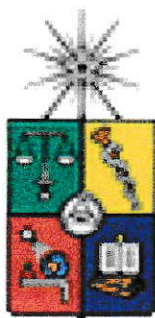


UCH-FC
Q. Ambiental
P 825

C. I



**ESTUDIO DE LIXIVIADOS DE MADERA Y SUELO CHILENO
TRATADOS CON SALES CUATERNARIAS DE AMONIO**

Seminario de Título entregado a la
Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al título de

QUÍMICO AMBIENTAL

STEFANIE K. POPE

Director de Memoria de Título: MSc. Guillermo Pastore Willigmann

Co-Director de Memoria de Título: Dr., MSc. Juan E. Donoso G.

Junio, 2003

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION
MEMORIA DE TITULO

Se informa a la escuela de Pre-grado de la Facultad de la Universidad de Chile que el Seminario de Título presentado por el alumno (a).

STEFANIE K. POPE

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Memoria de Título como requisito para optar al Título de Químico Ambiental.

Director de Memoria de Título
MSc. Guillermo Pastore Willigmann


.....

.....

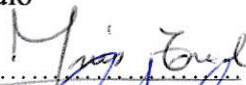

Co-Director de Memoria de Título
Dr., MSc. Juan E. Donoso G.

Comisión de Evaluación de la Memoria de Título

Prof. María Inés Toral

MSc. René Carmona

Dra. María Estrella Baez


.....

.....

.....

*“In the end,
We will conserve only what we love,
We will love only what we understand,
We will understand only what we
are taught”.*

By Baba Dioum

ÍNDICE DE CONTENIDO

I.	Introducción	1
II.	Marco Teórico	5
2.1	Desarrollo forestal chileno	5
2.2	Antecedentes generales: madera	8
2.2.1	Transporte celular	9
2.2.1.1	Transporte pasivo	9
2.2.1.2	Regulación del movimiento intracelular	10
2.3	Agentes destructores de la madera	11
2.3.1	Hongos de mancha	12
2.4	Factores que influyen en el ataque de hongos	12
2.4.1	Humedad	12
2.4.2	Temperatura	13
2.4.3	Oxígeno	14
2.4.4	Alimento	14
2.5	Efectos de la mancha azul	14
2.6	Preservantes de madera	15
2.6.1	Toxicidad	16
2.6.2	Permanencia	16
2.6.3	Inocuidad	16
2.6.4	Aspectos económicos y accesibilidad	16
2.6.5	Penetrabilidad	17
2.6.6	Propiedades corrosivas	17
2.6.7	Propiedades de combustión	17
2.6.8	Facilidad de aplicación	17
2.6.9	Características fitotóxicas	18
2.7	Evolución de los preservantes	18
2.7.1.	Problemas de salud generados por el PCPNa	19
2.8	Tratamiento antimancha alternativo	19
2.8.1	Alternativas no químicas	20
2.8.1.1	Prevención de mancha: pre-procesamiento	20
2.8.1.2	Prevención de mancha: post-procesamiento	21
2.8.1.3	Protección biológica	21
2.8.2	Alternativas químicas	22
2.9	Aspectos generales de suelos	22
2.9.1	Factores de formación	23
2.10	Características de suelos volcánicos chilenos	25
2.10.1	Serie Diguillín	26
2.11	Aspectos generales: carga iónica de los suelos	27
2.11.1	Formación de carga en los suelos	27
2.11.2	Retención iónica y molecular	30
2.12	Método analítico	31

III.	Objetivos	32
3.1	Objetivos generales	32
3.2	Objetivos específicos	32
IV.	Materiales y Métodos	33
4.1	Reactivos y materiales	33
4.2	Aparatos e instrumentos	33
4.3	Soluciones	34
4.3.1	Solución de producto I de concentración $8,24 \times 10^{-2}$ mol/L	34
4.3.2	Solución de producto II de concentración $8,22 \times 10^{-2}$ mol/L	34
4.3.3	Solución de sal A y sal B de concentraciones 1,379 mol/L y 2,08 mol/L respectivamente	35
4.3.4	Solución de p-nitrofenato de sodio de concentración $7,19 \times 10^{-4}$ mol/L (100mg/L)	35
4.3.5	Solución tampón fosfato diácido/ monoácido de potasio 0,1 mol/L	35
4.4	Procedimientos	35
4.4.1	Procedimiento para la obtención de muestras de suelo	35
4.4.2	Procedimiento para la preparación de muestras de lixiviado	35
4.4.3	Procedimiento para la preparación de blancos de madera	39
4.5	Ensayo preliminar: método analítico	39
4.5.1	Determinación cualitativa de la banda espectral del producto I	39
4.5.2	Determinación cualitativa de la banda espectral de muestra de lixiviado de madera MPI 3048	39
4.5.3	Determinación cualitativa de las bandas espectrales de las sales cuaternarias de amonio A y B	40
4.5.4	Preconcentración en DCE de los pares iónicos de las sales A, B y mezclas de éstas usando como contraión p-nitrofenato de sodio	40
4.5.5	Validación del método analítico	41
4.5.6	Optimización del tiempo de agitación	41
4.5.7	Optimización del número de extracciones	41
4.6	Procedimiento general de extracción	41
4.7	Curvas de calibración de blanco de madera enriquecido con los productos I y II	42
4.8	Determinación de los productos I y II en las muestras de lixiviado de madera	42
4.9	Ensayo preliminar: suelo Serie Diguillín	43
4.9.1	Determinación de humedad	43
4.9.2	Columnas de suelo	43
4.9.2.1	Montaje de las columnas	43
4.9.2.2	Elección de las dimensiones de las columnas	43
4.10	Curvas de calibración de blanco de suelo enriquecido con los productos I y II	45
4.11	Estudio de saturación de suelo Diguillín con los productos I y II y su determinación espectrofotométrica	45

V.	Resultados y Discusiones	46
5.1	Ensayo preliminar: método analítico	46
5.1.2	Bandas espectrales cualitativas del producto I	46
5.1.3	Espectros de muestra de lixiviado de madera: MPI3048	47
5.1.4	Bandas espectrales cualitativas de las sales A y B	49
5.1.5	Bandas espectrales de los pares iónicos formados entre p-nitrofenato de sodio y las sales A, B y mezcla de éstas, preconcentradas en DCE	51
5.2	Validación del método analítico	52
5.2.1	Estudio del tiempo de agitación	52
5.2.2	Estudio del número de extracciones	53
5.3	Procedimiento general de extracción	54
5.4	Determinación de las sales A y B por separado	54
5.5	Bandas espectrales de blancos de madera	55
5.6	Curvas de calibración de blanco de madera enriquecido con los productos I y II.	55
5.7	Resultados y discusiones: lixiviados de madera	57
5.7.1	Parámetros analíticos	57
5.7.2	Concentración de los productos I y II en los lixiviados de madera	58
5.8	Ensayos preliminares: suelo	61
5.8.1	Determinación de humedad de suelo Serie Diguillín	61
5.8.2	Selección de las dimensiones de las columnas de PVC	62
5.9	Curvas de calibración de blanco de suelo enriquecido con los productos I y II.	63
5.10	Resultados y discusiones: saturación de suelo Serie Diguillín con productos antimancha	63
5.10.1	Parámetros analíticos	63
5.10.2	Concentración de los productos I y II en el percolado de las columnas de suelo	64
VI.	Conclusiones	69
VII.	Anexos	71
A	Antecedentes generales de espectrofotometría	71
A.1	Antecedentes generales de espectrofotometría	71
A.2	Transición electrónica: absorción y relajación	73
A.3	Transmitancia y absorbancia espectral	74
A.4	Ley de Beer: relación entre absorbancia y concentración	75
A.5	Deducción de la Ley de Beer	76
A.6	Medida experimental de transmitancia y absorbancia	78
A.7	Limitaciones de la Ley de Beer	79
A.7.1	Limitaciones reales	79
A.7.2	Desviaciones químicas	79
A.7.3	Desviaciones instrumentales	80
B	Criterios aplicados en la determinación de parámetros analíticos	80
B.1	Determinación de parámetros analíticos	80
C	Método adicional para la determinación de humedad de suelo chileno	80

C.1	Determinación de humedad de suelo por pérdida de peso a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	80
D	Codificación de muestras de lixiviado de madera	81
D.1	Codificación de muestras de lixiviado de madera	81
VIII.	Bibliografía	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Indicadores de evolución del sector forestal	5
Tabla 2.	Distribución superficial de las Series de la Familia Arrayán.	26
Tabla 3.	Parámetros analíticos para los productos I y II.	57
Tabla 4.	Concentración de los productos en los lixiviados de madera.	59
Tabla 5.	Porcentaje real de productos presentes en el lixiviado de madera con respecto al valor teórico.	60
Tabla 6.	Porcentaje de humedad a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	61
Tabla 7.	Parámetros analíticos para los productos I y II	64
Tabla 8.	Porcentaje de retención de los productos I y II en las columnas de suelo	67
Tabla 9.	Códigos para muestras de lixiviado de madera	81

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Estado global de bosques de <i>Pinus radiata</i> D. Don	6
Figura 2.	Principales mercados de destino de exportaciones forestales chilenas para el año 2000	7
Figura 3.	Ilustración de la doble capa lipídica por medio del Modelo del Mosaico Fluido propuesto por Singer y Nicolson (1972)	9
Figura 4.	Estructura hipotética del ácido húmico	30
Figura 5.	Probetas de madera sólida de <i>Pinus Radiata</i> D. Don	33
Figura 6.	Inmersión de las probetas de madera en productos antimancha y lavado en agua potable	37
Figura 7.	Preparación de muestras de lixiviado	38
Figura 8.	Montaje de las columnas de suelo Diguillín	43
Figura 9.	Selección de las dimensiones de las columnas	44
Figura 10.	Espectros de producto I medidos contra blanco de madera y espectro de blanco de madera contra aire: (A) producto I de concentración variada 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 3×10^{-3} y 4×10^{-3} mol/L, (B) blanco de madera.	46
Figura 11.	Espectros de blanco de madera de 30 s de inmersión y 48 h de lavado sobre la banda espectral de la muestra MPI3048 a diferentes diluciones: (A) blanco de madera, (B) blanco de madera diluido 1:2, (C) blanco de madera diluido 1:4, (D) muestra diluida 1:4 y (E) muestra diluida 1:2.	48
Figura 12.	Espectros de absorbancia de sales cuaternarias de amonio: (A) sal de tipo aromática A, (B) sal de tipo alifática B.	50
Figura 13.	Espectros de absorción de: (1) mezcla de 1 mL de sal A 8×10^{-4} mol/L y 1 mL de sal B 8×10^{-4} mol/L; (2) 1 mL de sal B 8×10^{-4} mol/L y (3) 1 mL de sal A 8×10^{-4} mol/L.	51
Figura 14 a y b.	Espectros: a) sal cuaternaria de amonio A: (1) 3 min de agitación y (2) 5 min de agitación; b) sal cuaternaria de amonio B: (1) 3 min de agitación y (2) 5 min de agitación.	52
Figura 15 a y b.	Bandas espectrales obtenidas en cada extracción en DCE: a) sal cuaternaria de amonio A: (1) primera extracción; (2) segunda extracción; (3) tercera extracción; b) sal cuaternaria de amonio B: (1) primera extracción; (2) segunda extracción; (3) tercera extracción.	53
Figura 16.	Bandas espectrales de blancos bajo tiempos de inmersión de 15 y 30 s, y tiempos de lavado en agua potable de 12 h, 24 h, 36 h y 48 h.	55

Figuras 17.1 y 2	1) Curva de calibración de producto I a 398,5 nm.	56
Figuras 18.1 y 2	2) Curva de calibración de producto II a 397,5 nm.	
Figuras 19.1 y 2	Cantidad en términos de absorbancia de productos I y II con 15 y 30 s de inmersión a cada tiempo de lavado.	58
Figuras 20.1 y 2	1) Curva de calibración de producto I a 401,5 nm.	63
Figura 21.	2) Curva de calibración de producto II a 403 nm.	
Figura 22.	Curva de saturación de columnas de suelo: 1) con producto I;	65
Figura 23.	2) con producto II	
Figura 24.	Campo eléctrico	72
	Representaciones gráficas de transmitancia y absorbancia	76
	Representación de haz de radiación que incide sobre un material	76
	Pérdidas en la potencia radiante incidente	78

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
Abs	Absorbancia
DCE	1,2-dicloroetano
ha	hectáreas
LC	Límite de Cuantificación
LD	Límite de detección
PCP	Pentaclorofenol
PCPNa	Pentaclorofenato de sodio
r	Coefficiente de correlación de Pearson
Sal A	Sal cuaternaria de amonio de tipo aromática
Sal B	Sal cuaternaria de amonio de tipo alifática

RESUMEN

Los múltiples usos de la madera la convierten en un material ampliamente comercializado y por tanto un recurso natural lucrativo para países forestales, como Chile. Al constituir una fuente de nutrientes es susceptible al ataque de distintos agentes biológicos. Destacan los hongos de mancha que causan la aparición de manchas de diversas coloraciones en la madera, siendo la mancha azul la más importante. La presencia de mancha azul produce una depreciación estética de la madera, pérdida de valor por efecto del rechazo en el comercio internacional y si es muy intensa, una disminución de la resistencia mecánica de la madera y aumento de la permeabilidad. La mancha azul es, en consecuencia, una preocupación constante para el sector forestal.

La protección de la madera se realiza mediante la aplicación de preservantes antimancha. Hasta 1999 se utilizaba en Chile el pentaclorofenato de sodio, cuya prohibición ha incentivado la búsqueda de productos alternativos. Química Italquim Ltda. es una industria chilena que está desarrollando dos productos antimancha (I y II), compuestos por sales cuaternarias de amonio en diferentes proporciones; una de tipo aromática (A) y otra alifática (B), que sean eficaces contra la mancha azul y que cumplan con las regulaciones medio ambientales y sanitarias.

