

Preservantes alternativos para madera obtenidos en un proceso de reciclado

Alternative wood preservative obtained from a recycling process

Claudia Ibáñez*, Mario Rabinovich*, Nami Kartal**, Carlos Mantero*** y María Cerdeiras****

Recibido: 15-01-08 / Aceptado: 15-05-08

Resumen

Se ha desarrollado un proceso de reciclado que recupera los componentes principales de pilas domésticas desechadas. Se obtiene una solución de sales de zinc (32 g.l⁻¹) y manganeso (15 g.l⁻¹), libre de metales pesados, se estudia la aplicación de la solución como preservante para madera. El potencial fungicida de la solución se probó previamente a través de pruebas de *screening* en placa y en probetas de madera, frente a hongos de podredumbre blanca y marrón. Al introducir variantes al proceso de reciclado, se estudia a nivel de laboratorio su efecto sobre las propiedades fungicidas e insecticidas de la solución y se analiza su lixiviación. Se trabajó con probetas de *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis* (albura) impregnadas a 4 retenciones de solución. El efecto fungicida se verificó frente a *Trametes versicolor* y *Fomitopsis palustris*. El potencial insecticida se evaluó ante *Coptotermes formosanus*. Se concluye que el cambio en el proceso no es adecuado; si bien el potencial insecticida se mantiene, las pérdidas de masa en los ensayos con hongos son superiores a las esperadas. Debe además buscarse una forma de fijación del producto que se lixivía dejando la madera con baja protección.

Palabras clave: metales; zinc; manganeso; preservantes de madera; termitas; pudrición blanca; pudrición marrón.

* Unidad Académica de Gestión Tecnológica, Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay.

** Department of Forest Biology & Wood Protection Technology, Forestry Faculty, Istanbul University, Turkey.

*** Departamento Forestal, Facultad de Agronomía, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

**** Cátedra de Microbiología, Facultad de Química, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay, e-mail: cmibanes@fq.edu.uy

Abstract

A recycling process which recovers the main components of rejected zinc-carbon and alkaline domestic batteries has been developed. The product of recycling is a solution of zinc (32 g.l^{-1}) and manganese (15 g.l^{-1}) salts, free of heavy metals, the use of this solution as wood preservative is being studied. The fungicide potential of the solution is known from previous screening plate tests and tests using wood blocks, in the presence of white and brown rot fungi. Changes were introduced in the recycling process and their effects on fungicide and insecticide properties of the solution are studied in the laboratory, leaching of wood preservative is also analyzed. The evaluation of the solution at four different retention levels was carried out on *Pinus taeda* and *Eucalyptus grandis* (sapwood) specimens. Fungicide effect was tested with *Fomitopsis palustris* and *Trametes versicolor*. The insecticide potential was tested with *Coptotermes formosanus*. It is concluded that the changes introduced in the recycling process are not adequate, the solution kept its insecticide properties, but mass losses in fungal tests were higher than expected. In addition, some kind of fixation of the preservative is needed, because leaching leaves wood with low protection.

Key words: metals; zinc; manganese; wood preservatives; termites; brown rot; white rot.

Introducción

El desarrollo de la silvicultura de plantaciones en Uruguay, favorecido por la política forestal nacional, en especial a partir de la promulgación de la ley 15939 en 1987, ha entrado en su etapa de cosecha, tendrá su máximo entre 2007 y 2010. La madera obtenida, tendrá diversos usos finales y el país debe seguir preparándose y generando conocimiento para su mejor utilización tanto en el mercado interno como para la exportación.

Entre los usos posibles de la madera, la producción de maderas preservadas para la construcción, conducción de líneas aéreas, postes de viña, postes para cercas y construcción de invernáculos para horticultura y floricultura, se está desarrollando basada principalmente en la utilización de CCA. Esta forma de preservación está empezando a ser cuestionada ambientalmente y sus costos son demasiado elevados para su utilización en algunas actividades productivas agrarias. Los productores agrarios reclaman la po-

sibilidad de tratar su propia madera dentro de los predios, con productos ambientalmente amigables y a costos que les permitan mejorar la rentabilidad de sus actividades.

