir el contenido de humedad de la madera verde a aproximadamente un 40 a un 80% sería de 48 minutos. Si, a continuación, se emplea el proceso de secado al  
15 aire para reducirlo a un contenido de humedad del 12 al 16%, esta etapa de segundo secado tomaría 20 horas, como se señaló anteriormente. En total, se estima que se necesitarían unas 21 horas para secar la madera de su estado verde hasta alcanzar un 12 a un 16% de contenido de humedad por medio del empleo de una combinación de deshidratación por CO<sub>2</sub> supercrítico y secado al aire. Este proceso combinado aplicado al duramen de E. nitens reduciría aproximadamente a la mitad el tiempo requerido sólo por el secado al aire.

### 20 **Ejemplo 3**

- La modificación de la madera para la mejora de su durabilidad biológica. Las tablas de pino Radiata (100mm x 50mm nominales, 1,5m de largo) fueron deshidratadas por medio del empleo de múltiples ciclos de presión de dióxido de carbono como se ha descrito en los ejemplos anteriores. Cada tabla fue pesada antes de ser colocada en el recipiente a presión. Fueron aplicados cinco ciclos de presurización, a 200 atm y 45°C, y después de cada  
25 ciclo de presurización de CO<sub>2</sub>, las tablas fueron pesadas. El proceso de eliminación de agua se detuvo cuando la tasa registrada de cambio de la pérdida de peso fue mínima, al acercarse a cero. Cuando se completaron los ciclos, las tablas fueron sumergidas inmediatamente en una solución acuosa de ácido bórico a una concentración requerida para darle una concentración objetivo en el material de madera final, por ejemplo, para lograr una retención de 0,4% p/p de ácido bórico en la madera con una densidad de 500kg/m<sup>3</sup> requerida una solución de  
30 ácido bórico de 0,33% p/p. Las tablas pueden ser impregnadas ya sea bajo presión atmosférica y condiciones de temperatura ambiente o a otras presiones y temperaturas, como, por ejemplo, ciclos de presión al vacío y temperaturas elevadas que son bien conocidas en el procesamiento de la madera. Las tablas fueron retiradas a intervalos y sus pesos se registraron como una medida de absorción pasiva de la solución de ácido bórico. Un ejemplo de la tasa de absorción de una solución acuosa de ácido bórico en la albura deshidratada de pino  
35 radiata se muestra en la Figura 21.

- Las placas tratadas, a continuación, se dejaron ya sea secar de forma pasiva (o fueron secadas en horno) o se mantuvieron durante un período de tiempo, por ejemplo, 12 horas, a temperatura ambiente o elevada y a presión atmosférica para permitir la difusión interna de la solución de ácido bórico desde los lúmenes celulares de la  
40 madera que contienen la solución para el tratamiento de la madera a las membranas celulares de la madera. En este proceso, la humedad residual de la madera en las membranas celulares se intercambia con la solución para el tratamiento de la madera en los lúmenes celulares. Después de este período de tiempo, las tablas tratadas fueron deshidratadas por CO<sub>2</sub> supercrítico por segunda vez por medio del empleo de CO<sub>2</sub> en condiciones como las utilizadas para la deshidratación inicial, descrita anteriormente. El uso de condiciones idénticas para la primera y la segunda etapa de deshidratación no es crítico. La velocidad de eliminación de la solución de ácido  
45 bórico residual en el lumen celular se muestra en la Figura 22. Esta fue más rápida que la primera etapa de eliminación de agua por CO<sub>2</sub> supercrítico, y esta eliminación de agua más rápida en la segunda etapa es consistente en todos los procesos que involucran dos etapas de deshidratación por CO<sub>2</sub> supercrítico para producir madera seca tratada químicamente para modificar la durabilidad biológica del material. El material de madera tratado obtenido de este modo puede dejarse secar pasivamente o secarse finalmente en horno, en  
50 función del contenido de humedad inicial del producto de madera requerido por los usuarios finales. El material de madera tratado con ácido bórico producido de la manera descrita anteriormente posee un contenido de humedad en equilibrio de un 10 a un 15%. Las propiedades mecánicas de la madera de pino radiata deshidratada y tratada de la manera descrita anteriormente son similares a las del material de madera secado y tratado de forma convencional, por ejemplo, módulo de ruptura promedio (MoR) de 50 MPa y módulo de elasticidad (MoE) de 9 GPa. Que las altas presiones utilizadas en el proceso no causaran ningún daño en la  
55 membrana celular ni pérdida de la resistencia y de las propiedades de rigidez está respaldado por un examen microscópico de las membranas celulares que no muestran deslaminación de otros daños observables.

- El ejemplo anterior donde se emplea ácido bórico para el tratamiento de la madera que utiliza el procedimiento de eliminación de agua por CO<sub>2</sub> supercrítico no es limitativo en el alcance y es uno de los diversos procesos que  
60 pueden llevarse a cabo al utilizar biocidas que sean solubles en agua o que puedan ser formuladas en una

solución acuosa por medio del uso de emulsionantes, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario y co-solventes compatibles con el agua, por ejemplo, N-metilpirrolidona.

#### Ejemplo 4

5 Las muestras de albura de *P. radiata* en estado verde fueron pesadas y a continuación se colocaron en un recipiente del reactor de 122mL precalentado a una temperatura de 50°C. El recipiente fue presurizado a 200atm con CO<sub>2</sub> supercrítico y esta presión fue mantenida durante 2 minutos. Tomó un promedio de 1 minuto y 27 segundos presurizar el recipiente y un promedio de 29 segundos despresurizar el recipiente. La muestra fue tomada del recipiente y se registró el peso de la madera. Este procedimiento fue repetido hasta que la pérdida de peso registrada fue mínima. Una vez que se completaron los ciclos de presión de CO<sub>2</sub>, la muestra fue secada  
10 una vez más en un horno de microondas a máxima potencia (salida de 650 vatios, frecuencia de 2,450 MHz). Los pesos fueron registrados a intervalos cronometrados hasta cerca de un peso constante.

15 La figura 24 muestra la velocidad de eliminación de agua para cada ciclo de presurización de CO<sub>2</sub> y la tasa del secado adicional en el horno de microondas. Puede observarse que la cantidad de ciclos requeridos para alcanzar los contenidos de humedad cercanos a los constantes fueron, por lo general, de 3 a 7. Por ejemplo, se llevaron a cabo 7 ciclos para la muestra DM1, 5 ciclos para la DM5, 4 ciclos para la DM6 y 3 ciclos para la DM4. Cada ciclo de presurización de 2 minutos también incluyó un margen de 2 minutos tanto para la presurización como para la despresurización. Los datos muestran que para el secado de la madera sólo son suficientes 5 secuencias de aplicación de CO<sub>2</sub> supercrítico, ciclo de CO<sub>2</sub> gaseoso seguido por el secado por microondas, para producir un material de madera seca satisfactorio. El contenido de humedad en la madera alcanzó el 2%.