En la presente memoria de título se determinó cuantitativamente la presencia de los productos antimancha en el lixiviado de madera variando el tiempo de inmersión y de lavado de la madera. Se realizó un estudio preliminar de la retención de los preservantes en un suelo chileno de tipo volcánico, la Serie Diguillín, de manera de analizar la implicancia ambiental que pueda generar su presencia en el suelo.

Para ello, se optimizó un método en espectrofotometría UV-visible selectivo y robusto que consta de la formación de pares iónicos entre las sales cuaternarias de amonio con p-nitrofenato de sodio y preconcentración en 1,2-dicloroetano, a pH 7,0 utilizando un tampón fosfato diácido y monoácido de potasio 0,1 mol/L.

Como resultado se obtuvo que los productos I y II son poco lixiviables. La totalidad de las concentraciones determinadas en el lixiviado de madera fueron del orden de 10^{-5} mol/L. No se observaron diferencias significativas en las concentraciones obtenidas para ambos productos a cada tiempo de inmersión y lavado, por lo que se infiere que las diferentes proporciones de las sales A y B presentes en los productos no inciden en la salida de éstos de la madera.

Por otro lado, se observó que al tiempo de lavado de 36 h se presenta la mayor salida de los productos antimancha. Sin embargo, el porcentaje de producto I y II que están presentes en el lixiviado de madera a 36 h de lavado es bajo comparado con la cantidad de producto que teóricamente debería haberse determinado si la lixiviación fuera completa. Los cálculos aproximados indican que los productos antimancha I y II presentan un porcentaje de salida real respecto al teórico de apenas 2%.

Del estudio preliminar de retención de los productos I y II en el suelo Serie Diguillín se encontró que para ambos el porcentaje total de retención es alto, todos del orden de un 80%. Los productos antimancha son inmovilizados por la fracción húmica y por los silicatos laminares, impidiendo la llegada de éstos a las napas freáticas y posibilitando la posterior biorremediación del suelo.

ABSTRACT

Wood and its multiple uses are a highly commercialized and lucrative natural resource in forest countries, such as Chile. As a source of nutrients, it is susceptible to attack by different microorganisms, such as sapstain fungi which lead to the appearance of different colored wood stains, the most important of these being the blue stain. The presence of blue stain produces an aesthetic depreciation of the wood, a decrease in its value due to rejection on the international market and, if it is very intense, a decrease in mechanical resistance and an increase in permeability. Blue stain is therefore a constant worry to the forest industry.

Wood is protected by applying antisapstain preservatives. In Chile, up to 1999 pentachlorophenolate sodium was used and its banning has incentivated the search for alternative products. Química Italquim Ltda., is a Chilean industry which has been developing two antisapstain products (I and II). These two products are composed of quaternary ammonium salts in different proportions; an aromatic type (A) and an aliphatic type (B), which would be effective against blue stain and which would comply with environmental and sanitary requirements.

The present study aimed at quantitatively determining the presence of antisapstain products in wood leakage, varying the time of immersion and of wood washing. Furthermore, a preliminary study was carried out of the retention of the aforementioned antisapstain products in a volcanic type Chilean soil, specifically Serie Diguillín, in order to analyze the environmental impact that this might generate.

With the objective of determining antisapstain products I and II in wood and soil leakage, a selective and substantial spectrophotometric method was optimized, consisting of the formation of an ion pair among the quaternary ammonium salts with p-nitrophenolate sodium and pre-concentration with 1,2-dichloroethane, at pH 7,0 using potassium diacid phosphate/monoacid phosphate 0,1 mol/L buffer.

As a result, low concentrations of products I and II in wood leakage were obtained, all around 10^{-5} mol/L, which indicate that the greater part of the products remain in the wood, that is, they present low leakage. Significant differences were not observed between magnitudes and concentrations obtained by both products during each immersion and wash. It can therefore be inferred that the different proportions of salts A and B present in the products, do not affect their leakage from the wood.

On the other hand, it was observed that greatest leakage of the antiseptin products occurs at 36 h of wash. However, the percentage of product I and II present in wood leakage at 36 h of wash, is low compared to the product quantity which theoretically should have occurred if leakage were complete. Approximate calculations indicate that antiseptin products I and II present a low percentage of real leakage, merely 2%, with respect to the theoretical leakage percentage.

With reference to the results found for the study of retention in Chilean soil, for both products I and II, the total percentage of retention is high, all in the order of 80%. The antiseptin products are immobilized by the humic fraction and by the laminar silicates, obstructing their penetration in underground waters and allowing for the posterior bio-remediation of the soil.

I. INTRODUCCIÓN

Chile es un país con un importante patrimonio forestal gracias a que presenta un ambiente favorable para el crecimiento de recursos naturales como lo son los bosques de *Pinus radiata D. Don*, a que posee un porcentaje significativo de suelos aptos para el desarrollo forestal, a mejoras en la comunicación global y a políticas de incentivo a la actividad, como son el fomento a las exportaciones, el incentivo al desarrollo de plantaciones y la diversificación de productos madereros (INFOR 72, 1999).

El producto comercializado, madera, es un material utilizado para diversos propósitos y constituye un recurso lucrativo de la naturaleza para los países forestales como Chile. Sin embargo, es un material biodegradable susceptible al ataque de agentes biológicos tales como hongos, insectos, perforadores marinos y bacterias. La degradación se produce porque la madera recién cortada es una fuente de proteínas, carbohidratos y lípidos, compuestos que son nutrientes para la mayoría de los organismos.

Específicamente, los hongos de mancha son los causantes de la aparición de manchas en la madera, siendo la mancha azul una de las más comunes. Su presencia se traduce en una depreciación estética de la madera, pérdida de valor por efecto del rechazo en el mercado internacional y si es muy intensa, una disminución de la resistencia mecánica de la madera y aumento de la permeabilidad. La mancha azul es por tanto una preocupación recurrente para el sector forestal, ya que impacta significativamente sobre el valor del producto terminado.

Una de las tareas más importantes a las que se enfrentan las industrias madereras es mantener la madera libre de manchas en su procesamiento, almacenamiento y transporte. Durante años se ha controlado y prevenido su formación mediante la aplicación superficial de preservantes una vez que la madera es cortada. Los preservantes son sustancias químicas que, aplicadas a la madera, la protegen de la acción simple o combinada de sus agentes destructores naturales (Manual del Grupo Andino, 1988).

Históricamente la industria de los preservantes antimancha ha estado basada en compuestos químicos. En 1930 los más utilizados eran potentes biocidas, constituidos de clorofenoles y órgano-mercuriales que fueron elegidos principalmente por su amplio espectro de toxicidad y porque proporcionaban una excelente protección a bajo costo.

Las sales de pentaclorofenol fueron dominantes en el mercado hasta la década de los 70, sin embargo, las discusiones acerca de los beneficios y restricciones de su uso no tardaron en hacerse notar. Ello se debió al aumento de conciencia frente a los problemas toxicológicos y trastornos a la salud asociados a su uso, el fuerte aumento de las presiones de grupos ecológicos que denunciaban su lenta biodegradación, así como el sostenido rechazo de la opinión pública en torno al uso de productos químicos.

A pesar de la eficiencia y costo reducido de las sales sódicas de pentaclorofenol, empezaron a surgir nuevas formulaciones que no contenían clorofenoles. Actualmente su uso está restringido en numerosos países y rige prohibición de importar productos tratados con ellos. A fines de la década de los 70, como resultado de una revisión realizada por parte de "U.S. Environmental Agency Rebuttable Presumption against Registration Process", el uso de pentaclorofenato de sodio (PCPNa) fue prohibido en Estados Unidos (Oregon University, 1998). Posteriormente, Suecia se unió a la prohibición en 1978, Holanda en 1989 y Chile en 1999. En nuestro país, la importación, fabricación, venta, distribución y aplicación del pentaclorofenato de sodio fue ilegalizada en un decreto del Servicio Agrícola Ganadero. Dicha resolución fue emitida considerando que el PCPNa es un plaguicida clorado de alta toxicidad para los seres humanos, los animales y organismos acuáticos.

Este preservante está incluido entre los productos fitosanitarios restringidos en el comercio internacional, por lo que debe ser reemplazado por productos alternativos que no presenten los inconvenientes señalados. La resolución además resalta que todos los preparados en base a pentaclorofenol (PCP) están clasificados como gravemente peligrosos por sus efectos sobre la salud humana (Resolución N° 2.226, 1999).

Actualmente en Europa existe la “Directiva Europea de Productos Biocidas” (European Biocide Products Directive) que tiene como propósito revisar las propiedades toxicológicas y ecotoxicológicas de los biocidas activos, determinar las condiciones de su uso y si deben ser descontinuados (The 2nd New Zealand Symposium, 1999). Las leyes de la Comunidad Europea restringen específicamente el uso de este producto principalmente en el tratamiento de madera que entra en contacto con alimentos. Sin embargo, los países que conforman la Comunidad Europea tienen completa libertad de acción para imponer sus propias medidas e incluso prohibir el uso de este preservante. Holanda, por ejemplo, no permite el ingreso de madera tratada con PCPNa ni con tribromofenato de sodio. En Estados Unidos y Canadá sí se utiliza PCP para el tratamiento de postes de alumbrado público, sin embargo, el ingreso de madera bañada con dicho producto está prohibido (Rose, 1999) De esta manera, queda claro que las exigencias internacionales obligan indirectamente a los países que forman parte del mercado maderero.

La Directriz de Comercialización de Productos Químicos 76/769 es la que regula la comercialización de madera tratada con PCPNa en los países que integran la Comunidad Económica Europea. En 1988 Alemania solicitó introducir la IX enmienda a esta Directriz, que fue adoptada en 1991. El texto restringe el uso de madera tratada con dicho producto de acuerdo a lo siguiente: se prohíbe el uso de madera tratada con PCP en interiores de construcciones y viviendas; se prohíbe el uso de madera tratada con PCPNa en la fabricación de cajas, embalajes y contenedores; el PCPNa no debe contener hexaclorodibenzoparadioxina (HCDD) en concentraciones superiores a 4 mg/L; el PCPNa no debe ser puesto en el mercado en recipientes menores de 20 L de capacidad; el PCPNa no debe ser vendido al público en general y los recipientes que contienen el producto deben ir rotulados con la leyenda “reservado para utilización industrial y profesional”.

Alemania, Dinamarca, Holanda y Luxemburgo votaron en contra de la Directriz ya que proponían la eliminación total del producto. Estos países actualmente prohibieron

completamente el uso del PCPNa y de maderas tratadas con él de acuerdo al artículo 100-A, Párrafo 4, del Acta Única Europea (Peredo, 1993).

Las leyes que controlan pesticidas, incluyendo los productos de madera, están cambiando. En el futuro, los productos antimancha deberán ser aprobados bajo "Hazardous Substances and New Organism (HSNO) Act 1996" y estar registrados bajo "Agricultural Compounds and Veterinary Medicines (ACVM) Act 1997". Esto debido a que están contemplados entre compuestos agronómicos. Los productos antimancha se definen además como pesticidas de acuerdo al "Pesticides Act of 1979" y han estado legislados bajo esa acta desde 1980.

Actualmente se han utilizado preservantes alternativos al PCPNa que son aceptados en los mercados mundiales, pero que presentan la desventaja de ser más caros y de efectividad discutida. Esto se ha traducido en la aplicación de dosis mínimas sobre la madera, corriendo el riesgo de que el producto final no cumpla con la calidad requerida (Rose, 1999).

En este contexto, ha surgido interés por desarrollar preservantes alternativos que sean efectivos en el control de la mancha azul, económicamente accesibles y que cumplan con las regulaciones tanto medio ambientales como de salud dictadas por los países que comercializan la madera.

La industria chilena Química Italquim Ltda. está desarrollando productos antimancha alternativos contra la mancha azul. Estos productos (I y II) están compuestos de sales cuaternarias de amonio, sal A (de tipo aromática) y sal B (de tipo alifática). Actualmente son investigados y no han sido patentados, por lo que su nombre, composición y estructura química deben ser mantenidas bajo estricta confidencialidad en esta memoria de título.

II. MARCO TEÓRICO

La presente memoria de título involucra la utilización de dos recursos naturales, madera *Pinus radiata* D. Don y el suelo Serie Diguillín, que constituyen matrices ambientales complejas cuando son aplicadas en estudios de laboratorio, por lo que es indispensable investigar sus características físico-químicas y los diversos procesos y enlaces que pueden establecerse en el momento de trabajar con ellas. Debido a esto, a continuación se presentan antecedentes generales de madera y de suelos volcánicos chilenos.

2.1 Desarrollo forestal chileno

Chile es un país cuyo sector forestal está ampliamente desarrollado, logrando establecer una importante competencia con las mayores potencias mundiales en el ámbito maderero.

Algunas cifras importantes que destacar sobre la evolución del sector forestal chileno se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Indicadores de evolución del sector forestal (Lignum N° 57, 2002)

Indicadores	1966	1976	1986	1996	2001
Exportaciones totales país (millones de dólares)	865	2.088	4.241	15.405	17.668
Exportaciones forestales (millones de dólares)	23	166	394	1.808	2.206
Participación de PIB forestal en PIB total bienes (%)	----	----	6,7	7,6	7,0
Participación de exportaciones forestales en total nacional (%)	2,6	8,0	9,3	11,8	12,4
Productos exportados	----	61	205	420	407
Países de destino	----	40	61	89	98
Exportadores	----	113	405	949	968

En la Tabla 1 se observa que entre 1966 y 2001 el conjunto de exportaciones nacionales se multiplicó por veinte, pasando desde US\$ 865 millones a US\$ 17.668 millones respectivamente.

Uno de los indicadores importantes a destacar es la evolución que han presentado las exportaciones forestales en los últimos 35 años, alcanzando para el año 2001 ventas por 2.206 millones de dólares, lo que significó un crecimiento de 100 veces respecto a los US\$ 23 millones que se enviaban al exterior en 1966. Por otro lado, la cifra alcanzada en el 2001 generó un aporte de 12,4 % al total del valor de las exportaciones nacionales.