En 1996, la Facultad de Química y la Intendencia Municipal de Montevideo comenzaron a estudiar la disposición final de las pilas domésticas usadas que se desechan en la ciudad y las formas de reciclar sus componentes para reutilizarlos (Rabinovich e Ibáñez, 2004). Las pilas comunes y alcalinas contienen principalmente, Zn, Mn y, en cantidades considerablemente menores, otros metales pesados como Pb, Cd y Hg. Todos estos elementos son contaminantes cuando pasan al lixiviado de rellenos sanitarios. Con el proceso desarrollado, se separan los otros metales pesados, quedando como producto principal una solución de sales de Zn y Mn de pH2. En dicha solución, los metales están como sulfatos, en las siguientes concentraciones Zn 32 g l-1, Mn 15 g l-1, Cd 0,5 mg l-1, Pb 0,63 mg l-1, Hg 0,7 mg l-1, Cu 34 mg l-1, Ni 38 mg l-1 y Cr 2,0 mg l-1.

Los métodos de reciclado son universalmente aceptados por aumentar la sustentabilidad, calidad ambiental y rentabilidad de algunas actividades humanas. El éxito económico y ambiental de un reciclado es encontrar usos para los productos obtenidos, se estudia la aplicación de dicha solución como conservador alternativo para madera entre otros usos posibles.

Las sales metálicas solas o combinadas han sido y son ampliamente utilizadas en conservadores para madera comerciales. En particular, el zinc fue usado a nivel industrial a comienzos del siglo anterior y hoy forma parte de varios productos para madera por su acción fungicida (Hunt et Garrat, 1967; Hartford 1973). Es sabido que, como todos los metales, tanto el zinc como el manganeso influyen en la fisiología fúngica ya sea inhibiendo el crecimiento del hongo (Gabriel *et al.* 1996; Falih 1997; Yonni *et al.* 2002) o por represión de la secreción de enzimas producidas durante el metabolismo primario y secundario (Baldrian *et al.* 1996; Hatvani *et al.*, 2003).

Para determinar el potencial fungicida de la solución obtenida en el proceso de reciclado, se ensayó frente a hongos causantes de podredumbre blanca y marrón de la madera, analizando el efecto sobre el crecimiento en agar malta en ensayos de *screening*, y en probetas de madera de acuerdo con la norma EN113 (Ibáñez *et al.* 2005). También se evaluó su efecto inhi-

itorio sobre la actividad ligninolítica, a partir de la degradación en placa de colorantes poliméricos de estructuras químicas análogas a la lignina, presentes en el medio. Todos los ensayos en placa se realizaron tanto con mezclas de los sulfatos puros de los metales (datos sin publicar) como con la solución y los resultados obtenidos mostraron en todos los casos el potencial de la solución como fungicida.

El proceso de reciclado desarrollado para la obtención de la solución (Figura 1) está aún en estudio, con el objetivo de maximizar su rendimiento, reduciendo los costos de instalación y operativos, pero obteniendo al mismo