20 La figura 25 (a) - (d) muestra imágenes de RMN de la albura verde de radiata sometida a secado por aplicación de ciclos de CO<sub>2</sub> supercrítico a 45 grados centígrados y 200 bar. La imagen de RMN muestra la densidad de protones mostrando efectivamente agua libre en el lumen de la madera como áreas de luminosidad. Después de 4 ciclos, el contenido de humedad de la madera se ha reducido del 158% original al 144% al 127% al 67% (imagen 25 (d)). La imagen (d) es sustancialmente negra, lo que significa que hay una ausencia de agua libre en el lumen de la madera. Con un contenido de humedad del 67%, toda el agua restante está ligada en las  
25 membranas celulares. Las imágenes muestran que en una muestra de madera de una naturaleza sustancialmente homogénea la eliminación de agua libre por CO<sub>2</sub> supercrítico es bastante uniforme. El contenido de humedad de la madera a la que se le ha eliminado toda el agua libre es ligeramente más alto que las estimaciones habituales del punto de saturación de la fibra, sin embargo, la ausencia de agua libre es evidente, por lo que la variación puede ser el resultado de las limitaciones de los métodos establecidos para medir el FSP y debido a la naturaleza única de cualquier pieza de madera determinada. Como se muestra en los ejemplos descritos en esta memoria (por ejemplo, con referencia a las Figuras 11 a 14) no hay una reducción de humedad  
30 adicional sustancial causada por la acción del CO<sub>2</sub> supercrítico si se aplican ciclos adicionales.

35 La figura 26 (a) - (e) muestra imágenes de RMN del proceso de secado supercrítico aplicado a una pieza de madera que contiene anillos de madera tardía (bandas de madera tardía que también se muestran en la parte superior e inferior de las imágenes de la albura (Fig. 25)) y madera de compresión. Curiosamente, la madera tardía en esta muestra virtualmente no muestra agua libre incluso cuando está completamente verde. Además, es aparente que el agua libre en la madera de compresión (las áreas de luminosidad que quedan en las imágenes (c) y (d)) muestra una resistencia a la eliminación y se requieren dos ciclos más para eliminar el agua  
40 de la madera de compresión de lo que necesita la madera circundante. El empleo de secado por CO<sub>2</sub> supercrítico permite que las membranas celulares de la madera circundante permanezcan en un estado verde mientras que se elimina el agua libre en la madera de compresión. En el secado convencional, las membranas celulares de la madera circundante probablemente sean desecadas en mayor o menor grado en el momento en que se elimina el agua libre de la madera de compresión. Como resultado, las membranas celulares de la  
45 madera de compresión permanecerían completamente voluminosas y verdes mientras que al mismo tiempo las membranas celulares de la madera circundante estarían a menos del FSP y experimentaría los cambios en su estructura, resistencia y dimensión que ocurren con el secado de las membranas celulares. La consecuencia sería una mayor probabilidad de deformación y marcas.

50 Existe la posibilidad de que, debido a la ausencia de agua del lumen, la madera tardía pueda ser más susceptible al secado y a la degradación avanzada de la membrana celular cuando se somete a técnicas de secado convencionales. Esto también puede contribuir a las marcas.

55 La retención del estado de la membrana celular verde en toda la madera y la reducción de los gradientes de humedad a través de la madera (en comparación con las técnicas de secado tradicionales) da como resultado tasas de distorsión más bajas al emplear el secado por CO<sub>2</sub> supercrítico que las que se experimentan en los métodos tradicionales de secado.

A través del proceso combinado de eliminación de agua del material de madera verde al utilizar CO<sub>2</sub> supercrítico, el tratamiento del material de madera deshidratada con formulaciones de biocidas de base acuosa y el empleo de una segunda etapa de eliminación de agua en la que se utiliza CO<sub>2</sub> supercrítico, puede obtenerse material de

madera tratada de valor de utilidad más rápidamente y con una mejor calidad final del material que el obtenido mediante el secado en horno convencional, el tratamiento con formulaciones químicas y el re-secado.

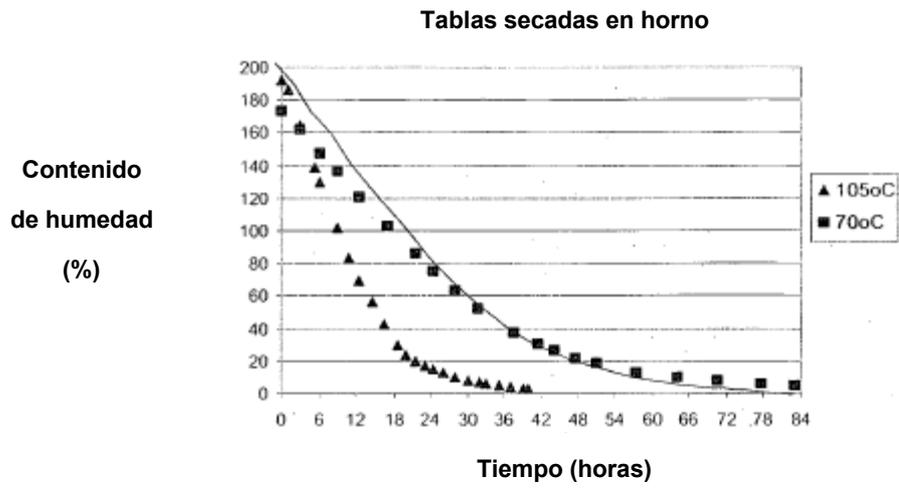
- 5 Lo anterior describe la presente invención al incluir formas preferidas de la misma para el proceso por dióxido de carbono supercrítico para producir material de madera seca o para producir material de madera en o por encima de la saturación de la fibra para facilitar la posterior modificación de la madera, como el tratamiento con biocidas para mejorar su durabilidad biológica y con polímeros para mejorar su durabilidad física.