Dicho crecimiento se debe a que han aumentado las plantaciones forestales, principalmente las de *Pinus radiata* D. Don que representan el 77% de las totales, posicionándose como la especie de madera conífera más comercializada en Chile. El área total estimada de plantaciones de *Pinus radiata* D. Don mundial es de 3,8 millones de hectáreas (ha), de las que Chile aporta en un 36% seguido de Nueva Zelanda con un 35%. (Figura 1).

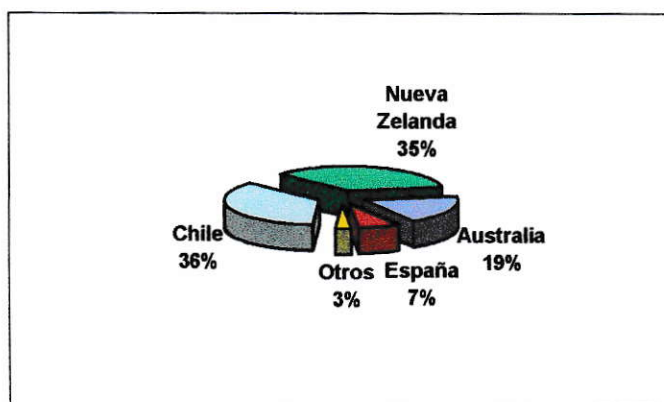


Figura 1. Estado global de bosques de *Pinus radiata* D. Don (Oregon University, 1998)

En la Tabla 1 se observa un aumento en la diversificación de productos forestales. Mientras en 1976 se exportaban apenas 61 productos distintos, para el año 2001 esta cifra aumentó a 407.

Además de la diversificación de productos y el aumento en el volumen, los cambios en el tipo de tecnología usada en la producción han ayudado a mejorar la eficiencia de los

procesos involucrados y la calidad de los productos terminados, logrando alcanzar los estándares ambientales impuestos por el comercio internacional y por los gobiernos nacionales interesados. Esto ha incentivado la importación de los productos forestales chilenos por parte del mercado internacional. La Tabla 1 muestra la importante ampliación del mercado destinatario de los productos madereros chilenos, logrando para el 2001 destinar las exportaciones forestales a un total de 98 países.

En la Figura 2 se observan los principales mercados de destino de los productos forestales para el año 2000, cuyo valor de exportación total fue de US\$ 2.365,2 millones.

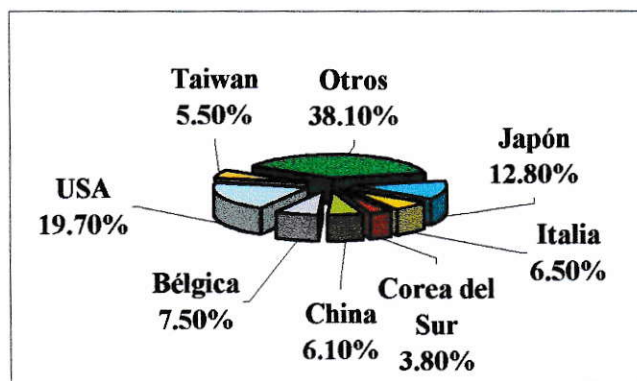


Figura 2. Principales mercados de destino de exportaciones forestales chilenas para el año 2000 (INFOR 77, 2000)

Los mercados destino del *Pinus radiata* D. Don en el año 2000 estuvieron encabezados por Asia con US\$ 791,7 millones, siendo Japón el principal comprador de esta región. Estados Unidos, en tanto fue el destino más importante con US\$ 467 millones. Europa y América del Sur concentraron US\$ 565,3 millones y US\$ 403,9 millones respectivamente del total del valor de exportación forestal, con Bélgica, Italia, Argentina, Perú y Brasil como los principales destinos de esas regiones.

Está claro que con el paso de los años la industria forestal se torna cada vez más global debido al aumento de la comercialización, el dominio internacional de industrias y

productos forestales y a los avances en las comunicaciones. Junto al incremento en la globalización del mercado forestal, cobran mayor importancia algunos aspectos como la sustentabilidad de los recursos, los riesgos de importar plagas y enfermedades. Uno de los desafíos más importantes al que se enfrentan las industrias madereras es el de mantener la madera, especialmente la aserrada y troncos, libres de decoloración durante el procesamiento, almacenamiento y transporte (Oregon University, 1998).

2.2 Antecedentes generales: madera

La madera es un tejido compuesto por numerosos tipos de células cuyas principales funciones son las de conducir agua, llevar a cabo el metabolismo de la planta y proporcionar soporte mecánico (Pashin & de Zeeuw, 1970; Browning, 1963).

Se distinguen tres tejidos importantes, el tejido meristemático, tejido fundamental y tejidos conductores. Las principales funciones de los tejidos meristemáticos son crecer, dividirse y diferenciarse en todos los demás tipos de tejidos, manteniendo el constante crecimiento del árbol. Los tejidos fundamentales forman la gran masa del cuerpo de la planta y sus principales funciones son la producción y almacenamiento de alimentos. Además, se tienen dos tejidos conductores, el xilema que conduce el agua y las sales disueltas (savia cruda) y el floema que conduce las sustancias nutritivas descendentes disueltas como azúcares, que son producto de la fotosíntesis.

En las plantas superiores como las coníferas más del 90% de su volumen consiste de largas células leñosas, las traqueidas longitudinales. Al unirse las traqueidas a otras células por sus extremos se forman los elementos xilemáticos, los cuales una vez desarrollados constituyen largos tubos de celulosa rellenos de lignina, formando una pared celular compleja que también actúa como soporte (Villey, 1987).

Las traqueidas contienen puntuaciones (orificios en su pared celular) que aseguran la comunicación celular. Además, las células leñosas están rodeadas por una membrana plasmática que define sus límites, mantiene las diferencias esenciales entre el ambiente

intracelular y el ambiente extracelular y actúa como una barrera que puede ser semipermeable o selectiva diferencial, hacia moléculas e iones. De esta manera en cada célula, se produce un transporte selectivo de moléculas e iones, en los que están involucrados los fenómenos de osmosis y difusión.

2.2.1. Transporte celular

Las membranas biológicas tienen como estructura básica una doble capa de fosfolípidos que son anfifílicas. Se caracterizan por poseer grupos hidrofóbicos (que se repelan del agua) y grupos hidrofílicos (que se acercan al agua) los que forman espontáneamente una doble capa en soluciones acuosas (Alberts y col., 1994). (Figura 3).

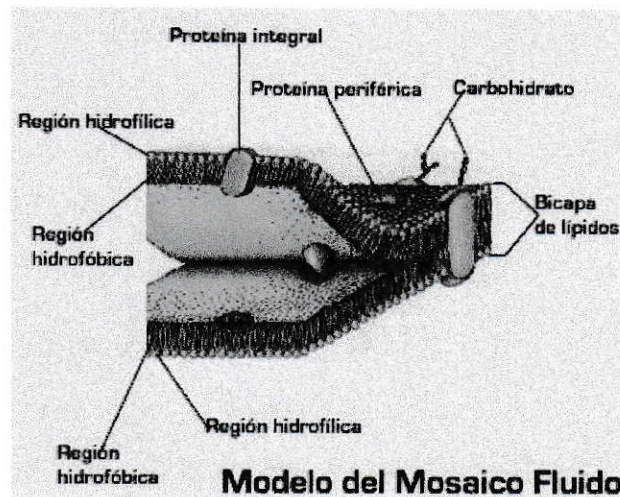


Figura 3. Ilustración de la doble capa lipídica por medio del Modelo del Mosaico Fluido propuesto por Singer y Nicolson (1972).

Dado la composición de la membrana celular, ésta se torna más permeable a aquellas moléculas apolares y de menor tamaño, pero por medio de proteínas transportadoras y de canales proteicos se facilita el paso de moléculas polares (Alberts y col., 1994).

2.2.1.1 Transporte pasivo

Todos los canales proteicos y muchas de las proteínas transportadoras permiten el paso pasivo de solutos por la membrana, este proceso se conoce como transporte pasivo o de difusión facilitada.

Para moléculas, el transporte ocurre debido a un gradiente en concentración el cual a la vez determina la dirección del movimiento, que va desde un lugar de mayor concentración hacia el de menor concentración. La difusión de las moléculas además, está dado por el volumen molecular y su solubilidad en lípidos. Para los iones, en cambio, tanto el gradiente en concentración como la diferencia en potencial eléctrico influyen sobre el transporte. Por lo general, la mayoría de las membranas plasmáticas poseen una diferencia de potencial eléctrico con su interior cargado negativamente con respecto al exterior. Esta diferencia en potencial favorece por lo tanto el paso de iones positivos (Alberts y col., 1994).

2.2.1.2 Regulación del movimiento intracelular

A modo de entender el movimiento intracelular es necesario ahondar en procesos como difusión, osmosis, presión osmótica, presión de turgencia y plasmólisis. La difusión es el movimiento neto de moléculas de una región de alta concentración a otra de menor concentración, producto de la energía cinética de las moléculas. La difusión selectiva de agua o de moléculas de solvente a través de una membrana se denomina osmosis. La presión osmótica en tanto, es la presión de la columna de agua. Esta presión está producida por la tendencia de las moléculas de agua a pasar por la membrana para igualar la concentración de moléculas en ambos lados (equilibrio isotónico) (Vilée, 1987; Curtis & Barnes, 1987).

El líquido intracelular contiene sales, azúcares y otras sustancias. Cuando una célula está sumergida en un líquido con la misma presión osmótica, no hay movimiento neto de moléculas de agua dentro ni fuera de la célula. El líquido es por tanto isotónico respecto a la célula. En cambio, el líquido es hipertónico respecto a la célula cuando la concentración de sus sustancias disueltas es mayor que la existente dentro de la célula. En este caso en particular, el agua tiende a moverse desde la célula hacia el líquido circundante. Si el líquido posee menos sustancias disueltas que la célula, es hipotónico, y el agua tiende a ingresar a la célula, haciendo que se hinche. Las células vegetales

poseen firmes paredes de celulosa que impiden el hinchamiento indebido (Villem, 1987; Curtis & Barnes, 1987).

Por lo general, el fluido contenido en la pared celular contiene bastantes solutos, sin embargo, es aún hipotónico comparado con el interior de la célula. Este desbalance osmótico, causa el ingreso de agua a la célula (plasmólisis), generando una gran presión hidrostática interna o presión de turgencia, la cual es ejercida sobre la pared celular empujando hacia fuera. La presión de turgencia continúa aumentando hasta que se logra un equilibrio osmótico, es decir cuando no hay flujo neto de agua a pesar del desbalance de sales (Alberts y col., 1994).

Cuando el líquido circundante a la célula es hipertónico ocurre la salida de agua desde el interior, el movimiento de agua es de una zona de mayor concentración a una de menor concentración. En este momento ocurre el fenómeno de deplasmólisis en el cual la célula ya no está comprimida contra su pared celular, es decir la presión de turgencia es nula. Si las células vegetales se someten a soluciones hipertónicas por un largo período de tiempo éstas pierden agua y se marchitan.

2.3 Agentes destructores de la madera

El origen orgánico de la madera la hace susceptible al deterioro por parte de agentes biológicos, como son los hongos, insectos, perforadores marinos y bacterias (Manual del Grupo Andino, 1988). Los hongos son organismos de origen vegetal cuyo cuerpo fructífero está compuesto de células individuales conocidas como hifas, las que en conjunto conforman el micelio. El micelio suministra el alimento a los hongos a través de la secreción de enzimas, las que son capaces de desintegrar el contenido de las paredes celulares de la madera.

Los hongos se reproducen mediante esporas para cuya germinación se requiere de un sustrato -como la madera- y condiciones adecuadas de temperatura, humedad y aire. Las esporas son transportadas por el aire o por gotas de lluvia, por lo que causan infecciones

en los patios de secado y en los lugares donde se procesan las trozas. De esta manera los hongos son un gran peligro para la madera que no está protegida adecuadamente (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.3.1. Hongos de mancha

Son todos aquellos hongos capaces de producir cambios de coloración en los tejidos de la madera o manchas biológicas. La coloración de las manchas biológicas puede ser negra, azul, amarilla, marrón y gris. La más importante y común para las coníferas es la mancha azul, que le confiere a la madera atacada una tonalidad que puede variar desde azul claro a un azul oscuro casi negro y desde gris a café.

Existen más de 100 especies de hongos que pueden producir cambios de coloración, todos estos con crecimiento rápido; del orden de 1 cm en 24 h. La lista de hongos que produce el azulado en la madera es bastante extensa. Los más importantes en Chile son: *Graphium sp.*, *Ophiostoma pilifera*, *Alternaria alternata*, *Aureobasidium alternata*, *Sphaeropsis sapinea* (Manual del Grupo Andino, 1988; The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

La elección errónea del momento de volteo del árbol y la falta de medidas de protección de la madera durante el almacenamiento, manipulación y utilización final, hacen que se torne vulnerable al ataque de los hongos de mancha.

2.4 Factores que influyen en el ataque de hongos

Los factores más importantes que determinan la presencia y el grado del ataque de los hongos son humedad, temperatura, oxígeno y disponibilidad de alimentos.

2.4.1 Humedad

La humedad es necesaria para la germinación de esporas, la secreción de enzimas que desintegran el sustrato leñoso, la absorción y transporte de sustancias nutritivas para el hongo y la constitución de nuevos tejidos.

El contenido de humedad de la madera óptimo para el crecimiento de los hongos oscila entre 35 y 50%. Se admite que cuando el contenido de humedad del sustrato está bajo el 20%, la madera no puede ser degradada por acción de los hongos. Por eso, una buena forma de controlar los ataques es secando la madera.

Como la madera es un material higroscópico (puede tomar o ceder agua al medio ambiente), puede ocurrir la saturación de las paredes celulares leñosas en lugares cerrados -donde el aire está generalmente caliente y húmedo-, posibilitando así el rápido desarrollo de los hongos de mancha.