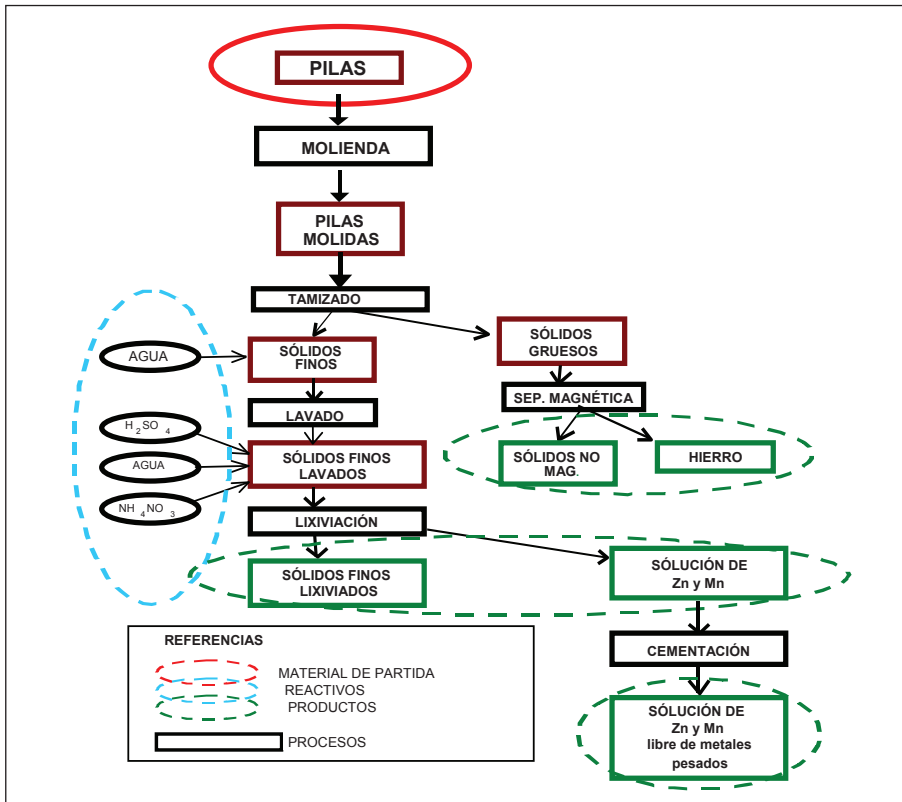


Figura 1. Esquema del proceso de producción de solución de sulfatos de zinc y manganeso a partir de pilas domésticas.

tiempo un producto que mantenga sus propiedades al aplicarse como conservador para madera. El proceso presenta al final una etapa de separación sólido-líquido, a realizar en un filtro prensa. Esta etapa del proceso resulta muy onerosa y se intentó sustituirla por una decantación en etapas, similar a la utilizada en el proceso industrial de obtención de $AlSO_4$; a pesar de que la suspensión a separar presenta sólidos de diferente densidad con una fracción de los mismos de difícil separación por ser muy liviana.

En este trabajo, se evalúan las propiedades antifúngicas e insecticidas de la solución obtenida por el proceso modificado. Teniendo en cuenta que el producto es hidrosoluble, se analiza también su lixiviación.

Materiales y métodos

Selección, acondicionamiento e impregnación de las probetas

Las dimensiones de las probetas eran $(50 \pm 0,5)$ mm x $(25 \pm 0,5)$ mm x $(15 \pm 0,5)$ mm, libres de nudos, de concentraciones de resina visibles y sin evidencia de ataque por mohos, hongos cromógenos o de pudrición. Las especies de madera usadas fueron *Pinus taeda* L. y *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden (albura), para los controles se usó albura de sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don). Se secaron en horno a (103 ± 2) °C por 18 horas y se seleccionaron para impregnar aquellas probetas cuya densidad no se apartara más del 15 % del valor de densidad media, de acuerdo con la norma EN113:1996. La impregnación se realizó por el método Bethell modificado: ½ hora de vacío inicial a -0,6 bar; 1 hora de presión a 12 bar y ½ hora de vacío final a -0,6 bar, en un cilindro de laboratorio de 1m de largo y 20cm de diámetro. Se impregnaron tres series a concentraciones diferentes: 0,5; 1 y 3 % en zinc, considerando la máxima concentración de solución lograda en el proceso de reciclado de pilas y la concentración de cobre en funguicidas comerciales. Finalmente, las probetas fueron acondicionadas a 20° C y 65% de HR por 2 semanas. Esta etapa del ensayo se realizó en laboratorios de la Universidad de la República en Uruguay, luego las probetas fueron enviadas a la Universidad de Kyoto, Japón donde se continuaron los ensayos (Kartal, 2006).

Proceso de deslavado (envejecimiento acelerado)

Se realizó de acuerdo con la norma Japanese Industrial Standard K 1571 (JIS 2004). Las probetas tratadas fueron inmersas en 10 volúmenes de agua destilada por volumen de madera, agitada con agitador magnético (400–450 rpm) a 26 ± 2 °C por 8 h, y luego secadas a 60 ± 2 °C por 16 h. Este ciclo se repitió 10 veces y luego de cada ciclo el lixiviado fue reemplazado por agua destilada nueva en la misma relación antes mencionada.

Ensayo de resistencia a hongos

Las cepas utilizadas para el ensayo fueron, en el caso de podredumbre marrón, *Fomitopsis palustris* (Berk. et Curt.) Gilbn. & Ryv. (FFPRI 0507), y *Trametes versicolor* (L.: Fr) Pilat. (FFPRI 1030) para podredumbre blanca, de acuerdo con la norma JIS K 1571 (JIS 2004). 100 ml de medio líquido conteniendo 4% de glucosa, 0,3% de peptona y 1,5% de extractos de malta fueron inoculados con cultivo stock de *T. versicolor* o *F. palustris*. El medio líquido inoculado fue incubado en un shaker (120 rpm) a 26 °C por 10 días. 250 g de arena fueron permeados con 80-85 ml de solución nutriente conteniendo 4% de glucosa, 0,3% de peptona y 1,5 % de extracto de malta para *T. versicolor* y la mitad de cada componente para *F. palustris*.