**REIVINDICACIONES**

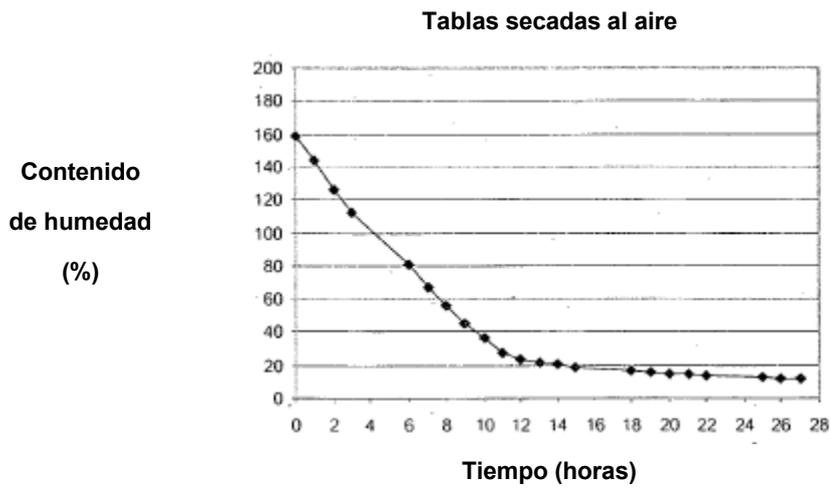
1. Un proceso para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes (44) de la madera verde, caracterizado por someter la madera verde (40) a dióxido de carbono supercrítico en ciclos de presurización y seguido por etapas de despresurización para eliminar el agua y los solutos de los lúmenes celulares (44) de la madera verde (40).
- 5 2. Un proceso según la reivindicación 1, que incluye someter la madera a dióxido de carbono supercrítico para reducir la madera a un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 30 a un 80% del peso de la madera secada en el horno; y tratar la madera con una formulación líquida eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física de la madera.
- 10 3. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, que incluye someter la madera verde (40) a dióxido de carbono supercrítico en ciclos de presurización a una presión supercrítica seguido de despresurización a una presión sub-crítica.
4. Un proceso según la reivindicación 2, en la que la formulación líquida es una solución acuosa.
- 15 5. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que incluye someter la madera verde (40) a dióxido de carbono supercrítico en ciclos de presurización a una presión supercrítica seguido de un tiempo de espera a una presión supercrítica elevada seguido de despresurización a una presión sub-crítica.
6. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que incluye someter la madera verde (40) a dióxido de carbono supercrítico en ciclos de presurización a una presión supercrítica seguido de un tiempo de espera de entre alrededor de 10 y alrededor de 25 minutos a una presión supercrítica seguido de despresurización a una presión sub-crítica.
- 20 7. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la madera verde (40) posee un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 180% a aproximadamente un 150% del peso de la madera secada en el horno.
8. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye someter la madera verde a dióxido de carbono supercrítico hasta que su contenido de humedad esté en el rango de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 80% del peso de la madera secada en el horno.
- 25 9. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye someter la madera verde (40) a dióxido de carbono supercrítico hasta que su contenido de humedad esté en o alrededor del punto de saturación de la fibra.
- 30 10. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que incluye el secado adicional de la madera hasta alcanzar un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 12% a aproximadamente un 20% del peso de la madera secada en el horno.
- 35 11. Un proceso según la reivindicación 10, que comprende llevar a cabo un secado adicional por medio de someter la madera a uno o más de los secados al aire, azeotrópico, por congelación, por radiación electromagnética, como, por ejemplo, por radiofrecuencia y microondas, o en horno o un procesamiento adicional de fluidos supercríticos.
12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que incluye tratar la madera con una formulación líquida eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física después de la mencionada eliminación de agua, pero antes del mencionado secado adicional.
- 40 13. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la madera verde es madera para la construcción.
14. Un proceso según la reivindicación 1, para el procesamiento de madera aserrada para la construcción que comprende las etapas de:
  - 45 eliminar el agua de la madera para la construcción hasta tener un contenido de humedad por encima del punto de saturación de la fibra de la madera para la construcción al someter a la madera para la construcción a dióxido de carbono supercrítico para reducir la madera para la construcción a un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 80% del peso de la madera para la construcción secada en el horno;
  - tratar la madera para la construcción con una formulación líquida eficaz para aumentar la durabilidad biológica o la durabilidad física de la madera para la construcción; y
  - 50 reducir el contenido de humedad de la madera para la construcción tratada por medio de secado al aire, azeotrópico, por congelación, por radiofrecuencia y microondas o en horno de la madera para la

## ES 2 703 725 T3

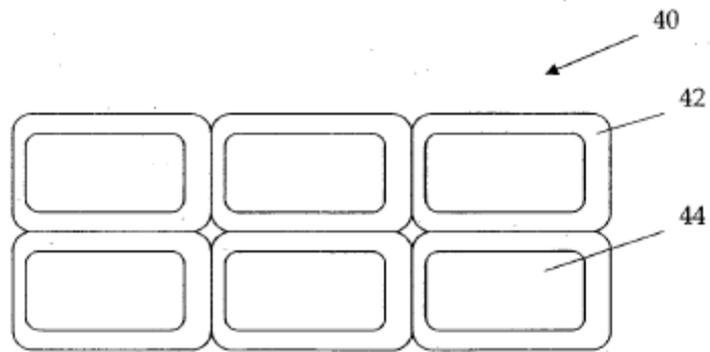
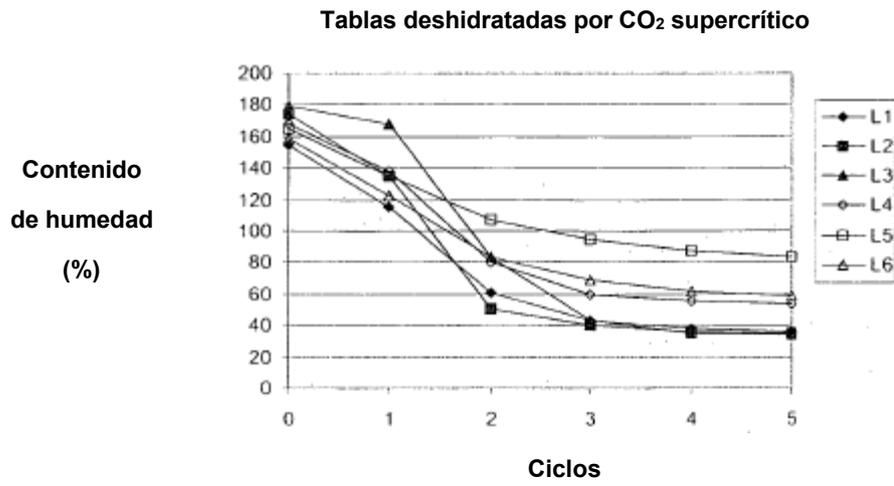
construcción hasta alcanzar un contenido de humedad en el rango de aproximadamente un 12% a aproximadamente un 20% del peso de la madera para la construcción secada en el horno.