De esta manera, no basta sólo con secar la madera para controlar el ataque de los hongos de mancha, sino que además se requiere aislarla del medio mediante la aplicación de impermeabilizantes o pinturas.

Los daños producidos por hongos pueden originarse tanto en árboles en pie como volteados. En los primeros, los tejidos de la albura contienen un porcentaje de humedad cercano al 100% (células vivas) lo que los protege del ataque de hongos de mancha debido a que estos son organismos aeróbicos. El ataque se produce más bien en el duramen (células muertas) pese a la presencia de compuestos tóxicos como fenoles y taninos. De esta manera, los hongos de mancha son más sensibles a la falta de oxígeno que a la presencia de sustancias tóxicas. En árboles volteados, en cambio, la albura empieza a perder humedad y se convierte en una fuente alimenticia para muchos organismos facilitando el ataque (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.4.2 Temperatura

El crecimiento de los hongos se hace posible en un amplio rango de temperatura, que va desde 3°C hasta 42°C. El rango óptimo oscila entre 24°C y 35°C.

2.4.3 Oxígeno

Los hongos son organismos aeróbicos, por lo que para que la madera sea atacada es necesario que contenga aproximadamente una cantidad de aire superior al 20% de su volumen. Se debe tener en cuenta que existe una relación entre el contenido agua/aire de la madera, por lo que los hongos de mancha no pueden desarrollarse si la madera está saturada de agua debido a que falta aire. Así, la inmersión total de la madera en agua es otra manera de controlar el desarrollo de estos organismos (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.4.4 Alimento

En la albura de madera recién cortada existen proteínas, carbohidratos y lípidos, que son las fuentes de nutrientes más importantes para la mayoría de los organismos. Para extraer los nutrientes, los hongos requieren producir enzimas extracelulares que hidrolizan estas macromoléculas a elementos asimilables como carbono y nitrógeno (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.5 Efectos de la mancha azul

La presencia de mancha azul produce una depreciación estética de la madera, pérdida de valor por efecto del rechazo en el comercio internacional y, si el manchado es extenso, se produce una disminución de la resistencia mecánica de la madera, disminuye su resistencia a la flexión, compresión e impacto y se produce un aumento de la permeabilidad (Rose, 1999).

El aumento de la permeabilidad está relacionado con un aumento de la porosidad, haciendo que la madera se torne más mojabable y pueda ser un foco de colonización de hongos que causan la pudrición (<http://es.epa.gov/oeca/ag/forestry.html>).

Controlar todos los factores antes mencionados para evitar el desarrollo de los hongos es una tarea difícil debido a la cantidad de variables relacionadas. Por esto, la aplicación de

sustancias químicas para evitar el desarrollo de estos organismos es una solución viable y eficaz al problema planteado.

2.6 Preservantes de madera

La principal función que cumplen los preservantes es aumentar la durabilidad de la madera al disminuir la posibilidad de ataque por agentes biológicos.

Gracias a la técnica de preservación la madera ha adquirido mayores posibilidades de uso. Se ha transformado en durable y está siendo utilizada incluso en condiciones extremas, como en contacto directo con el suelo, sumergida en el agua o en lugares con climas tropicales. Pero para que sea considerada como un material de larga duración, es imprescindible seleccionar cuidadosamente los preservantes que serán utilizados en su protección.

Existen diferentes tipos de preservantes que varían en naturaleza, eficacia y costo, por lo que su elección va a depender directamente del uso final que se le atribuirá a la madera preservada y la vida útil que se espera para este material.

Para que una sustancia química sea acreditada como preservante de madera es indispensable el análisis de las siguientes características o propiedades (Manual del Grupo Andino, 1988):

1. Toxicidad
2. Permanencia
3. Inocuidad
4. Aspectos económicos y accesibilidad

Existen además otras propiedades de menor relevancia como:

5. Penetrabilidad
6. Propiedades corrosivas
7. Característica combustible
8. Facilidad de aplicación
9. Características fitotóxicas

2.6.1 Toxicidad

El poder tóxico de los compuestos químicos controla o elimina la actividad de agentes biológicos que afectan la madera al transformarla en un material venenoso para estos organismos. Los productos químicos deben ser solubles en los líquidos celulares de los agentes destructores para que puedan ejercer su acción letal en forma permanente o prolongada. Se debe tomar en cuenta la dosis mínima letal de cada preservante (DL), que constituye la menor cantidad necesaria de producto químico activo en relación al sustrato para eliminar al organismo vivo enemigo, de lo contrario sólo se inhibirá su desarrollo. Es fundamental conocer este factor para llevar a cabo con eficacia el tratamiento de la madera contra agentes destructores (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.2 Permanencia

La permanencia del producto químico determina la eficacia de la protección, ya que una madera tratada con un producto permanente se transforma en un material durable. El producto químico será permanente cuando produzca precipitados insolubles, que conservan el grado de toxicidad y no se alteran por lixiviación, volatilización o por cambios químicos propiamente tales (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.3 Inocuidad

Los preservantes deben ser seguros de manipular, no deben requerir cuidados además de los exigidos por los productos químicos corrientes (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.4 Aspectos económicos y accesibilidad

Este es uno de asuntos más importantes para las industrias madereras ya que el costo del preservante influye directamente en el costo del tratamiento y en el valor final de la madera tratada. Cuando el costo final es muy elevado, imposibilita la competencia de este material frente a otros más baratos que puedan sustituirla (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.5 Penetrabilidad

La profundidad que alcanzará un preservante en la madera depende directamente del grado de viscosidad y de las características químicas del producto, además de las características y contenido de humedad propias de la madera y del método de tratamiento que será utilizado. Sin embargo, es posible aumentar la penetrabilidad de un preservante altamente viscoso aplicando, durante el proceso de impregnación, temperaturas adecuadas que disminuyen la viscosidad del producto.

Dentro de las características de la madera que influyen en la penetrabilidad se encuentra el grado de porosidad que ésta posee y el hecho de si los conductos se encuentran o no taponados por resinas. Maderas con baja porosidad y con conductos taponados serán prácticamente imposibles de penetrar (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.6 Propiedades corrosivas

Un buen preservante es aquel que no es corrosivo para los metales de manera de no afectar las tinas donde se guardan en el proceso de inmersión (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.7 Propiedades de combustión

Los preservantes no deben aumentar la combustibilidad de la madera tratada, por lo que algunas formulaciones incluyen sustancias inhibidoras de la propagación del fuego (Manual del Grupo Andino, 1988).

2.6.8 Facilidad de aplicación

Deben ser de fácil aplicación por el hombre, de fácil incorporación a la madera y no interferir en los acabados que se realicen en la madera (Manual del Grupo Andino, 1988).

salud, por lo que su utilización ha disminuido significativamente en el mercado nacional e internacional hasta el punto de estar prohibido en algunos países, incluyendo Chile.

2.7.1 Problemas de salud generados por el PCPNa

El PCPNa es irritante para la piel y las mucosas, por lo que durante su manipulación se requiere adoptar precauciones para evitar el contacto directo. Las vías de ingreso de este compuesto químico al organismo son variadas, destacando el ingreso por ingestión, inhalación o a través de la piel. Esta última vía es la de mayor importancia en exposiciones laborales. Una vez absorbido, se distribuye por todo el organismo y una gran fracción se acumula en el hígado que lo metaboliza parcialmente.

Se debe tomar en cuenta que la vida media para la eliminación es de 30,2 h, por lo que se requerirán de 168 h para eliminar el 86% de una dosis de PCPNa de 0,5 mg/m³ la cual se obtiene en un día de exposición laboral.

Con la aparición de restricciones, durante los últimos 20 años el mercado maderero tuvo que encontrar productos antimancha alternativos a los productos clorados y las industrias químicas se han enfrentado al desafío de desarrollar nuevas sustancias químicas que sean capaces de inhibir el desarrollo de los agentes que causan la mancha azul, pero que a la vez presenten una adecuada inocuidad ecológica y toxicológica.

2.8 Tratamiento antimancha alternativo

En la elección del producto antimancha alternativo se debe tomar en cuenta su estabilidad y efectividad, porque en el caso de las exportaciones de madera verde desde Chile, el componente activo presente sobre ella no debiera degradarse antes que llegue al destinatario final, lo cual puede tardar alrededor de seis meses desde que se trató la madera.

Además, es imprescindible realizar un análisis de costo-beneficio. Muchos de los productos alternativos aceptados en los mercados mundiales son más caros que el PCPNa, por lo que se elige utilizar la dosis mínima efectiva del producto con el propósito de no encarecer el tratamiento. Esto implica correr el riesgo de que tal vez el baño no sea lo suficientemente eficiente (Rose, 1999).

2.8.1 Alternativas no químicas

Existe una variedad de procedimientos no químicos que reducen el riesgo de mancha, los que a excepción de “kiln drying” o secado al horno, no son aptos como único método de prevención, pero sí forman parte integral de una serie de estrategias para reducir la mancha azul.

Los procedimientos no químicos pueden ser categorizados en aquellos utilizados tanto antes como después del procesamiento de la madera (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

2.8.1.1 Prevención de mancha: pre-procesamiento

La cosecha de madera compromete la corteza, que es la barrera natural contra el ataque de hongos de mancha, por lo que uno de los mejores métodos que limitan el ataque de hongos de mancha es el retiro de la madera descortezada de los bosques lo más rápido posible. Además, es beneficioso realizar el corte de los troncos durante épocas del año con temperaturas más bajas, debido a que es entonces cuando los insectos y hongos de mancha están menos activos.

Un método simple y de bajo costo de prevención es rociar los troncos o sumergirlos en agua, ya que la madera con un alto contenido de humedad posee bajos niveles de oxígeno, lo que limita el crecimiento de agentes biológicos (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

La higiene alrededor de los aserraderos también ayuda a reducir el potencial de mancha azul. Es importante tener un control de la vegetación y realizar la eliminación de restos de madera. La presencia de vegetación, puede ser un ambiente propicio para el desarrollo de escarabajos que transportan esporas de hongos de mancha. La permanencia en el aserradero de pilas de troncos manchados o de residuos madereros como corteza y astillas, proveen de lugares para el crecimiento de hongos de mancha que pueden producir esporas que infestan maderas frescas (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

La selección y separación de los troncos debe ser realizada en un área sanitizada porque el corte de troncos manchados también puede generar la propagación de esporas y de hifas de hongos de mancha sobre las sierras, los rodillos y otras maquinarias usadas en los aserraderos, las que luego pueden ser dispersadas sobre los siguientes troncos libres de mancha (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

2.8.1.2 Prevención de mancha: post-procesamiento

Una vez que la madera ha sido cortada en trozas, es necesario disminuir el contenido de humedad bajo el 20% por peso, de tal forma de limitar el ataque biológico. En regiones con bajas precipitaciones es posible disminuir el contenido de humedad de la madera secándola al aire, sin embargo la mayoría de los aserraderos poseen temperaturas y humedades que son ideales para el crecimiento de los hongos de mancha. Por esta razón, el almacenamiento de las tablas debe ser efectuado en áreas con un adecuado intercambio de aire y las tablas deben ser ubicadas a no menos de 30 cm por sobre el suelo dejando un espacio suficiente entre las filas para que circule el aire (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

2.8.1.3 Protección biológica

El control biológico de mancha de madera ha tomado gran importancia entre las alternativas no químicas debido al aumento de conciencia frente al uso de compuestos químicos. En esta aproximación se aplica sobre la madera un organismo capaz de inhibir el crecimiento o las propiedades que tienen otros organismos de generar mancha.

Se trata de una estrategia de bioprotección que funciona por medio de varios mecanismos, como la competencia por nutrientes o espacio, la producción de compuestos antibióticos que inhiben el crecimiento del hongo de mancha o por medio de un microparasitismo de las hifas de los hongos (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

Se debe tener en cuenta, sin embargo, que las condiciones de operación en los aserraderos dificultan enormemente la aplicación de bioprotectores (The 2nd New Zealand Symposium, 1999). Además, existe poco conocimiento y estudios acerca de la bioprotección producto de la enorme efectividad de los tratamientos químicos.

Está claro entonces, que una poderosa estrategia es aquella que combina el uso de bioprotectores; alternativas no químicas usadas en pre y post procesamiento de la madera y el control del uso de compuestos químicos.

2.8.2 Alternativas químicas

En Chile se ha utilizado el PCPNa por más de 30 años. Sin embargo, debido a las razones antes planteadas, otros productos han ingresado en el mercado chileno reemplazándolo. Los productos antimancha que se han tornado más populares son 2,4,6 T-bromofenol (bajo los nombres comerciales de CS-400 y P-028); el dodecil dimetil amonio cloruro + 31PBC (NP-1) y cobre-8-quinolinoleato (PQ8) (The 2nd New Zealand Symposium, 1999).

2.9 Aspectos generales de suelos

El suelo es un cuerpo natural que forma parte de la capa superior de la superficie terrestre. Los suelos son sistemas naturales que mantienen interrelaciones con los demás componentes de los ecosistemas a través de flujos interactivos, donde los procesos físicos y biológicos interactúan de forma de mantener los ciclos del agua, energía y nutrientes.

Es un componente vital para el mantenimiento de la biodiversidad del ecosistema forestal, ya que sirve de soporte y controla la disponibilidad de agua y de nutrientes necesarios para el desarrollo de plantas. El suelo influye en la tasa de crecimiento del bosque y por lo tanto en la calidad de la madera, la resistencia de las especies frente al ataque de agentes biológicos y factores abióticos.

Por otro lado, el suelo funciona como un medio de reciclaje debido a sus capacidades de absorber, intercambiar, oxidar y precipitar la materia, amortiguando los componentes que pueden generarse por diversas fuentes de contaminación (<http://www.uach.cl/proforma/suelos/gcsuelo.pdf> ; Bohn y col., 1993)

El suelo es el resultado de la acción conjunta de agentes de meteorización. Se forma a través de procesos de intemperismo en las rocas. Cuando las rocas formadas debajo de la corteza terrestre quedan expuestas en la superficie de la tierra sufren transformaciones que dan origen a la composición de los sólidos y la solución de suelo. Estas transformaciones, se deben a condiciones físicas como erosión, congelamiento, descongelamiento, calentamiento y enfriamiento, y a condiciones químicas como exposición al agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos orgánicos (Bohn y col., 1993).