Los frascos fueron inoculados con 3-4 ml del medio de cultivo líquido de los hongos preparado previamente. Luego de medir el peso seco de las probetas fueron esterilizadas con óxido de etileno gaseoso. Cuando el micelio cubre completamente el medio, dos probetas son colocadas en la superficie del micelio, con o sin espaciador plástico para *F. palustris* y *T. versicolor* respectivamente.

Los frascos se incubaron a 26 ± 2 °C y 70%-80% de humedad relativa por 12 semanas. Se ensayaron seis réplicas para cada hongo y cada tratamiento. El ataque fúngico fue evaluado a través de la pérdida de masa media (%) calculada respecto al peso seco antes y después de la exposición a los hongos.

Ensayo de resistencia a termitas

Se realizó con la termita subterránea *Coptotermes formosanus* Shiraki de acuerdo con la norma JWPS-TW-P1 (JWPA 2001). Se utilizaron frascos cilíndricos de (80 mm de diámetro, 60 mm de altura), en cuyo fondo se colocaron las probetas en el centro junto a 150 termitas trabajadoras y 15 soldados de la colonia de termitas del RISH de la Universidad de Kyoto. Se realizaron tres réplicas por tratamiento contra termitas. Los frascos armados se colocaron sobre algodón húmedo para suministrar agua a las probetas y se mantuvieron a 28 °C y 85% de humedad relativa en la oscuridad por 3 semanas. La pérdida de masa debida al ataque de termitas se calculó como la diferencia de peso seco inicial y final (60 °C por tres días) luego de retirar los restos de madera atacada.

Resultados y discusión

La tabla 1 presenta el consumo de madera (pérdidas de masa promedio con desviaciones estándar) de las probetas lixiviadas y las no lixiviadas, causadas por *Coptotermes formosanus* (Figuras 2 y 3) y la mortandad de las mismas ocasionada por las soluciones ensayadas. Se observa que la mortandad fue de 100% para las tres retenciones ensayadas en el caso del eucalipto, con bajas pérdidas de masa, previo al lixiviado. De acuerdo con estos valores, la retención intermedia (5,88 kg/m³) podría ser considerada el límite tóxico en estas condiciones, ya que el aumento en la retención no aporta significativamente a la eficiencia del tratamiento. Después de la lixiviación la mortandad es comparable con el testigo sin tratar, o sea que la pérdida de la solución deja la madera casi en las mismas condiciones que antes del tratamiento. En el caso del pino sin lixiviar, las pérdidas de masa disminuyen al aumentar la retención de la solución y la mortandad tiene una tendencia a aumentar con la retención (a pesar del dato de la concentración intermedia). Solo se alcanza el 100% con la retención mayor. Lo mismo sucede luego de la lixiviación donde todas las probetas tratadas se comportan mejor que el testigo. Tanto para pino como eucalipto la variabilidad en la pérdida de masa disminuye con la lixiviación. Este es el primer ensayo de eficiencia de la solución frente

Tabla 1. Pérdidas medias de masa y mortandad de termitas en las probetas expuestas al ensayo de resistencia a termitas luego de tres semanas (DE = desvío estándar).

Probetas	Retenciones (kg m ⁻³)		Pérdidas de masa [%]				Mortandad (%)	
			No lixiviadas		Lixiviadas		No lixiviadas	Lixiviadas
	Media	DE	Media	DE	Media	DE		
Albura de Sugi	-	-	33,18	17,14	-	-	0	-
Eucalipto no tratado	-	-	3,83	2,61	-	-	20	-
Eucalipto	3,03	0,16	1,58	3,55	2,29	2,92	100	35
Eucalipto	5,88	0,45	1,34	3,58	2,59	2,57	100	25
Eucalipto	15,12	1,88	2,85	2,88	3,67	1,73	100	40
Pino no tratado	-	-	10,54	2,03	-	-	5	-
Pino	3,26	0,72	3,01	2,71	6,16	0,82	85	15
Pino	7,17	1,48	2,01	3,24	5,59	1,15	75	20
Pino			2,09	3,26	3,66	1,76	100	100

a termitas. Su resultado es alentador si bien debe atenderse el efecto de la lixiviación de la solución.