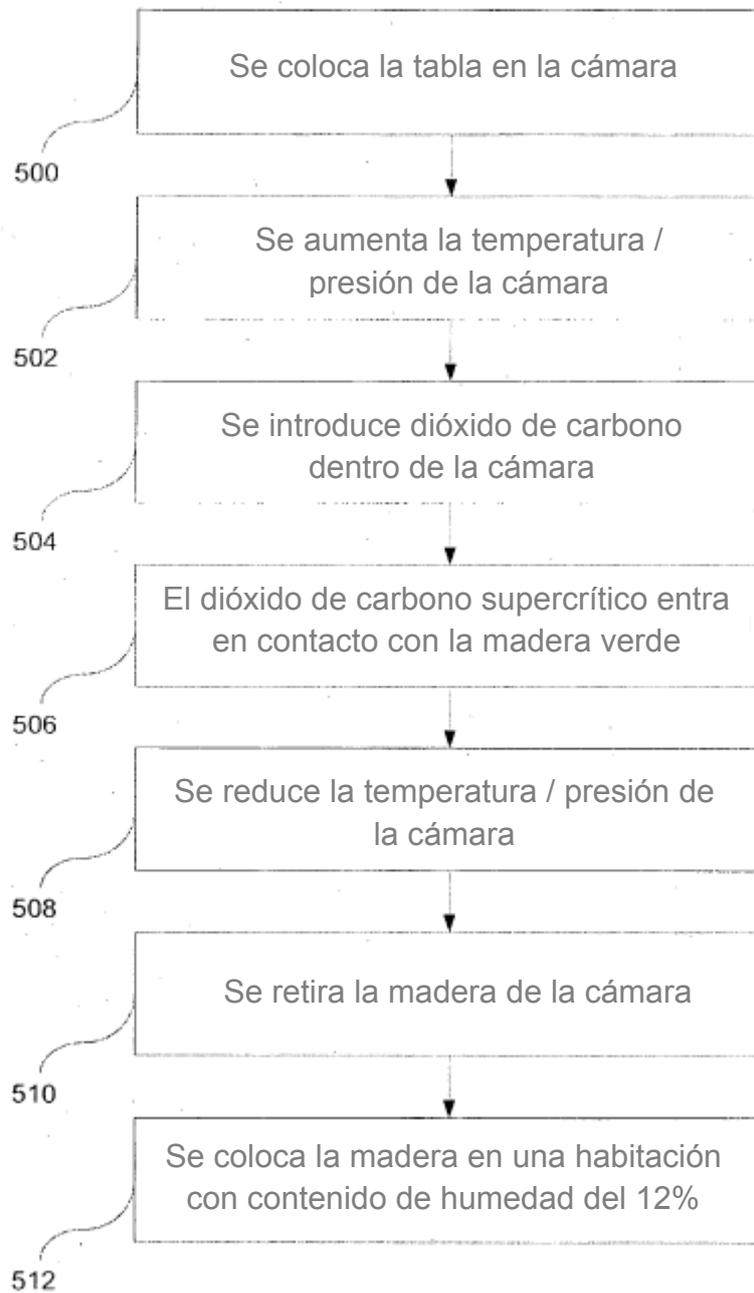
**FIGURA 1**



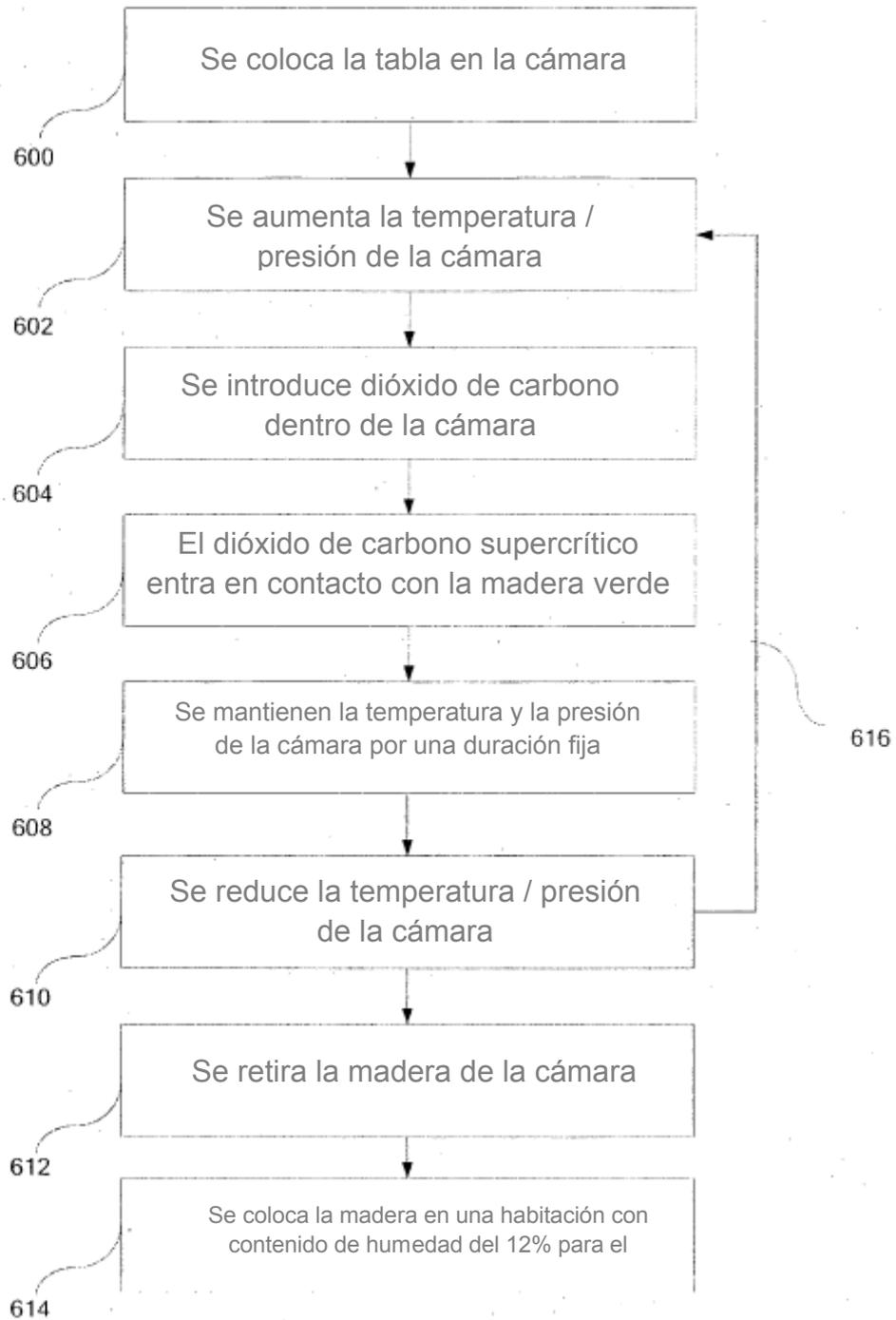
**FIGURA 2**



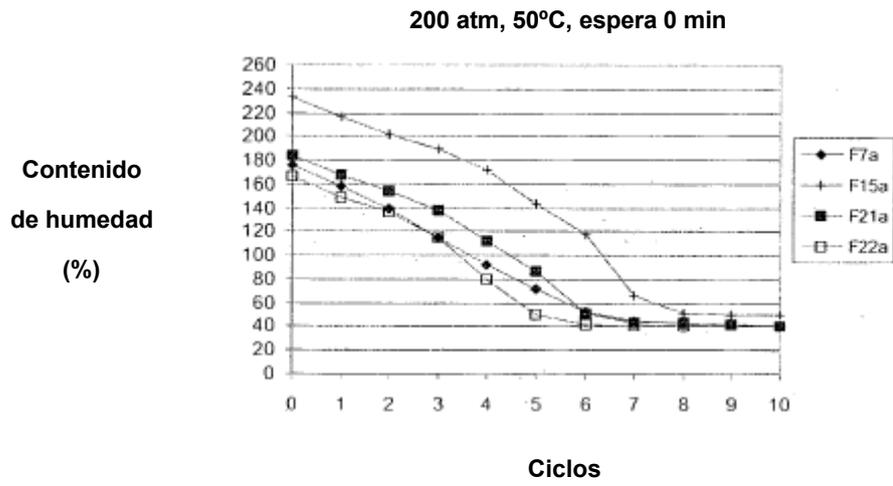
**FIGURA 4**



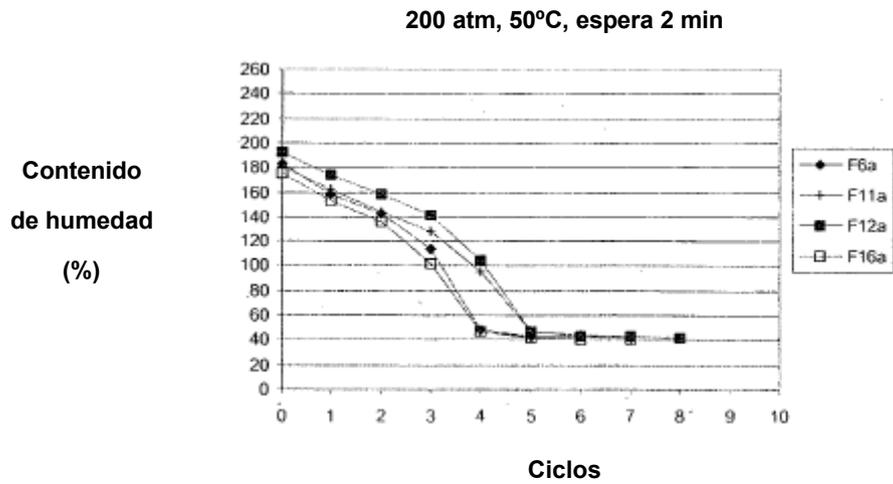