2.9.1 Factores de formación

Existen diversos tipos de suelos, que continuamente están evolucionando y adaptándose a los eventuales cambios ambientales. Las diferencias que existen entre ellos depende directamente de los factores de formación, tales como el material parental, el clima, el tiempo o duración del desarrollo del suelo, la vegetación, la topografía y la acción del hombre (Tosso, 1985; Rubio & Recartalá, 1998).

La roca o sustrato originario puede desempeñar un papel esencial en la evolución posterior del suelo cuando algunas de sus propiedades físicas o mineralógicas son heredadas por éste; como por ejemplo, la textura, la estructura y composición

mineralógica (Rubio & Recartalá, 1998). Básicamente existen tres tipos de rocas que originan los suelos, las rocas ígneas, las sedimentarias y las metamórficas, que se distinguen por el proceso de formación, lo que condiciona directamente la composición mineralógica que poseen.

La vegetación, la fauna y los microorganismos constituyen el componente biótico. La descomposición de este componente conduce a la formación de diversos tipos de humus que originan una diferenciación marcada en los distintos tipos de suelos. La vegetación, por otra parte, crea un microclima que favorece la estabilidad y buen funcionamiento del suelo, interviniendo en los ciclos de nutrientes y en los flujos de sustancias y energía que se producen en la interfase de la atmósfera. De esta forma, la vegetación contribuye directamente a la fertilidad y por ende a la productividad del suelo (Rubio & Recartalá, 1998).

Por otro lado, el clima (radiación solar, precipitación, humedad, temperatura y acción del viento) puede alterar el sustrato mineral, influir en la evolución de la materia orgánica y en el grado de lixiviación (Rubio & Recartalá, 1998).

La topografía o relieve está directamente relacionada con los procesos de erosión y las condiciones de movimiento de agua, como son la distribución, la retención y el drenaje del agua superficial. Dependiendo además del aspecto y dirección de la pendiente, habrá un microclima de suelo diferente, lo cual afecta en la distribución de la cubierta vegetal (Rubio & Recartalá, 1998).

El tiempo es un elemento necesario en la lenta evolución de los suelos, pero además puede actuar como un factor de diferenciación debido a la influencia de los cambios climáticos diarios, estacionales y anuales. Estos cambios repercuten en la biología, físico-química y evolución del suelo (Rubio & Recartalá, 1998).

Finalmente, el hombre con sus acciones interviene directa o indirectamente sobre el suelo. El uso adecuado de este recurso da lugar a la producción de bienes sin afectar las funciones del suelo. Sin embargo, existen acciones que impactan negativamente al recurso natural, afectando su estabilidad y evolución (Rubio & Recartalá, 1998).

2.10 Características de suelos volcánicos chilenos

Los suelos derivados de cenizas volcánicas se encuentran predominantemente en países de Asia, África, América y en menor escala en Oceanía y Europa. Estos suelos están localizados en las regiones eruptivas recientes, preferentemente alrededor del círculo de actividad volcánica y tectónica circumpacífico. Se presentan bajo climas variados desde subpolares a tropicales, que son regularmente húmedos (Tosso, 1985).

De acuerdo a la clasificación de la FAO-UNESCO, los suelos de cenizas volcánicas se clasifican como Andosoles. Estos son procedentes de materiales volcánicos y poseen baja densidad aparente (0,85 g/mL), elevada retención de agua y elevado contenido de carbono orgánico. Las cenizas de estos suelos están constituidos principalmente por vidrio volcánico, sin embargo, los Andosoles también pueden originarse de otros materiales piroclásticos, como el pómez y las arenas volcánicas. Se estima que el nivel mínimo de precipitación para formar los Andosoles se sitúa entre 800-1000 mm anuales (Tosso, 1985).

Las características particulares de estos suelos los tornan importantes en la producción de alimentos y en el desarrollo forestal. En América, los suelos volcánicos han estado estrechamente ligados al desarrollo agrícola y forestal, siendo una de las bases del crecimiento económico. En Chile representan entre el 50-60% del total de las 5.400.000 hectáreas de los suelos arables y una parte importante de esta cifra está ocupada por bosques entre la Región Metropolitana y la X Región (Tosso, 1985).

En Chile los Andosoles están representados por los Trumaos, Ñadis y suelos Pardo Arcillosos y Rojo Arcillosos, los cuales son bastante heterogéneos (Tosso, 1985).

2.10.1 Serie Diguillín

Los suelos derivados de cenizas volcánicas recientes, esto es los grupos Trumaos y Ñadis, son los que presentan mayor homogeneidad, por lo que sus Series pueden considerarse como puras.

La Familia Arrayán incluye las Series Arrayán, Diguillín y Bramadero. Estos se ubican en la parte central de la Depresión Intermedia desde la VII hasta la VIII Región a una altura entre 120-180 m.s.n.m. Corresponden a suelos profundos, de texturas medias, de color pardo muy oscuro en la superficie y pardo amarillento oscuros a pardo amarillento en profundidad. Esta familia constituye los mejores suelos de uso agrícola.

En la Tabla 2 se presentan los porcentajes que corresponden a cada Serie del total de la superficie ocupada por la Familia Arrayán.

Tabla 2. Distribución superficial de las Series de la Familia Arrayán (Tosso, 1985).

Serie	Símbolo	Superficie (ha)	%
Arrayán	AYR	22.750	19,17
Diguillín	DIG	90.687	76,41
Bramadero	BRA	5.250	4,42
Total	-	118.687	100,0

La Serie Diguillín es la más abundante dentro de la Familia Arrayán. Posee un buen drenaje y una temperatura media anual de 15,5°C. El contenido de carbono orgánico es elevado, del orden de 8,5 % entre 0-17 cm de profundidad, y 6,7% entre 17-44 cm. La textura de esta Serie, hasta los 44 cm de profundidad, está constituida primordialmente por una mezcla de limo, arena y por último arcilla. La densidad aparente fluctúa entre 0,85 g/mL y 0,79 g/mL.

2.11 Aspectos generales: carga iónica de los suelos

El suelo es una mezcla de sólidos orgánicos e inorgánicos, aire, agua y microorganismos. A través de la meteorización -que consta de un conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos que actúan sobre el medio rocoso- se origina la composición de los sólidos y la solución de suelo. La solución del suelo está constituida por una fina película de agua que rodea las partículas de suelo. Forma parte importante del ciclo de masa que se establece entre la atmósfera, la biósfera y la litósfera, al igual que las demás partes del suelo, como los coloides orgánicos e inorgánicos y el aire del suelo. De esta manera, la solución del suelo influye directamente sobre los procesos químicos que se desarrollan en el medio natural (Bohn y col., 1993; Honorato, 1993).

La solución del suelo está compuesta por solutos, sustancias que son electrolitos y no electrolitos, las que son fuentes de nutrientes para las plantas. Los iones ingresan a la solución del suelo mediante diversos mecanismos, dentro de los cuales se incluyen el intemperismo mineral, la descomposición de la materia orgánica, la lluvia, las sales contenidas en el agua de riego, la fertilización y la liberación de iones retenidos por la fracción coloidal o arcillosa del suelo. Son retenidos por el suelo, el cual mantiene un equilibrio de tal forma de evitar las pérdidas por lixiviación y mantener la disponibilidad de éstos para las plantas. La retención de los iones y moléculas por el suelo es posible mediante procesos que ocurren en el medio, como intercambio de cationes y aniones, precipitación, atracción electrostática débil, formación de complejos con la materia orgánica y retención dentro de las células microbianas. Estas interacciones dependen de la composición de los suelos y de las propiedades coloidales de la arcilla y de las fracciones orgánicas (Bohn y col., 1993).

2.11.1 Formación de carga en los suelos

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, los suelos presentan carga debido a que en él existen numerosos iones y también se producen diversas reacciones que la generan. La reactividad de los suelos está determinada por su área superficial, la cual está relacionada con el tamaño y forma de las partículas de suelo y la carga de la superficie.

La formación de carga está ligada a las fracciones de arcilla y de materia orgánica de los suelos. Los principales procesos de formación de carga son la sustitución isomórfica y la ionización de grupos funcionales sobre la superficie de los suelos. La sustitución isomórfica es el reemplazo de un ión por otro de tamaño similar que se produce dentro de la celda cristalina, durante la cristalización de silicatos laminares (Bohn y col., 1993).

Como se mencionó anteriormente, la fase sólida del suelo contiene componentes orgánicos e inorgánicos. Los minerales o componentes inorgánicos se dividen mayormente en minerales primarios y en menor proporción en minerales secundarios. Los silicatos laminares forman parte de los minerales secundarios específicamente minerales de la fracción arcillosa (Bohn y col., 1993).

La carga total de las partículas de suelo frecuentemente varía con el pH, es decir, dependen de él. El origen de la carga dependiente del pH, se debe a la ganancia o pérdida de H^+ de los grupos funcionales presentes en las superficies de los sólidos del suelo, tales como grupos hidroxilo (-OH), carboxilo (-COOH), fenólico (-C₆H₄OH) y amina (-NH₂). La carga positiva se genera a pH bajo y la carga negativa a pH alto. Por otra parte, la carga total del suelo corresponde a la suma algebraica de las cargas positivas y negativas. Los sólidos del suelo que contienen estos grupos funcionales incluyen los silicatos laminares, óxidos e hidróxidos hidratados y materia orgánica. La mayoría de los suelos tienen carga negativa, que son propias de los silicatos laminares y de la materia orgánica (Bohn y col., 1993).

Los silicatos constituyen aproximadamente el 80% de los minerales en las rocas. Su unidad básica es la agrupación de SiO_4^{4-} en disposición tetraédrica. Usualmente se encuentra presente en la red cristalina de los silicatos Al^{+3} . En muchas ocasiones ocurren sustituciones isomórficas entre cationes de la red cristalina, causando un desequilibrio entre las cargas con lo que se crean cargas negativas en la red, que son equilibradas adsorbiendo cationes de la disolución del suelo.

La materia orgánica, en tanto, consiste en restos de plantas y animales en diferentes estados de descomposición y humus. El humus es una mezcla de material orgánico de color café oscuro que ha sido modificado a partir de los tejidos originales de las plantas o sintetizado nuevamente por los organismos del suelo mediante procesos de humificación (descomposición, degradación y síntesis). Está constituido por sustancias no húmicas y sustancias húmicas. Las sustancias no húmicas son materiales orgánicos sencillos como azúcares y aminoácidos y materiales orgánicos de elevado peso molecular como polisacáridos y proteínas. En tanto, las húmicas son todas las demás sustancias que componen al humus (Bohn y col., 1993; Honorato, 1993).

Las sustancias húmicas se clasifican en huminas y ácidos húmicos de acuerdo a la solubilidad en hidróxido de sodio. Las huminas son insolubles y los ácidos húmicos son solubles en el solvente mencionado. A su vez, los ácidos húmicos se subdividen en ácidos húmicos himatomelánico y ácidos fúlvicos también basándose en su solubilidad en otros solventes como ácido clorhídrico y alcohol (Bohn y col., 1993).

La estructura y composición de las sustancias húmicas es compleja y no se conoce completamente, sin embargo, muchos investigadores concuerdan con que presentan un núcleo principal de carácter aromático unido a grupos radicales en su periferia que favorecen la polimerización. Los principales núcleos son benceno, naftaleno, antraceno, furano, pirrol, indol, piridina, quinolina y los grupos funcionales importantes son grupos carboxílico, hidroxílico, fenólico, quinónico, cetónico y metoxílico (Bohn y col., 1993; Honorato, 1993). (Figura 4).

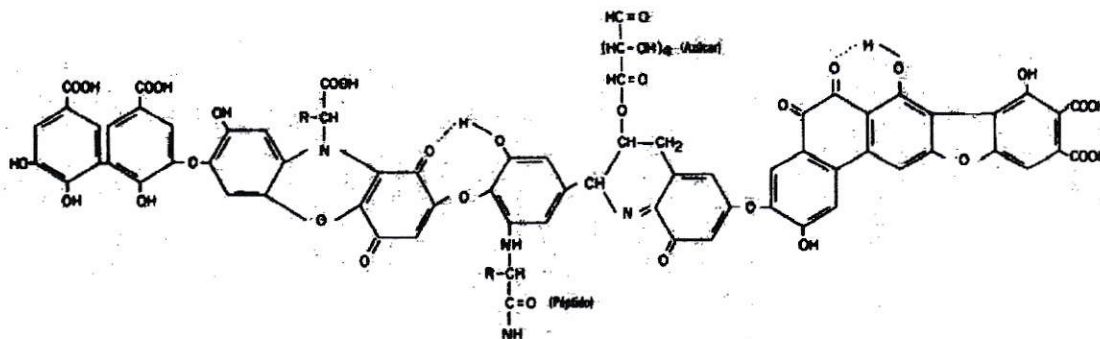


Figura 4. Estructura hipotética del ácido húmico (Bohn y col., 1993).

2.11.2 Retención iónica y molecular

Muchos de los componentes de la fase sólida del suelo retienen moléculas o iones en forma permanente o momentánea. Debido a lo anterior, una de las importantes propiedades del humus es la de poder combinarse con moléculas orgánicas por medio de la adsorción, lo cual influye en la persistencia y biodegradabilidad de muchos compuestos. El fenómeno de adsorción es aquel mediante el cual una sustancia se une a una superficie al ser atraída por fuerzas electrostáticas y de van der Waals.

En la presente memoria de título se utilizan compuestos orgánicos polares, las sales cuaternarias de amonio, que pueden formar enlaces de tipo iónico con los silicatos laminares y con la fracción húmica de la materia orgánica.

El enlace iónico se lleva a cabo entre iones de carga opuesta, esto es, entre un ión cargado positivamente y otro cargado negativamente, donde los electrones de la capa externa se transfieren completamente de un ión a otro formando un par iónico unido por fuerzas electrostáticas.