La tabla 2 muestra las pérdidas de masa promedio junto a las desviaciones estándares de las probetas de ambas especies de madera en presencia de los hongos de pudrición blanca y marrón, tanto para las muestras sometidas a lixiviación como para aquellas no lixiviadas. Se puede observar, en forma general, que la solución presenta más efectividad frente a la podredumbre blanca que frente a la podredumbre marrón. Sin embargo, el aumento de las pérdidas de peso con la retención en todos los casos, evidencia la presencia de un componente en la solución que podría ser utilizado por los hongos como fuente de alimento. A pesar de esto, los resultados obtenidos varían con el complejo considerado madera-hongo-retención ensayada. Al lixiviar las probetas, la solución aumenta su efectividad frente a la podredumbre blanca en ambas especies de madera (menores pérdidas de masa); el componente de la solución que estimula el desarrollo de *T. versicolor* es retirado de las probetas junto a las sales de Zn. Este componente no sería el mismo que estimula el crecimiento de *F. palustris*, ya que se observa lo contrario al lixiviar las probetas, se produce un gran aumento de pérdidas de masa.

Nuestros estudios previos (Ibáñez *et al.*, 2005) realizados con la solución original son comparables sólo para podredumbre blanca sin lixiviar en

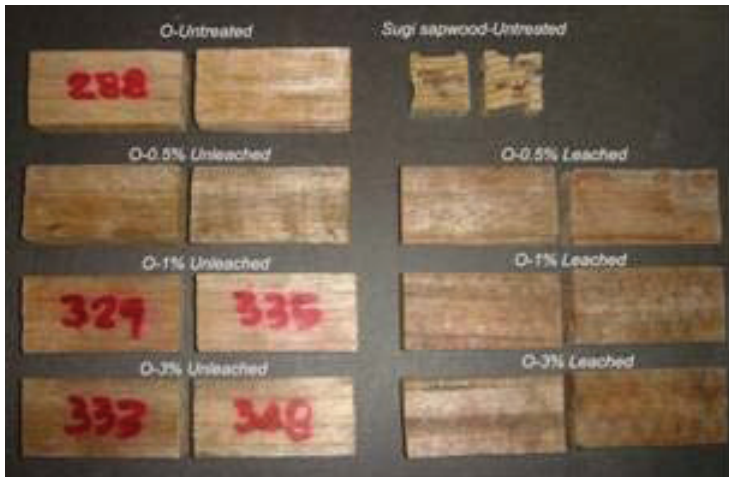


Figura 2. Estado de probetas de eucalipto del ensayo de resistencia a termitas luego de tres semanas (o: eucalipto).



Figura 3. Estado de probetas de pino del ensayo de resistencia a termitas luego de tres semanas (p: pino).

Tabla 2. Pérdidas medias de masa en probetas expuestas al ensayo de resistencia a hongos luego de 12 semanas (DE = desvío estándar).

Probetas	Retenciones (kg m ⁻³)		Pérdidas de masa [%]							
			<i>F. palustris</i>				<i>T. versicolor</i>			
			No lixiviadas		Lixiviadas		No lixiviadas		Lixiviadas	
	Media	DE	Media	DE	Media	DE	Media	DE	Media	DE
Albura de Sugi	-	-	40,12	2,11	-	-	27,32	3,22	-	-
Eucalipto no tratado	-	-	23,57	2,89	-	-	23,65	1,4	-	-
Eucalipto	3,03	0,16	3,69	1,26	19,65	3,45	2,17	0,27	0,96	0,37
Eucalipto	5,88	0,45	4,68	0,56	26,85	5,04	4,05	0,33	11,37	0,34
Eucalipto	15,12	1,88	10,03	4,01	16,52	3,59	8,45	0,65	1,44	0,37
Pino no tratado	-	-	23,3	10,25	-	-	10,3	3,02	-	-
Pino	3,26	0,72	7,99	1,26	23,5	2,78	3,77	0,45	0,51	0,13
Pino	7,17	1,48	8,03	1,47	31,14	6,56	7,48	1,19	1,33	0,32
Pino			11,08	3,29	32,88	7,65	14,26	3,33	1,15	0,14

pino, las pérdidas de peso para eucalipto también fueron menores en los ensayos previos ya que fueron escasamente colonizados.