**FIGURA 5**



**FIGURA 6**



**FIGURA 7**



**FIGURA 8**

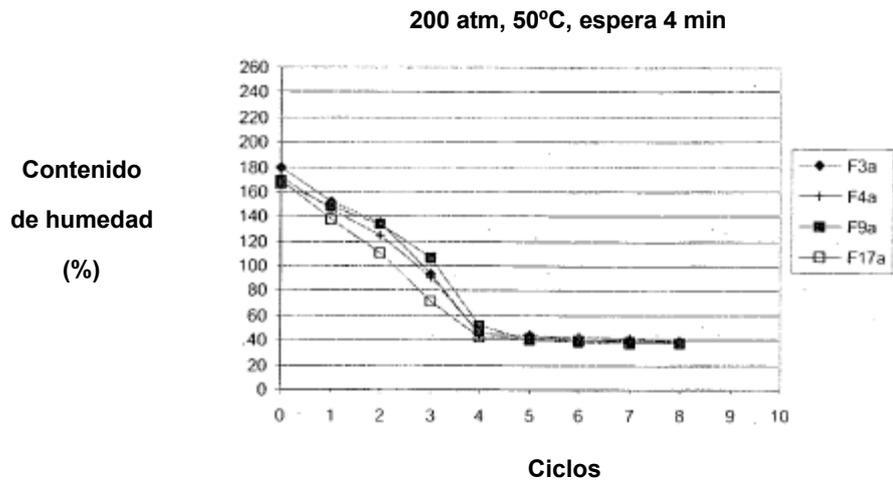


FIGURA 9

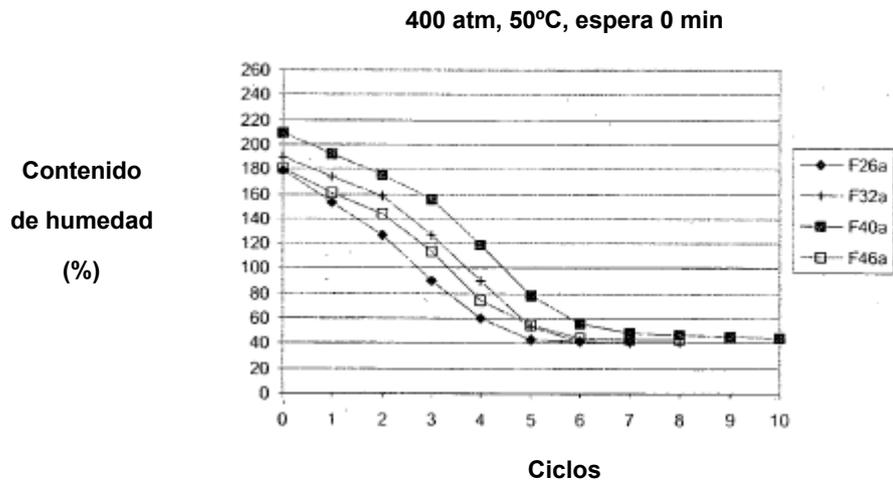
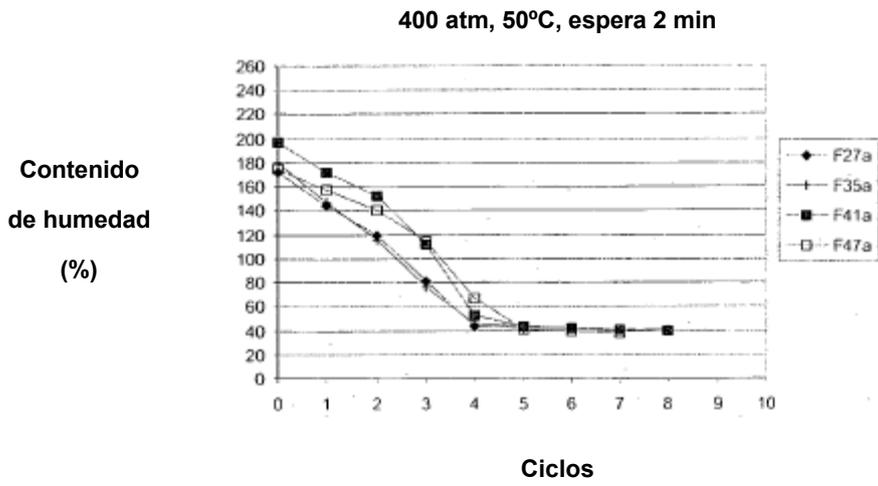
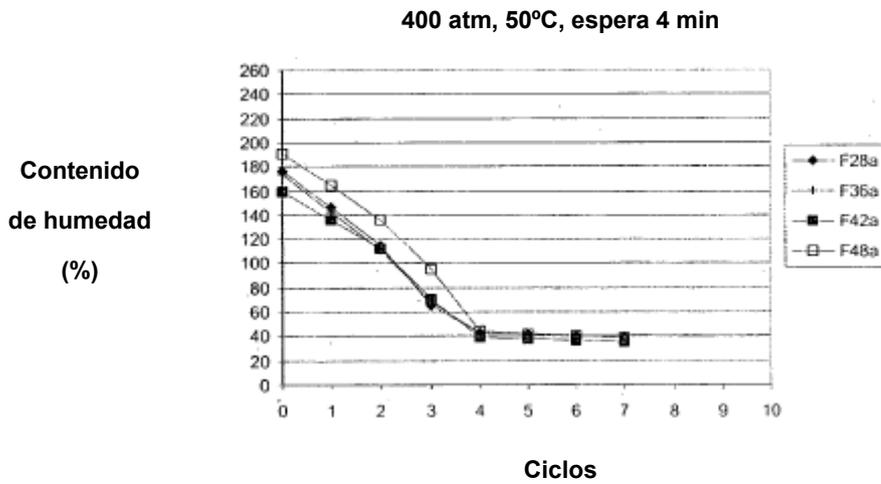