La formación de cualquier compuesto a partir de los correspondientes elementos está íntimamente relacionada con la estructura interna de los átomos que han de enlazarse y, en particular, con la configuración adoptada por sus electrones más externos.

Algunos átomos cargados eléctricamente liberan con cierta facilidad sus electrones más externos dando lugar a iones de signo positivo o cationes. En tanto, existen otros átomos que tienden a incorporar electrones en su última capa convirtiéndose en iones de signo negativo o aniones, razón por la que son considerados como electronegativos.

La ganancia o la pérdida de electrones por parte de iones para formar un enlace iónico se lleva a cabo debido a que las configuraciones electrónicas formadas por las capas completas son más estables (Chang, 1992).

Por otro lado, se tienen los enlaces formados debido a fuerzas de van der Waals. Estas son fuerzas intermoleculares de largo alcance que pueden ser divididas en tres categorías: las fuerzas electrostáticas, las de inducción y las de dispersión. Las fuerzas electrostáticas se dan entre moléculas polares, es decir aquellas que tienen dipolos permanentes; las fuerzas de inducción, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido y las de dispersión entre dipolos inducidos (Chang, 1992; Peña, 1984).

2.12 Método analítico

La determinación de los productos I y II, compuestos por sales cuaternarias de amonio, en los lixiviados de madera de *Pinus Radiata D. Don* y el estudio preliminar de la retención de estos en un suelo chileno, Serie Diguillín, atribuyen la necesidad de realizar la optimización de un método analítico que consta de la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias de amonio y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración en 1,2-dicloroetano, a pH 7,0 utilizando un tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio 0,1 mol/L. Los pares iónicos formados fueron determinados mediante espectrofotometría clásica en el rango ultravioleta-visible.

III. OBJETIVOS

3.1 Objetivos generales

El objetivo de la presente memoria de título es determinar cuantitativamente los productos I y II, que están siendo desarrollados por Química Italquim Ltda., en los lixiviados de madera bañada con estos productos antimancha. Comprende igualmente, realizar un análisis comparativo de la presencia de ambos productos en el lixiviado de acuerdo a los tiempos de inmersión y de lavado al que serán sometidas las probetas sólidas de madera. Además, realizar un estudio preliminar del grado de retención de dichos preservantes de madera en un suelo chileno de tipo volcánico, la Serie Diguillín, analizando la implicancia ambiental que pueda generar su presencia en el suelo.

3.2 Objetivos específicos

1. Determinación cualitativa de las bandas espectrales de los productos I y II.
2. Validación del método analítico existente basado en espectrofotometría clásica para determinar cuantitativamente los productos antimancha de acuerdo a la sensibilidad, selectividad y precisión requeridos.
3. Determinación cuantitativa de los productos antimancha en los lixiviados de madera a diferentes tiempos de lavado en agua potable.
4. Estudio preliminar de la retención de los productos I y II en columnas de suelo.
5. Determinación cuantitativa de los productos antimancha en el percolado de las columnas de suelo.
6. Evaluación de datos.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos y materiales

Se usaron los siguientes reactivos de grado analítico: p-nitrofenol (>98% de pureza, Merck), hidróxido de sodio (>99% de pureza, Merck), fosfato monoácido y diácido de potasio (>99% de pureza, Merck) y solvente 1,2-dicloroetano (DCE) (de grado analítico, Merck).

En el estudio de lixiviado de madera se utilizaron probetas sólidas obtenidas de troncos de madera verde de *Pinus radiata* D. Don (con porcentaje de humedad entre 80% y 70%) provenientes de Pantanillo, Constitución. El corte del tronco a probetas de dimensiones 7x20x70 mm se realizó en aserraderos de la Universidad de Chile y de la Universidad Tecnológica Metropolitana. (Figura 5)

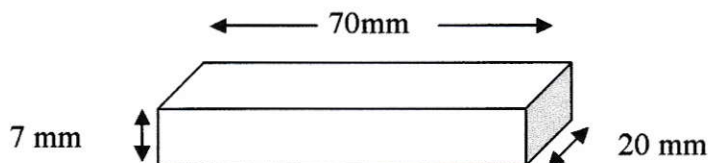


Figura 5. Probetas de madera sólida de *Pinus Radiata* D. Don

En el estudio preliminar de retención de los productos antimancha se utilizó la Serie Diguillín. La muestra de suelo se obtuvo entre la ciudad de Chillán y el pueblo Yungay (aproximadamente 36°50' Lat. Sur, 72° Long Oeste) en las cercanías del río Diguillín.

4.2 Aparatos e instrumentos

La determinación de los productos I y II se realizó por espectrofotometría clásica en un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu modelo UV-1603 usando celdas de cuarzo de 10 mm de paso óptico. En la preparación de todas las soluciones se utilizó agua destilada obtenida del destilador modelo GFL-2001-4.

4.3 Soluciones

Los productos antimancha I y II están compuestos por diferentes proporciones de dos sales cuaternarias de amonio: sal (A) de tipo aromática y sal (B) de tipo alifática. Estos productos fueron elaborados y proporcionados por Química Italquim Ltda.

A partir de las soluciones originales de productos antimancha I y II entregadas, de concentración 1,374 y 1,369 mol/L, respectivamente, se prepararon soluciones de los productos a las concentraciones requeridas para el proceso de inmersión. Los productos I y II fueron preparados al 6% v/v en presencia de borato al 2,5% p/v. Las densidades de las soluciones de los productos I y II a las concentraciones antes indicadas son 0,981 y 0,969 g/mL respectivamente.

Las soluciones originales de las sales cuaternarias de amonio A y B, de concentraciones 1,379 y 2,08 mol/L, respectivamente, fueron elaboradas y proporcionadas por Química Italquim Ltda.

4.3.1 Solución de producto I de concentración $8,24 \times 10^{-2}$ mol/L

A un matraz de aforo de 500 mL se agregó una alícuota de 30 mL del producto I de concentración 1,374 mol/L y 12,5 g de borato comercial y se aforó hasta la marca con agua destilada. Además, se prepararon soluciones de producto I de menores concentraciones realizando las diluciones apropiadas usando agua destilada.

4.3.2 Solución de producto II de concentración $8,22 \times 10^{-2}$ mol/L

A un matraz de aforo de 500 mL se agregó una alícuota de 30 mL del producto I de concentración 1,369 mol/L y 12,5 g de borato comercial y se aforó hasta la marca con agua destilada. Las soluciones de producto II de menores concentraciones, se prepararon por dilución usando como solvente agua desionizada.

4.3.3 Solución de sales A y B de concentraciones 1,379 mol/L y 2,08 mol/L respectivamente

Se realizaron diluciones adecuadas de las sales aromática y alifática tomando alícuotas de las soluciones originales y usando como solvente agua desionizada.

4.3.4 Solución de p-nitrofenato de sodio de concentración $7,19 \times 10^{-4}$ mol/L (100mg/L)

Se preparó la solución disolviendo 100 mg de p-nitrofenol en hidróxido de sodio 1×10^{-3} mol/L y se aforó hasta 1 L con agua destilada.

4.3.5 Solución tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio 0,1 mol/L

Se preparó la solución tampón a pH 7,0 disolviendo en un matraz de aforo de 500 mL 4,171 g de KH_2PO_4 y 4,460 g de K_2HPO_4 y se aforó hasta la marca con agua destilada.

4.4 Procedimientos

4.4.1 Procedimiento para la obtención de muestras de suelo

Se realizaron calicatas de 50 cm x 50 cm y una vez delimitada el área, se retiraron los primeros 20 cm de la superficie del suelo. Se tomaron muestras de suelo desde 20 cm a 30 cm. Cada muestra de suelo se tamizó in-situ utilizando un tamiz metálico de 2 mm y luego se guardó en frascos plásticos herméticos para conservar su humedad.

4.4.2 Procedimiento para la preparación de muestras de lixiviado

Se dispuso de 160 probetas de madera verde en total, 80 destinadas para ser bañadas con el producto I (al 6% v/v en presencia de borato al 2,5% p/v) las 80 restantes para ser tratadas con el producto II (al 6% v/v en presencia de borato al 2,5% p/v). De las 80 probetas a ser tratadas con los respectivos productos, 40 se bañaron en 500 mL durante 15 s y las 40 restantes en 500 mL durante 30 s y se dejaron en desecadoras durante 48 h. Las probetas bañadas en los productos I o II durante los mencionados tiempos de inmersión se dividieron en grupos de 10 cada una y se sometieron a 4 tiempos de lavado

diferentes en 250 mL de agua potable, 12 h, 24 h, 36 h y 48 h. Así se obtuvieron las siguientes muestras de lixiviado de madera para cada producto antimancha:

- de 15 s de inmersión y 12 h de lavado
- de 15 s de inmersión y 24 h de lavado
- de 15 s de inmersión y 36 h de lavado
- de 15 s de inmersión y 48 h de lavado
- de 30 s de inmersión y 12 h de lavado
- de 30 s de inmersión y 24 h de lavado
- de 30 s de inmersión y 36 h de lavado
- de 30 s de inmersión y 48 h de lavado

Se realizaron triplicados de las muestras de lixiviado y un blanco para cada condición.

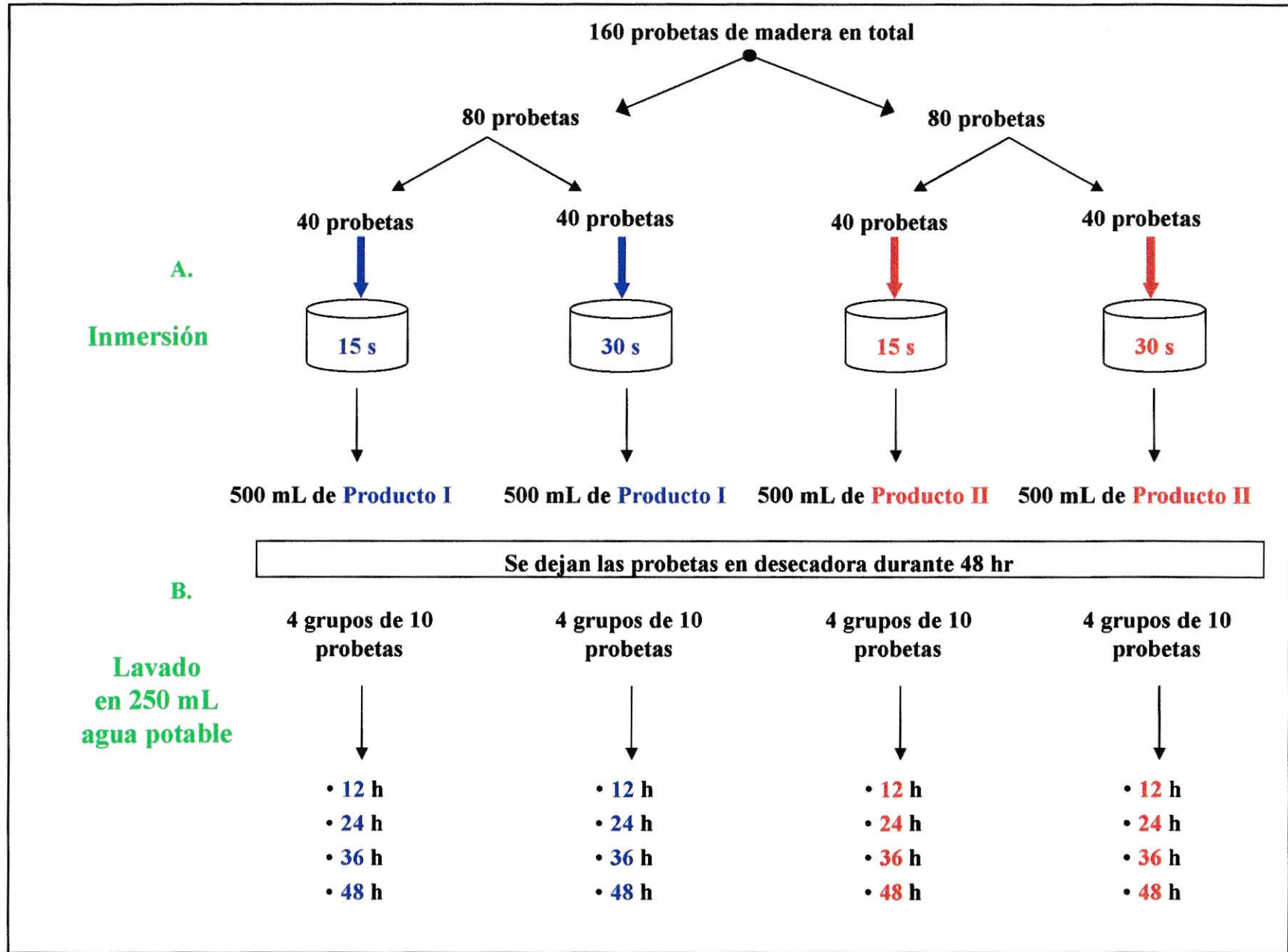
El protocolo de trabajo antes mencionado se ilustra en las Figuras 6 y 7 y los códigos de cada muestra de lixiviado se presentan en el anexo D.1.

Se recolectaron los lixiviados de madera tratada en los productos I y II y se guardaron para realizar el posterior análisis espectrofotométrico.



Figura 6. Inmersión de las probetas de madera en productos antimancha y lavado en agua potable.

Figura 7. Preparación de muestras de lixiviado



4.4.3 Procedimiento para la preparación de blancos de madera

Los blancos de madera corresponden a lixiviado de madera tratada solamente con soluciones acuosas de borato al 2,5% p/v siguiendo el mismo procedimiento de inmersión y de lavado. Los procesos de inmersión y de lavado utilizados se llevaron a cabo de la misma manera descrita en el punto 4.4.2.

