

## Tratamiento de la madera contra agentes bióticos Los clásicos y la nueva generación

Los productos más empleados para tratar la madera contra agentes xilófagos vivos, insectos y hongos, han sido la creosota, el pentaborofenol y las soluciones en agua de sistemas cobre-cromo y los factores clave que afectan a la fijación son el contenido de humedad, la temperatura, la concentración y el tiempo.

El sistema más antiguo ha sido la creosota, que es mezcla de distintas fracciones de destilación al carbón de hulla, se empleó para el tratamiento de la madera de los barcos de la marina inglesa en 1838 y el procedimiento empleado fue el desarrollado por Bethell de célula llena. Posteriormente el procedimiento pasó a los EE.UU para el tratamiento de las traviesas de ferrocarril. Con posterioridad se desarrollaron procesos de tratamiento de célula vacía con preservadores disueltos en solubles orgánicos (a principios de siglo por Rueping y Lowry) y más tarde, en 1928, se iniciaron tratamientos con productos inorgánicos a base al principio de cobre y cromo a los que más tarde se añadió arsénico.

Con el tiempo ha habido modificaciones en los sistemas inorgánicos, como la sustitución de parte del arsénico por zinc, por ejemplo en el ACZA (sales amoniacales de cobre, zinc y arsénico), o en el que se substituyó totalmente el arsénico por boro, como en el CCB (bocato de coromo-cobre). Durante la segunda guerra mundial y hasta los años 80 se extendió mucho el empleo del naftenato de cobre.

Como muestra de la importancia que en la actualidad

tiene el tratamiento de la madera, baste decir que sólo en los EE.UU se tratan unos 17 millones de m<sup>3</sup> de madera. El 78% con productos hidrosolubles, el 15% con creosotas, el 6% con productos solubles en solventes orgánicos y un 1% con retardadores del fuego. El 65% de la madera tratada es madera aserrada, el 11% son postes y otro 11% traviesas para el ferrocarril.

Además de las modificaciones de formulación de los productos, han tenido lugar cambios en los procesos de pretratamientos, frecuentemente dirigidos hacia mejorar la tratabilidad de las maderas difíciles. Por ejemplo para el tratamiento de la picea en Canadá se emplearon agujas incisorias, también en Alemania se han conseguido excelentes tratamientos mediante estos métodos de incisión. La mejor penetración se consiguió cuando se perforaba el material verde, antes de su secado y tratamiento, incluso se llegó a estudiar el empleo del laser para realizar las incisiones sobre madera ya mecanizada antes de proceder a su tratamiento.

Por lo general se ha empleado el proceso de célula llena para el tratamiento de la madera seca con productos preservadores solubles

en agua. En algunos casos ha habido modificaciones en el proceso de célula llena con arsenatos de cromo y cobre (CCA), en orden a disminuir la concentración de la solución y por tanto reducir el posterior escurrido de las sustancias preservadoras y consecuentemente el tiempo del tratamiento. En este proceso la madera sale del cilindro con una humedad baja lo que reduce el tratamiento posterior debido al poco goteo del producto residual y por tanto se elimina una fase de contaminación medioambiental.

Cuando se pretenden retenciones bajas, entre 140 y 200 Kg/m<sup>3</sup>, resulta más apropiado el proceso de célula vacía, cuando se precisan retenciones superiores a los 400 Kg/m<sup>3</sup> el proceso debe ser de célula llena, también es el empleado con las creosotas y los productos solubles en solventes orgánicos. Para mejorar los tratamientos con productos en solventes orgánicos empleado el proceso de célula vacía se han aplicado presiones iniciales mínimas y ciclos de doble vacío al final con impulsos de vapor. La Universidad del Estado de Misisipi ha introducido modificaciones del ciclo que han hecho posible emplear procesos de

célula vacía con productos preservadores CCA.