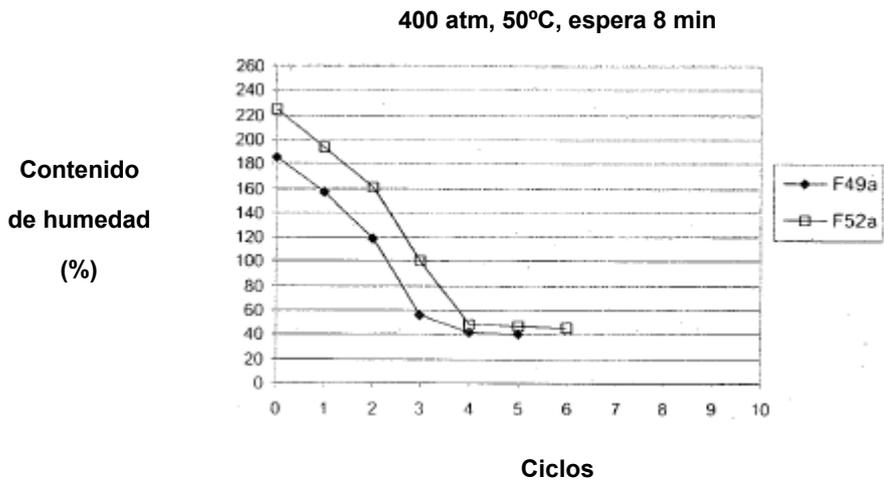
FIGURA 10



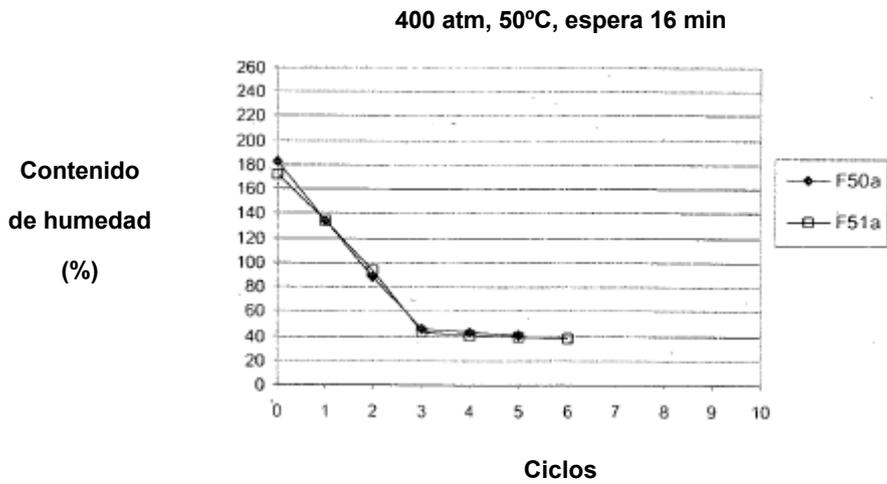
**FIGURA 11**



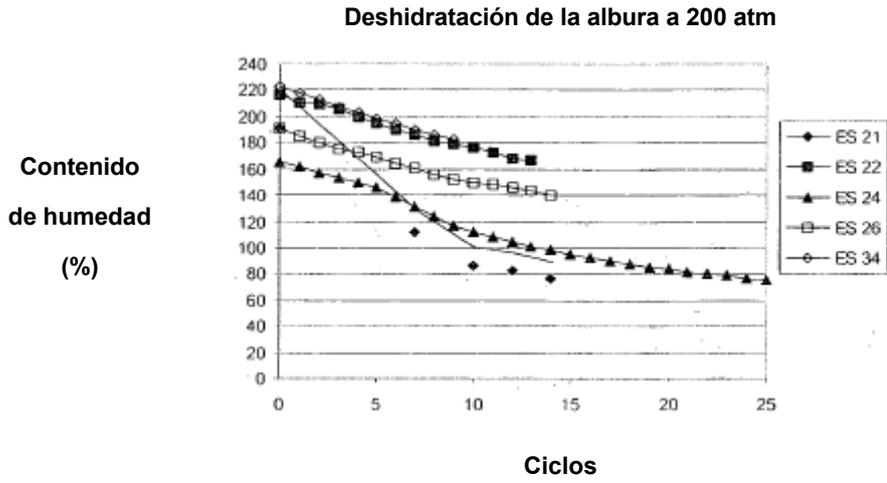
**FIGURA 12**



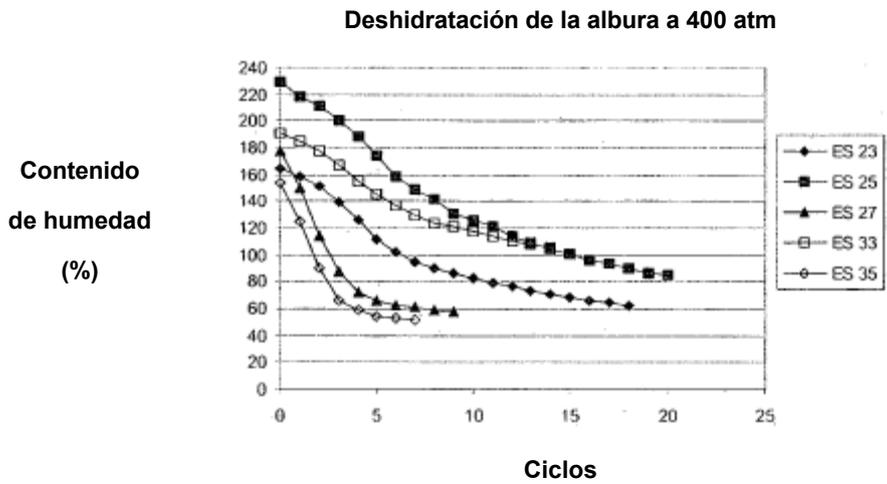
**FIGURA 13**



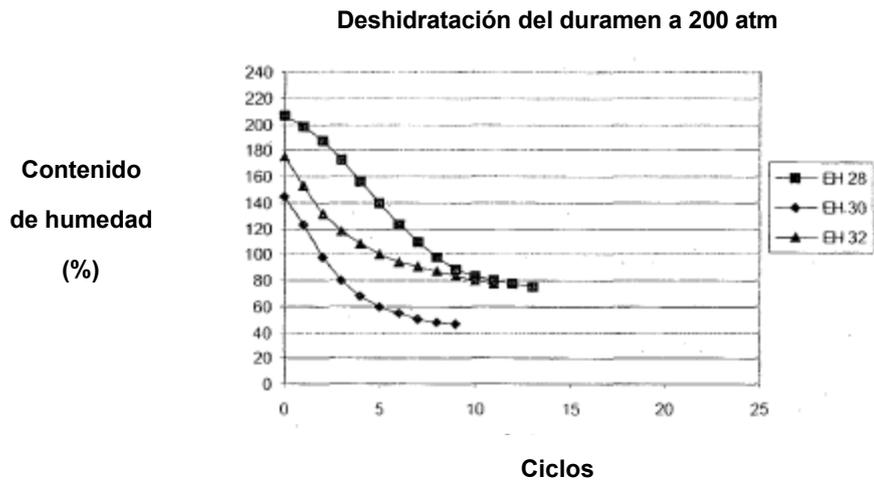
**FIGURA 14**



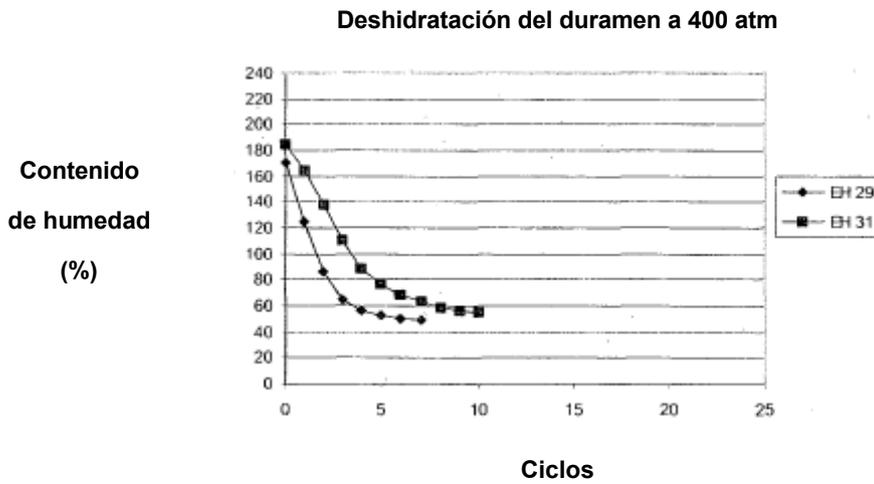
**FIGURA 15**



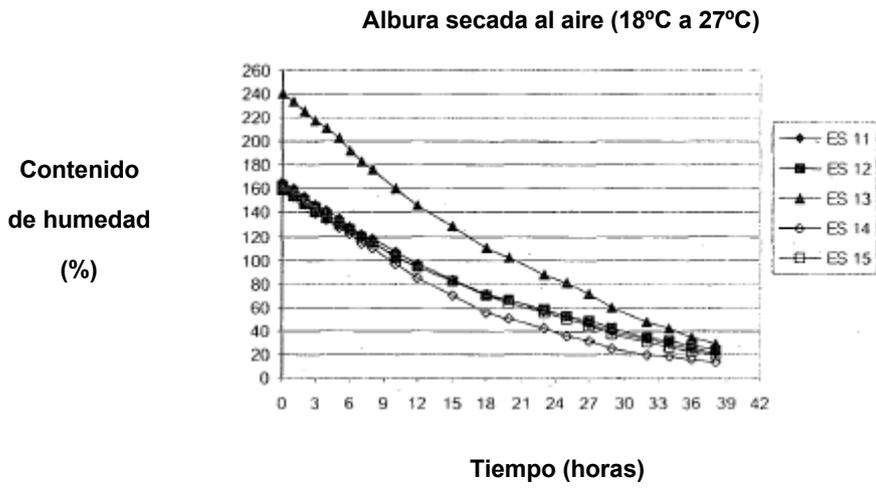