4.5 Ensayo preliminar: método analítico

4.5.1 Determinación cualitativa de la banda espectral del producto I

Se realizó un barrido espectrofotométrico en el rango UV-visible de los pares iónicos formados entre las sales cuaternarias de amonio que componen a los productos antimancha y p-nitrofenato de sodio, sin preconcentrar en DCE. Para ello se añadieron a un matraz erlenmeyer de 250 mL, 10 mL de agua desionizada, 3 mL de solución tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio a pH 7,0, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y 1 mL de producto I. Se varió la concentración del producto I de manera de obtener concentraciones en la fase acuosa de 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 3×10^{-3} y 4×10^{-3} mol/L. Estas soluciones se midieron contra un blanco de reactivo. La solución de blanco de reactivo se preparó añadiendo a un matraz erlenmeyer 11 mL de agua destilada, 3 mL de solución tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio a pH 7,0 y 3 mL de p-nitrofenato de sodio.

4.5.2 Determinación cualitativa de la banda espectral de muestra de lixiviado de madera MPI 3048

Se procedió de igual manera a la descrita en el punto 4.5.1 con el objeto de comparar las bandas espectrales obtenidas para el producto I con la de una muestra de lixiviado de madera tratada con el mismo producto. Además, se analizó el efecto de la dilución del blanco de madera sobre la señal analítica de la muestra MPI3048. Para ello se realizaron mediciones de la muestra antes mencionada diluida 1:2, y 1:4 contra los blancos de madera bajo igual factor de dilución.

Se seleccionó trabajar con la muestra de lixiviado obtenida bajo las condiciones más extremas de inmersión y de lavado, esto es un tiempo de inmersión y de lavado de 30 s y 48 h respectivamente.

Se midió la muestra en el rango UV-visible contra blanco de madera bajo las mismas condiciones de inmersión, lavado y dilución. La solución de blanco de madera se preparó añadiendo a un matraz erlenmeyer 10 mL de agua desionizada, 3 mL de solución tampón, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y 1 mL de blanco de madera.

4.5.3 Determinación cualitativa de las bandas espectrales de las sales cuaternarias de amonio A y B

Se prepararon soluciones de las sales cuaternarias de amonio A (de tipo aromática) y B (de tipo alifática) de concentración 8×10^{-4} mol/L, las que se midieron directamente en el espectrofotómetro contra blanco de reactivo de agua desionizada. Se realizó un barrido en el rango completo UV-visible.

4.5.4 Preconcentración en DCE de los pares iónicos de las sales A, B y mezclas de éstas usando como contraión p-nitrofenato de sodio

Se realizó la preconcentración en DCE de los pares iónicos formados entre las sales cuaternarias de amonio de tipo A, B y mezclas de ambas con p-nitrofenato de sodio basándose en el método analítico “Simultaneous determination of o- and p-nitrophenol by first derivative spectrophotometry” (Toral y col., 1999). A un embudo de separación se agregaron 20 mL de agua desionizada, 3 mL de solución tampón, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y 1 mL de sal cuaternaria de amonio de tipo A o B de concentraciones 8×10^{-4} mol/L. Para la medición de la mezcla de las sales A y B se agregó al embudo 1 mL de cada sal de concentraciones 8×10^{-4} mol/L cada una.

Se completó a un volumen final de 50 mL utilizando agua desionizada y se agitó durante 30 s. Posteriormente, se añadieron 5 mL de DCE y se volvió a agitar por 3 min.

Se dejó reposando el embudo de separación, se secó el vástago, se realizó la extracción de la fase orgánica y se midió en el espectrofotómetro.

4.5.5 Validación del método analítico

Se realizó la validación del método analítico espectrofotométrico “Simultaneous determination of o- and p-nitrophenol by first derivative spectrophotometry” (Toral y col., 1999) para realizar la determinación de las sales cuaternarias de amonio en estudio.

Debido a que los productos I y II presentan prácticamente el mismo comportamiento y la misma banda espectral que las sales A y B, la optimización de las variables tiempo de agitación y número de extracciones se llevó a cabo sólo para las sales cuaternarias de amonio.

4.5.6 Optimización del tiempo de agitación

Se realizaron extracciones en DCE del par iónico formado entre las sales A y B y p-nitrofenato de sodio variando el tiempo de agitación de 3 a 5 min. Para el estudio se agregaron a un embudo 20 mL de agua desionizada, 3 mL de solución tampón, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y 0,750 mL de la sal respectiva de concentración 4×10^{-4} mol/L. Se completó el volumen final a 50 mL, se agregaron 5 mL de DCE y se varió la agitación según lo mencionado.

4.5.7 Optimización del número de extracciones

Se realizó la medición de los pares iónicos variando el número de extracciones en DCE hasta obtener señales cuantitativas. Para esta optimización se tomaron en cuenta 3 extracciones en el solvente orgánico mencionado, realizando el mismo procedimiento anterior.

4.6 Procedimiento general de extracción

A un embudo de separación se agregaron 20 mL de agua desionizada, 3 mL de solución tampón a pH 7,0, 3 mL de p-nitrofenato de sodio y alícuotas adecuadas de muestras de lixiviados de madera tratadas con los productos I o II. Se completó a un volumen final de 50 mL utilizando agua desionizada.

Se realizó una primera agitación de 30 s para asegurar la formación del par iónico. Luego se añadieron al embudo 5 mL de DCE, se agitó durante 3 min y se secó el vástago. Esto constituyó la primera extracción, que se recolectó en un tubo de ensayo. Posteriormente, se extrajo el par iónico por segunda vez utilizando otros 5 mL del mismo solvente orgánico. Esta segunda porción de fase orgánica, se recolectó en el mismo tubo de ensayo que contiene la primera extracción.

Previo a la medición, en el espectrofotómetro se homogenizó la fase orgánica agitando durante algunos segundos y se midieron contra sus respectivos blancos de reactivo.

4.7 Curvas de calibración de blanco de madera enriquecido con los productos I y II

Las curvas de calibración para los productos I y II se realizaron aplicando el procedimiento general en presencia de 2 mL de blanco de madera de 30 s de inmersión y 48 h de lavado. Se añadieron alícuotas de los respectivos productos de concentración 4×10^{-4} mol/L, de tal forma de obtener las concentraciones en la fase acuosa que varían desde 5×10^{-6} hasta 11×10^{-6} mol/L. En cada solución se midió la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia por espectrofotometría clásica entre 600-190 nm.

4.8 Determinación de los productos I y II en las muestras de lixiviado de madera

Se realizó la medición espectrofotométrica de las muestras tomando en cuenta el adecuado tiempo de agitación y número de extracciones.

Las extracciones de las muestras con diferentes tiempos de inmersión y de lavado se realizaron de acuerdo al procedimiento general utilizando 4 mL de cada muestra. Las muestras se midieron contra sus respectivos blancos de madera preparados bajo las mismas condiciones de inmersión y de lavado. Para la extracción de los blancos de madera se aplicó el procedimiento general y se añadió al embudo 4 mL del blanco correspondiente.

4.9 Ensayo preliminar: suelo Serie Diguillín

4.9.1 Determinación de humedad

El porcentaje de humedad del suelo se determinó mediante la pérdida de peso a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, descrita en el anexo C.1 y se calculó de acuerdo a la expresión 1.

4.9.2 Columnas de suelo

Se realizaron ensayos preliminares de manera de seleccionar el mejor montaje y las correctas dimensiones de las columnas a utilizar.

4.9.2.1 Montaje de las columnas

En el montaje de las columnas se utilizaron tubos de PVC sujetos a un soporte universal. Se tapó la salida de las columnas con una tela fina permitiendo el paso de los productos antimancha e impidiendo el escurrimiento de partículas de suelo. Este diseño se ilustra en la Figura 8.

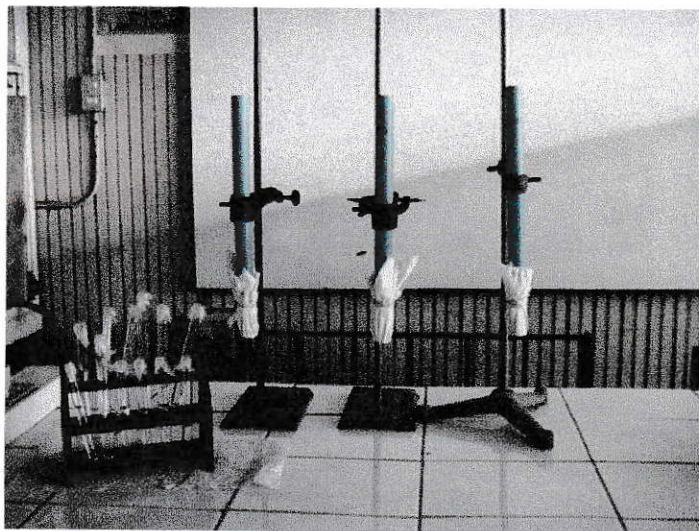


Figura 8. Montaje de las columnas de suelo Diguillín.

4.9.2.2 Elección de las dimensiones de las columnas

Para seleccionar las dimensiones de las columnas a utilizar en el estudio de saturación del suelo con los productos I y II, se dispuso de columnas con diferente volumen. Los volúmenes de las columnas estudiadas fueron de 589 cm^3 , $62,83\text{ cm}^3$, y $25,13\text{ cm}^3$ y la masa de suelo seco

al aire añadida a cada columna fue de 365 g, 39 g y 15,6 g respectivamente. Las columnas estudiadas se muestran en la Figura 9.

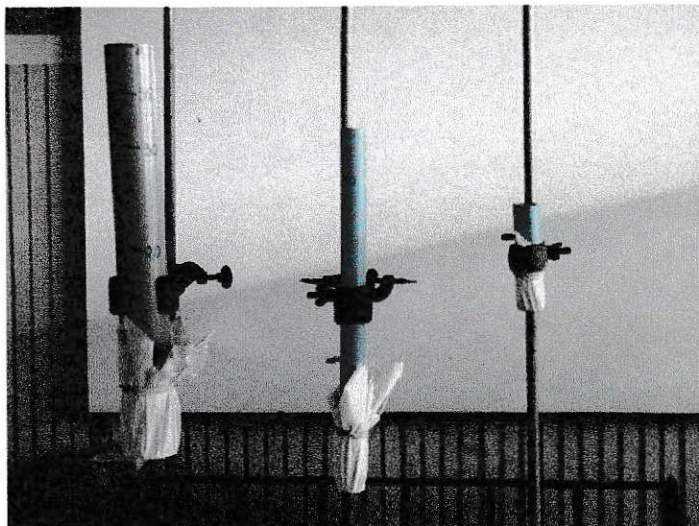


Figura 9. Selección de las dimensiones de las columnas.

Se llenaron las columnas con suelo de la Serie Diguillín, se compactó el suelo mediante suaves golpes y se saturó con agua destilada. Se dejó percolar toda el agua que no fue retenida por el suelo y posteriormente se agregaron diferentes cantidades de producto de acuerdo al volumen de cada columna bajo estudio. De esta manera se agregaron 20 mL de producto a las columnas de volumen igual a $25,13 \text{ cm}^3$ (15,6 g de suelo seco al aire), 120 mL a las de $62,83 \text{ cm}^3$ (39 g de suelo seco al aire) y 250 mL a las de 589 cm^3 (365 g de suelo seco al aire).

Se recolectó en vasos precipitados el percolado total para el posterior análisis espectrofotométrico siguiendo el procedimiento general de extracción descrito en el punto 4.6.

Las muestras de percolado fueron medidas en el espectrofotómetro contra blanco de suelo. Se prepararon blancos de suelo de la misma manera que las muestras, esto es, se saturó con la misma cantidad de agua destilada dependiendo de las dimensiones de los tubos, sin embargo, en vez de añadir producto, se agregó una solución de borato al 2,5% p/v.

4.10 Curvas de calibración de blanco de suelo enriquecido con los productos I y II

Las curvas de calibración para los productos I y II se realizaron aplicando el procedimiento general en presencia de 2 mL de blanco de suelo. Se añadieron alícuotas de los respectivos productos de concentración 4×10^{-4} mol/L, de tal forma de obtener el siguiente rango de concentración en la fase acuosa: 6×10^{-6} hasta 10×10^{-6} mol/L. En cada solución se midió la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia por espectrofotometría clásica entre 600-190 nm.

4.11 Estudio de saturación de suelo Diguillín con los productos I y II y su determinación espectrofotométrica

Se realizó el montaje de las columnas de suelo de volumen $62,83 \text{ cm}^3$ y se agregaron 39 g de suelo seco al aire. Se saturaron las columnas previamente compactadas con 40 mL de agua destilada y se añadieron 120 mL del producto respectivo al 6% v/v en presencia de borato al 2,5% p/v. Se recolectaron alícuotas separadas de 10 mL de percolado en tubos de ensayo hasta no observar más goteo y se realizaron duplicados de la experiencia anterior para los productos I y II.

Posteriormente, se realizó la extracción de las muestras de percolado siguiendo el procedimiento general de extracción descrito en el punto 4.6 y realizando las diluciones adecuadas.

V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Ensayo preliminar: método analítico

Los ensayos preliminares del método analítico estuvieron enfocados en la determinación de las bandas espectrales de los productos antimancha I y II y de las sales A y B que los componen. Lo anterior se realizó con el fin de definir la zona del espectro UV-visible donde absorben los componentes en estudio y en la validación de un método analítico robusto para su posterior determinación cuantitativa.

5.1.2 Bandas espectrales cualitativas del producto I

Los productos antimancha I y II fueron elaborados por Química Italquim Ltda., sin embargo, la zona de absorción de ambos productos se desconocía. A raíz de ello, se realizó un barrido espectrofotométrico de manera de determinar cualitativamente sus señales analíticas.

Las bandas espectrales del producto I se muestran en la Figura 10, así como también la del blanco de madera. Cabe mencionar que las señales del producto II son prácticamente idénticas a las del producto I.