Para tratar picea y abeto, en Alemania y Suiza se ha empleado un método de presión oscilante que fue desarrollado en 1946 en Suecia, el método consiste en alternar ciclos de vacío y presión después de un periodo de presión inicial. El mismo método se mejoró acondicionando con vapor, en Nueva Zelanda para tratar pino radiata. Este proceso Lowry modificado, ha sido empleado para tratar pino con CCA. Por lo general la madera es vaporizada y enfriada antes del tratamiento y tiene la ventaja de comenzar con poco gasto de energía ya que no se seca la madera previamente. Para el acondicionamiento del pino radiata con vapor es aconsejable emplear 15 ciclos cuando la madera tiene una humedad del orden del 60%. El inconveniente mayor de este proceso es la formación de sedimentos cuando las soluciones de trabajo están contaminadas con ácidos y azúcares de la madera. La formación de sedimentos no es problema si la solución se rota rápidamente y puede ser minimizada si al final del turno de trabajo una carga se trata a célula llena.

Para el tratamiento de maderas difíciles, como la picea, se han empleado presiones mucho mayores, del orden de 5 veces. Este sistema se ha empleado también en Australia por el CSIRO para tratar madera de eucalipto con sistemas de productos solubles en solventes orgánicos, también en Tasmania se han empleado altas presiones con productos CCA.

Se han empleado chorros a alta presión para el tratamiento de composites con retardadores del fuego y para coníferas difíciles con ACA (arsenatos amoniacales de cobre). Incluso ha habido tratamientos acústicos, como los empleados en la Universidad del Estado de Oregón.

En el año 1968 se sugirió que el tratamiento con vapor o en fase gaseosa podía mitigar los problemas que surgen cuando se tratan con líquidos debido a la permeabilidad de las punteaduras y las fuerzas de tensión superficial en las interfaces líquido-aire y líquido-madera. Los tratamientos en fase gaseosa se han empleado

por fumigación, pero los esfuerzos encaminados a modificar la madera empleando gases reactivos han dado unos éxitos muy limitados.

Una investigación conjunta entre el Imperial College de Londres y el Forest Research Institute de Nueva Zelanda ha llevado a tratamientos con boro en fase de vapor aplicados como tratamiento primario para madera y productos de madera. En ellos el producto, trimetilborato, se calienta e introduce en un cilindro que contiene la madera, la difusión es rápida y la penetración completa. La principal ventaja de este procedimiento es precisamente su rapidez y limpieza ya que permite secar, tratar y acondicionar la madera en un sólo cilindro.

Otro paso que modifica el tratamiento con fluidos es el empleo de fluidos en estado supercrítico como solventes de arrastre. Este sistema es especialmente útil para maderas difíciles al eliminar los problemas de interfases. En la actualidad hay varios centros investigando el proceso, como en la Universidad del Estado de Oregón y el CTBA francés.

Hay métodos basados en el tratamiento de la madera que producen modificaciones de sus propiedades químicas, así por acetilación se trata el chopo, haya y pino, consiguiendo efectos preventivos contra organismos que manchan la madera. Por medio de isocianatos se puede modificar, por reacción, los constituyentes de la madera, formando barreras que reducen la sorción y la hacen menos susceptible a los ataques. Este sistema, basado en la modificación de la madera, puede ser una vía importante de desarrollo de protectores ya que no produce el impacto ambiental que los otros sistemas convencionales traen como consecuencia.

Además de estos métodos físico-químicos, existen los biológicos en los que se emplean microorganismos antagonistas de los que producen el deterioro. Los resultados de los estudios sobre el desarrollo de los ataques por organismos xilófagos muestran que éstos desaparecen en muy corto tiempo en el área tratada biológicamente con estos bioprotectores.

### Sistemas en base a preservadores solubles en agua

Los preservadores solubles a agua que se están empleando hoy son los ácidos de cobre y cromo, ACA, ACZA, CCA, cloruros de cromo y zinc, compuestos alkylamonio (AAC) también llamados componentes de amonio cuaternario y boro inorgánico. Las investigaciones más recientes con los sistemas solubles al agua existentes se dirigen hacia los efectos, sobre las propiedades mecánicas del tratamiento y posterior resecado. Las cuestiones medioambientales han generado un gran interés en la fijación de los componentes tanto para cumplir con las regulaciones medioambientales como para eliminar el goteado después del tratamiento y acelerar la fijación.