**FIGURA 16**



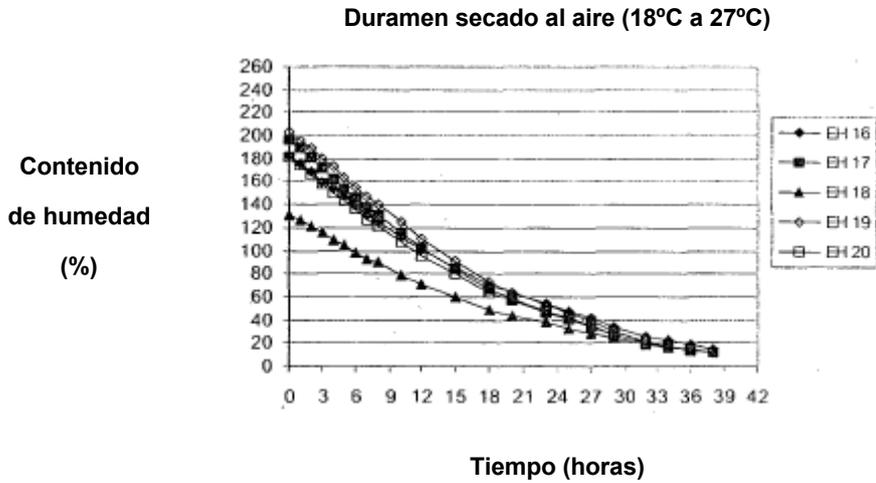
**FIGURA 17**



**FIGURA 18**



**FIGURA 19**



**FIGURA 20**

Absorción pasiva de la solución acuosa de ácido bórico

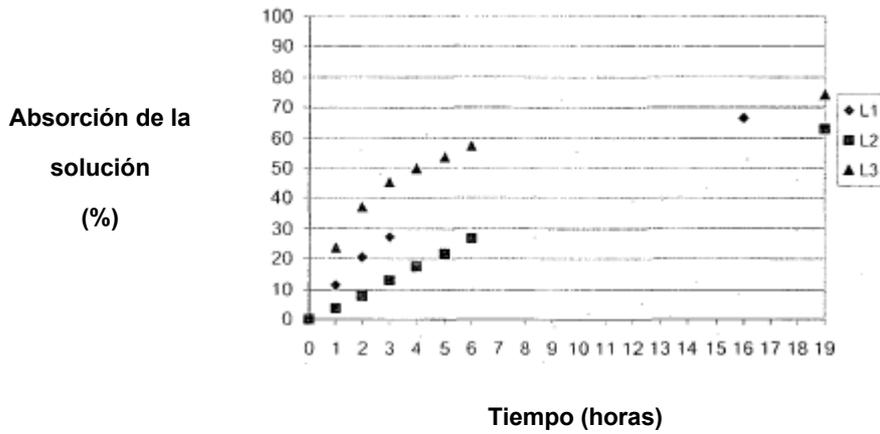


FIGURA 21

Tratamiento con CO<sub>2</sub> supercrítico para eliminar la solución acuosa de ácido bórico