En el proceso de obtención de la solución el componente principal de la fracción sólida que se extrae con la separación sólido-líquido que se evalúa, es carbón en diferentes formas. Este carbón puede, por adsorción superficial, acarrear otros elementos de la solución cuando permanecen mucho tiempo en contacto. Ésta puede ser la causa de la aparición de una posible fuente de alimento en la solución que reduce su actividad inhibitoria frente a los hongos fundamentalmente.

Conclusiones

El cambio en el sistema de separación sólido-líquido no es efectivo en la eliminación de la fase sólida y el efecto fungicida de la solución obtenida se ve afectado en forma negativa. El efecto insecticida no es afectado.

La lixiviación de la solución disminuye la protección, tanto contra hongos, como contra insectos y debe estudiarse una forma de fijación de la solución a la madera para usos que la expongan a ambientes húmedos o que esté en contacto con el suelo.

Agradecimientos

Los autores desean dejar constancia de su reconocimiento al apoyo brindado por: ISUSA Industrias Sulfúricas del Uruguay Sociedad Anónima. Comisión Sectorial de Investigación Científica Universidad de la República, Uruguay. Universidad de Kyoto, Japón.

Referencias bibliográficas

- AENOR. 1996. *Norma: EN113:1996, Protectores de la madera. Métodos de ensayo para la determinación de la eficacia preventiva contra los basidiomycetes destructores de la madera. Determinación de los valores tóxicos*, 31 p. Madrid.
- BALDRÍAN, P., GABRIEL, J. y NERUD, F. 1996. Effect of cadmium on the ligninolytic activity of *Stereum hirsutum* and *Phanerochaete chrysosporium*. *Folia Microbiologica*, 41:363-367.
- BALDRÍAN, P. 2003. Interactions of heavy metals with white-rot fungi. *Enzyme and microbial technology*, 32:78-91.
- FALIH, A. 1997. Influence of heavy metals toxicity on the growth of *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*, 60:87-90.
- GABRIEL, J., VOSAHLLO, J. y BALDRÍAN, P. 1996. Biosorption of cadmium to mycelial pellets of wood-rotting fungi. *Biotechnology Techniques*, 10(5):345-348.
- HARTFORD, W. H. 1973. Chemical and physical properties of wood preservatives and wood preservative systems. En *Wood deterioration and its prevention by preservative treatment*, Vol. 1, (ed. Nicholas D. D.), Syracuse University Press, pp. 1-120.
- HATVANI, N. y MÉCS, I. 2003. Effects of certain metals on the growth, dye decolorization, and enzyme activity of *Lentinula edodes*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55:199-203.
- HUNT, G. M. y GARRAT, G. A. 1967. *Wood preservation*. (3ed.). New York: Mc Graw Hill Book Co.
- IBÁÑEZ, C., CERDEIRAS, M., SOUBES, M., MANTERO C. y RABINOVICH, M. 2005. Evaluación inicial de soluciones de sulfato de zinc obtenidas a partir del reciclado de pilas, como preservante para maderas. En X Reunión sobre investigación y desarrollo de productos forestales. International Academy of Wood Science. Concepción, Chile: Universidad del Bío Bío.

- JAPAN INDUSTRIAL STANDARD. 2004. JIS K 1571, test methods for determining the effectiveness of wood preservatives and their performance requirements. (en Japonés). Japanese Standard Association.
- JWPA STANDARD. 2001. JWPS-TW-P.1, Introduction of wood preservation.
- KARTAL, S. N. 2006. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Boron release and decay and termite resistance. *Holzforschung*, 60:455-458.
- RABINOVICH, M., IBÁÑEZ, C. 2004. Informe final: Avances en el reciclado de pilas domésticas usadas. Etapa III: Diseño y construcción una planta piloto para tratar 25 kg de pilas de zinc-carbono cada 8 horas. (Documento propiedad de Intendencia Municipal de Montevideo, Uruguay).
- YONNI, F., FASOLI, H.J., ROCA, E. y FEIJOO, G. 2002. Effect of heavy metals on the degradative activity by wood-rotting fungi. *Environmental Contamination and Toxicology*, 68:752-759.