Para la rápida fijación con productos que contienen cromo y arcénico se emplean cuatro métodos: Calentando con aire caliente, con agua caliente, con vapor, o calentando con aceite. Cada método tiene ventajas e inconvenientes. Los factores clave que afectan a la fijación son: el contenido de humedad, la temperatura, la concentración y el tiempo. Por lo general la humedad es esencial para una adecuada y rápida fijación ya que las

reacciones de fijación son esencialmente iónicas. Un fracaso en mantener la humedad medioambiental pueden llevar a un excesivo lavado de componentes. Hay acuerdo entre los investigadores de que la fijación rápida en la que la pérdida de humedad es pequeña tiene poca o ninguna importancia para las propiedades de la madera tratada, tampoco sobre el lavado ni en el campo del rendimiento ha impactado negativamente. Sin embargo hay consenso en que la fijación con vapor hace a las frondosas más susceptibles a la pudrición blanda.

En Europa los productos preservadores solubles en agua que se han empleado principalmente desde hace dos décadas han sido las CCA/CCB. Estos sistemas han dado excelentes resultados y son la base de nuevos sistemas de preservación. Así en el Reino Unido se han extendido los óxidos de CCA y en Dinamarca y Suecia los fosfatos de cromo-cobre (CCP) han reemplazado a los CCA. Posteriormente los CCP han sido sustituidos por sales cuaternarias de cobre (ACQ) o incluso por la vuelta a los CCA en algunos casos. La Unión Europea ha aprobado recientemente los usos de las sustancias CCA/CCB en un gran número de aplicaciones y esta situación parece que persistirá durante algunos años.

### Sistemas a base de boro

En Australia y Europa se han empleado desde hace 30 años sistemas a base de boro, recientemente la asociación americana de preservadores de madera (AWPA) ha publicado las normas de los usos en contacto con el suelo de estos preservadores. El principal producto en los EE. UU es disodiuooctoborato tetrahidrato ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) que es soluble en agua, incoloro y difunde bien en la madera en verde o puede emplearse por presión en la madera seca. La AWPA especifica que la retención debe ser 2,7 kg/m<sup>3</sup> de  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Los boratos se han registrado como sustancias preservadoras de madera en la Agencia de Protección de Medioambiente.

Las aplicaciones más extendidas de los sistemas a base de boro son para tratamientos de remedio. Se han usado tratamientos con barras de boratos fundidos, soluciones glicol conteniendo boratos y vendajes para postes. En la fabricación de tableros se han incorporado boratos de zinc para la protección contra la biodegradación. Los boratos tienen unas buenas características favorables al medioambiente, pero su facilidad al lavado reduce su posibilidad de empleo. Se han

## 24 Noticias

### Protección

realizado diversas acciones para reducir este problema como el empleo de repelentes al agua y sistemas con polímeros. La Universidad del Estado de Misisipi para postes de pino southern da un tratamiento de difusión con boratos, seguido de otra difusión en solventes orgánicos de naftenato de cobre que da unos buenos resultados de resistencia durante 5 años en piezas en contacto con el suelo.

Los AAC se han empleado con fines sanitarios para la desinfección y como bactericidas. Los AAC son solubles tanto en agua como en solventes orgánicos y reaccionan con la madera por un intercambio iónico que reduce su facilidad de lavado. El tratamiento se muestra eficaz contra los daños producidos por hongos e insectos con retenciones entre 4,8 a 6,4 kg/m<sup>3</sup>.

#### Sistemas en base cobre

Se han normalizado e introducido tanto en Europa como en América del Norte una serie de sistemas basados en cobre sin cromo y arsénico. Estos incluyen el ACQ, nitratos de cobre, el dimetilditiocarbomato, y el azole de cobre. Estos sistemas llevan cobre como principio fungicida, complementándose con varias moléculas orgánicas.

Los sistemas solubles en solventes orgánicos que más interés pueden tener son los isotiazolones, clorotaloniles, tiazoles, carbomatos y triazoles que llevan naftenato de cobre y óxidos de cobre. El impacto medioambiental de estos nuevos biocidas es menor que los sistemas convencionales, aunque presentan ciertas limitaciones. En éstos tan importante como el biocida es el sistema de arrastre, así no presentan buenas características los naftenatos de cobre con solventes orgánicos ligeros. El mismo preservador cuando se emplean solventes más pesados da unos resultados excelentes.