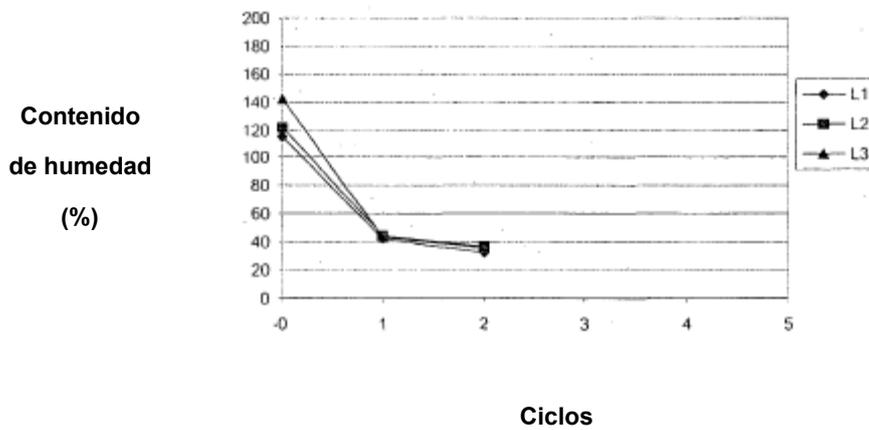
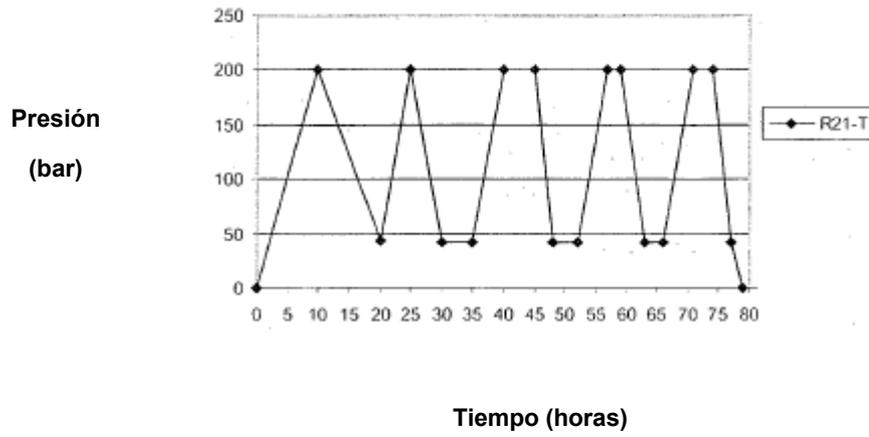


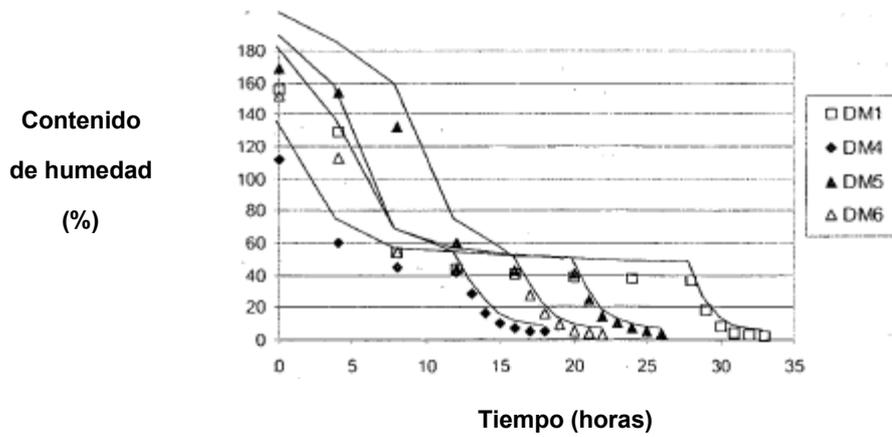
FIGURA 22

Ciclos de presurización entre CO<sub>2</sub> supercrítico  
y CO<sub>2</sub> gaseoso a 45°C



**FIGURA 23**

Madera deshidratada con CO<sub>2</sub> supercrítico  
secada en horno de microondas



**FIGURA 24**



FIGURA 25a



FIGURA 25b



FIGURA 25c

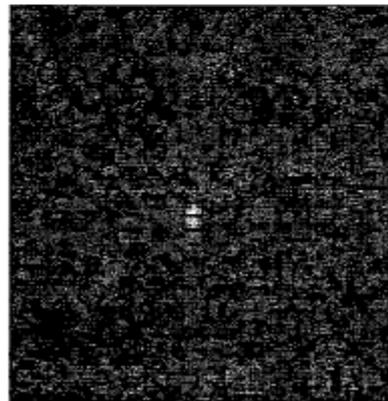


FIGURA 25d

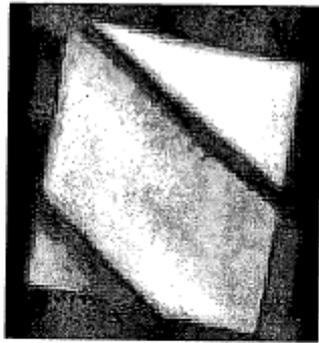


FIGURA 26a



FIGURA 26b



FIGURA 26c

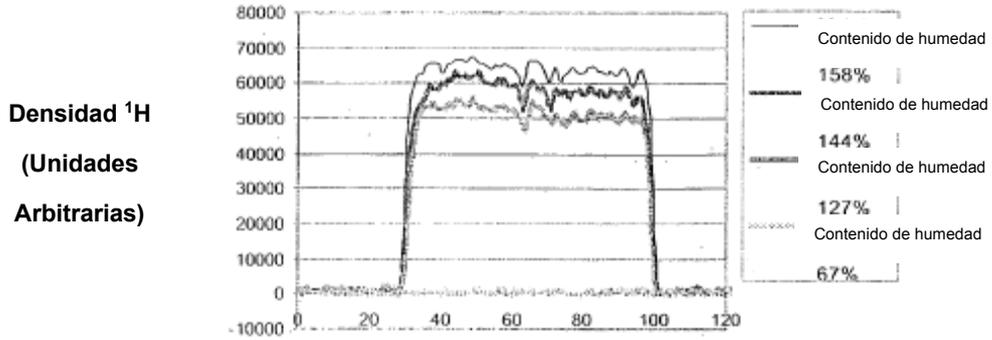


FIGURA 26d



FIGURA 26e

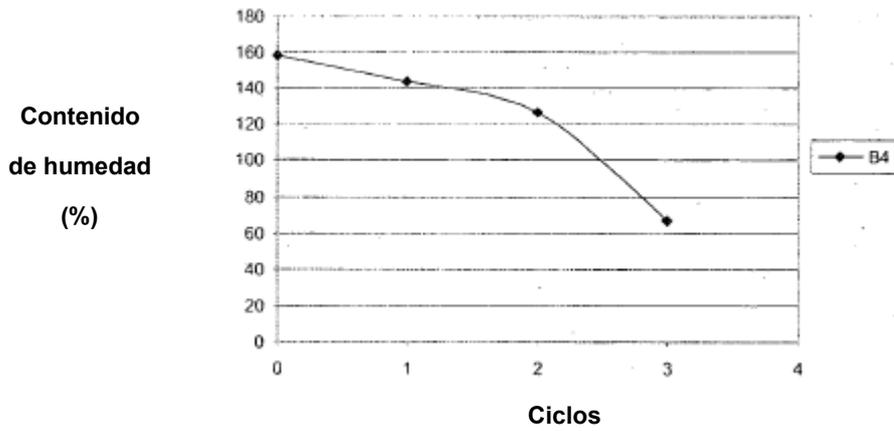
Densidad de protones y contenido de humedad de una albura deshidratada por CO<sub>2</sub> supercrítico



Sección transversal  
(Unidades Arbitrarias)

**FIGURA 27**

Deshidratación del duramen por CO<sub>2</sub> supercrítico



**FIGURA 28**