Los sistemas organometálicos como el naftenato de cobre (CuN) y naftenato de zinc han dado buenos resultados aunque los ZnN en solventes orgánicos ligeros o solubles en agua han tenido peores resultados en contacto con el suelo, aunque en solventes orgánicos pesados el resultado ha

sido similar a los CuN. El cobre 8-quinolinolato se usa en aplicaciones no en contacto con el suelo y tiene la ventaja de estar aprobados para su empleo en productos que van a estar en contacto con los alimentos.

Los sistemas orgánicos, investigados por el Instituto de Investigaciones de Nueva Zelanda presentan características de protección contra hongos similar al pentaclorofenol. El clorotalonil (CTL) en solventes orgánicos pesados puede emplearse para tratar madera en contacto con el suelo con retenciones de 8kg/m<sup>3</sup>. El CTL se ha empleado en la agricultura como fungicida.

En estos últimos años se han empleado los tiazoles, carbomatos y triazoles reemplazando al pentaclorofenol para el control de los hongos cromógenos. El tiazol más importante el 2-cianometilto benzotiazol (TCMTB) se ha empleado sólo o en combinación, a partes iguales, con el biotiocianato como fungicida, aunque para los tratamientos de madera en contacto con el suelo es mediocre. También se ha extendido el uso del 3-iodo-propilnil-butil carbomato (IPBC) como fungicida, pero tampoco da buenos resultados para madera en contacto con el suelo. Se emplea frecuentemente en pinturas para el control del moho.

En Europa en los años 60 se emplearon con gran profusión

sistemas de preservadores en solventes orgánicos ligeros en tratamientos vacío o vacío-presión, sin embargo en los

EE.UU. el consumo de estos productos ha sido mucho menor comparativamente por ejemplo que en el Reino Unido que llegaron a estar en funcionamiento 420 instalaciones. Se empleaba sobre todo para tratar piezas estructurales de madera, hoy día debido a los problemas del control de los VOC (productos orgánicos volátiles) se deriva más hacia el tratamiento en medio acuoso.

Los sistemas de emulsión se presentan prometedores, la llegada de las microemulsiones pueden permitir de otro modo diferente combinarse biocidas en formulaciones que requieren menos preservadores. A la vez estos sistemas eliminan la necesidad de excesivos consumos de productos de arrastre a base de derivados del petróleo.

También se está experimentando la incorporación de determinados aditivos como productos repelentes del agua, estos aditivos generalmente se incorporan en sistemas de emulsión. Ya hay varios productos que se comercializan con el CCA, de esa forma se reducen los lavados. También se han incorporado polietilenglicol en el tratamiento de postes con CCA. Es normal la adición de fungicidas

a formulaciones CCA y componentes de boro al CCA.

Como tratamientos curativos se presentan cuatro diferentes formas: pastas y vendas, fumigaciones, tratamientos internos con líquidos o tratamientos con barras sólidas. El tratamiento con pastas y vendas debe de permitir penetrar los ingredientes activos y éstos deben de mantener su actividad un cierto periodo de tiempo. Tradicionalmente se utilizan sistemas a base de penta o creosotas grasas, fluoridos y dicromatos. El CuN soluble en agua con boratos también se ha empleado para tratamientos curativos con vendas en postes.

En tratamientos a base de fumigación se han empleado en especial el tricloronitrometano, metilditiocarbomato de sodio, y metil-lisotiocianato, sobre todo para los hongos.

Los tratamientos con líquidos han utilizado fluoridos, boratos, pentaclorofenol, dicromatos, naftenatos de cobre y/o arsénico, sobre todo para el control de insectos y hongos. Las barras sólidas utilizan como ingredientes básicos boratos y fluoridos. Esta técnica exige la presencia de agua para ir solubilizando los ingredientes. Se han empleado en traviesas, vigas de madera laminada, postes y objetos de arte.