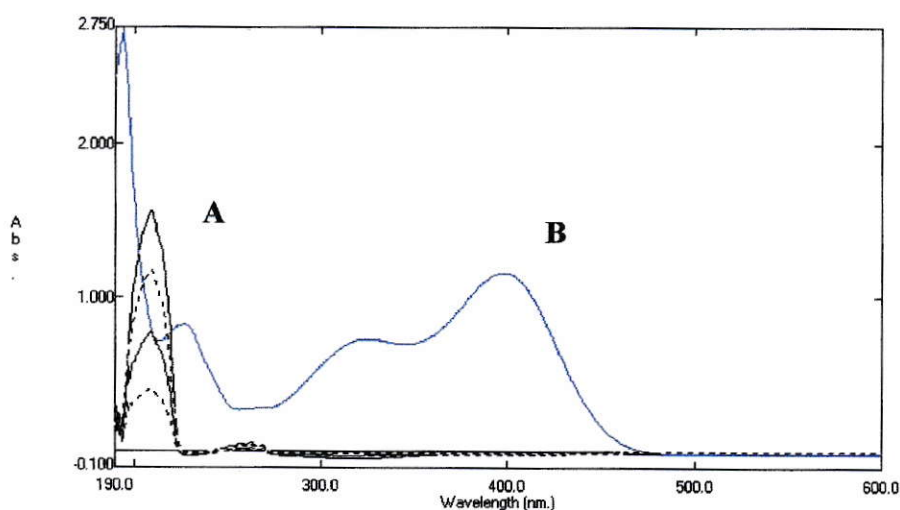


Figura 10. Espectros de producto I medidos contra blanco de madera y espectro de blanco de madera contra aire: (A) producto I de concentración variada 1×10^{-3} , 2×10^{-3} , 3×10^{-3} y 4×10^{-3} mol/L, (B) blanco de madera.

Como se puede observar en la Figura 10, el producto I absorbe cercano al límite UV del equipo a una longitud de onda de máxima absorbancia de 207 nm. A pesar de que existe buena correlación entre el tamaño de los espectros y la concentración, esta zona límite no es recomendable para realizar mediciones debido a una mayor presencia de radiación dispersada que puede afectar la banda espectral. En esta zona se pueden producir desviaciones instrumentales de la Ley de Beer, por lo que es una zona de mayor ruido, poco confiable e inespecífica.

Dentro de las desviaciones de la Ley de Beer mencionadas en el anexo A.7, se encuentran las desviaciones instrumentales. Estas pueden deberse tanto a la presencia de radiaciones policromáticas como de radiación parásita. El haz de salida de un monocromador puede estar contaminado con pequeñas cantidades de radiación dispersada o parásita cuyas longitudes de onda son diferentes a las de la radiación principal. Esta radiación no deseada puede ser causada por dispersiones y reflexiones procedentes de diversos componentes ópticos y del propio monocromador, debido a imperfecciones mecánicas originadas en su fabricación y a la presencia de partículas de polvo sobre diversas superficies.

Cuando se realizan medidas en presencia de radiación parásita, el valor de absorbancia se altera debido a que incluye la potencia de este tipo de radiación (P_x), y su expresión final resulta ser la siguiente:

$$A' = \frac{\log P_0 + P_x}{P + P_x}$$

La alteración que se produce sobre la absorbancia es siempre negativa cuando se debe a desviaciones instrumentales. Algunas veces incluso puede producir la aparición de falsos picos de absorción.

5.1.3 Espectros de muestra de lixiviado de madera: MPI3048

La madera es un sustrato natural complejo que contiene numerosos compuestos orgánicos, por lo que se desconocía si éstos podían reaccionar con el producto alterando

su señal analítica. Debido a esto, se midió la muestra MPI3048 con el fin de comparar su banda espectral con la obtenida para el producto I, el cual fue usado en el proceso de inmersión de dicha muestra. Los espectros de la muestra y del blanco de madera se presentan en la Figura 11.

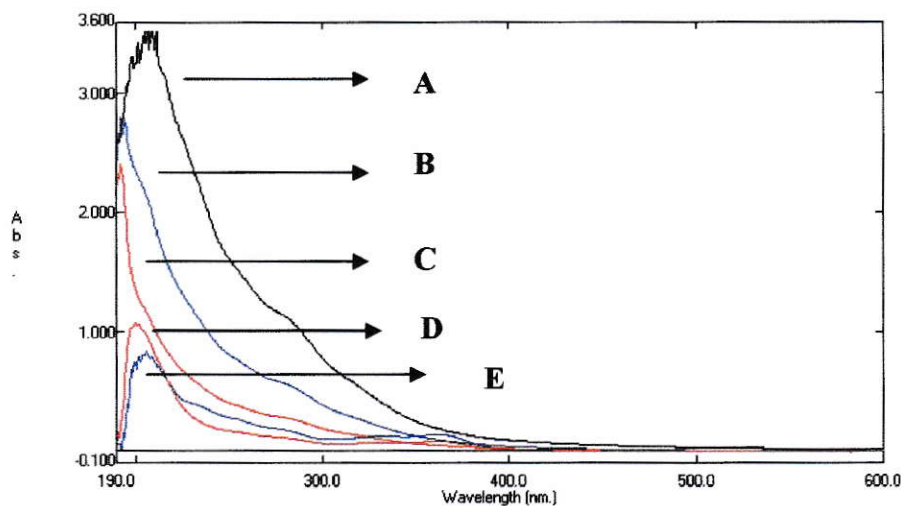


Figura 11. Espectros de blanco de madera de 30 s de inmersión y 48 h de lavado sobre la banda espectral de la muestra MPI3048 a diferentes diluciones: (A) blanco de madera, (B) blanco de madera diluido 1:2, (C) blanco de madera diluido 1:4, (D) muestra diluida 1:4 y (E) muestra diluida 1:2.

En la Figura 11 A se observa que la solución de blanco de madera contiene numerosos compuestos aromáticos que son solubles en agua y que absorben en el rango completo del UV cercano, entre los 400–190 nm. Al comparar los espectros del blanco de madera con los obtenidos para el producto I y para la muestra, se observa que la primera es mucho más intensa que las otras dos, lo que puede causar error en la medición de la absorbancia final del producto y de la muestra. Además, se presenta una clara influencia de la concentración del blanco de madera sobre la banda espectral de la muestra, de tal forma que al medir una muestra contra un blanco de madera, ambos diluidos a la misma razón de 1:4, la señal del blanco de madera disminuye y la de la muestra aumenta y se estabiliza (Figura 11 C y D).

Lo anterior se debe a que el equipo espectrofotométrico presenta menor resolución cuando las absorbancias de las señales se encuentran fuera de la zona de medición del equipo, esto es cuando las absorbancias son mayores o cercanas a 3. Las señales de los blancos de madera A y B mostradas en la Figura 11 están en la zona límite de medición del instrumento por lo que están indeterminadas y presentan mayor ruido.

Como la muestra se midió contra el blanco de madera, ambos diluidos a la razón de 1:2, al estar indefinida la señal del blanco de madera, la señal de la muestra se determinó con error. Sin embargo, la señal del blanco de madera diluido 1:4 está siendo definida dentro del límite del equipo, no presenta ruido y la interferencia producida por los compuestos aromáticos de la madera disminuye, por lo que la señal de la muestra diluida a la misma razón se estabiliza y aumenta.

Por otro lado de la determinación cualitativa de la muestra MPI3048 se comprobó que presenta una banda espectral a la misma longitud de onda que la de los productos I y II, esto es a 207 nm.

5.1.4 Bandas espectrales cualitativas de las sales A y B

Los productos I y II están compuestos en diferentes proporciones por las sales cuaternarias de amonio A y B, cuyas longitudes de onda de absorbancia también se desconocían. Se realizó un barrido espectrofotométrico de estas sales con el propósito de conocer sus conductas espectrales así como sus señales analíticas. Estas se presentan en la Figura 12.

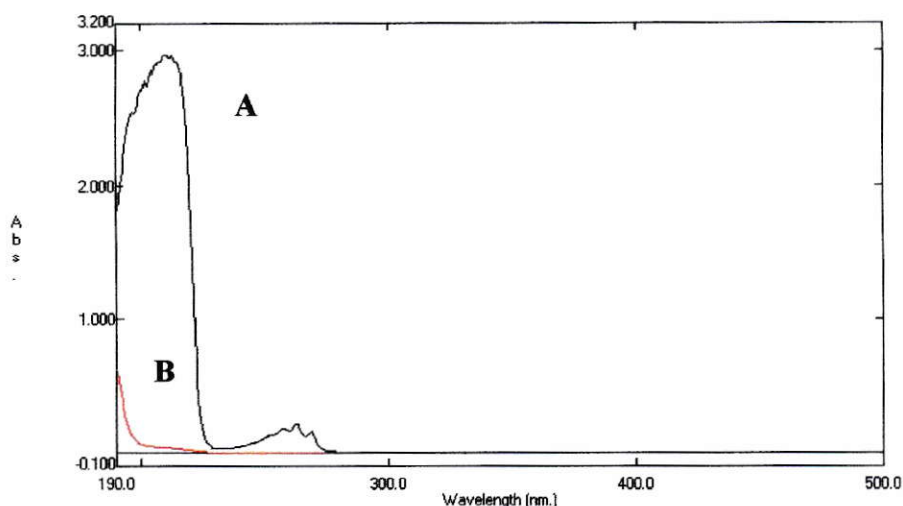


Figura 12. Espectros de absorbancia de sales cuaternarias de amonio: (A) sal de tipo aromática A, (B) sal de tipo alifática B.

Como resultado se obtiene que la sal A absorbe a los 207 nm, al igual que los productos I y II y la muestra de lixiviado de madera. En cambio, no se observa la banda espectral de la sal B en la zona del UV cercano, ya que esta sal cuaternaria de amonio contiene enlaces sigma-sigma.

La razón de ello es que las energías de excitación asociadas a los electrones que forman enlaces covalentes sigma son extremadamente elevadas por lo cual su absorción está restringida a bajas longitudes de onda correspondientes a la región de UV vacío ($\lambda < 185$ nm). Generalmente se presentan dificultades significativas al trabajar en esta región por lo que se opta por realizar investigaciones espectrofotométricas en las regiones del UV cercano y visible.

De los resultados anteriores se puede inferir que los espectros que se obtienen para los productos I y II corresponden solamente al aporte de la sal A y no de la mezcla de ambas sales que realmente los componen. Estos resultados muestran por tanto, la necesidad de validar un método selectivo para determinar los productos antimancha en la zona del UV cercano o visible.

5.1.5 Bandas espectrales de los pares iónicos formados entre p-nitrofenato de sodio y las sales A, B y mezcla de éstas, preconcentradas en DCE

Se realizó la preconcentración en DCE de los pares iónicos de las sales A y B y la mezcla de éstas, utilizando como contraión p-nitrofenato de sodio de manera de poder desplazar sus bandas de absorción a longitudes de onda de menor energía. La razón de ello, es que en esta zona las desviaciones a causa de radiación parásita son prácticamente nulas por lo que existe menor ruido. En la Figura 13 se presentan los espectros de los pares iónicos formados entre las sales cuaternarias de amonio y mezcla de éstas.

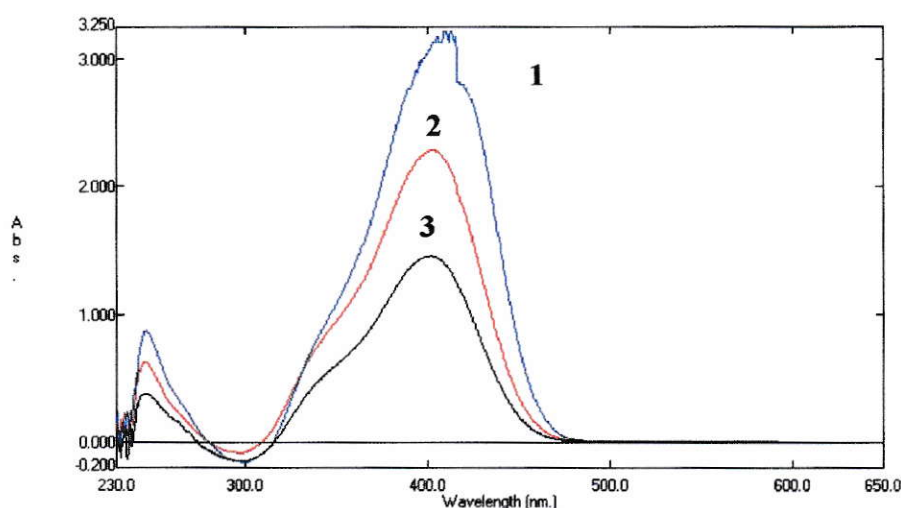


Figura 13. Espectros de absorción de: (1) mezcla de 1 mL de sal A 8×10^{-4} mol/L y 1 mL de sal B 8×10^{-4} mol/L; (2) 1 mL de sal B 8×10^{-4} mol/L y (3) 1 mL de sal A 8×10^{-4} mol/L.

Es posible comprobar que los espectros mostrados en la Figura 13 corresponden a los espectros de los pares iónicos formados con las sales cuaternarias de amonio y p-nitrofenato de sodio debido a que la forma de las bandas y su longitud de máxima absorción son atribuibles al grupo nitro del contraión usado, cuya absorción es característica de la zona entorno a los 400 nm.

Los pares iónicos de las sales cuaternarias de amonio y la mezcla de éstas presentan bandas espectrales que son proporcionales a la concentración.

Se observa además que el par iónico formado entre p-nitrofenato de sodio y la sal B presenta una mayor absorbancia que el formado con la sal A. Esto se debe a que la solución de sal B contiene 80,12% de principio activo y la solución de sal A 49,32% de principio activo. Lo anterior puede ser comprobado matemáticamente ya que la razón entre ambos porcentajes es igual a 1,62 lo cual equivale a la razón entre la máxima absorbancia de la sal A y la sal B.

5.2 Validación del método analítico

5.2.1 Estudio del tiempo de agitación

Se realizó la preconcentración en DCE de los pares iónicos de las sales A y B utilizando como contraión p-nitrofenato de sodio. Se varió el tiempo de agitación de 3 a 5 min obteniendo las señales analíticas que se presentan en las Figuras 14 a y b.

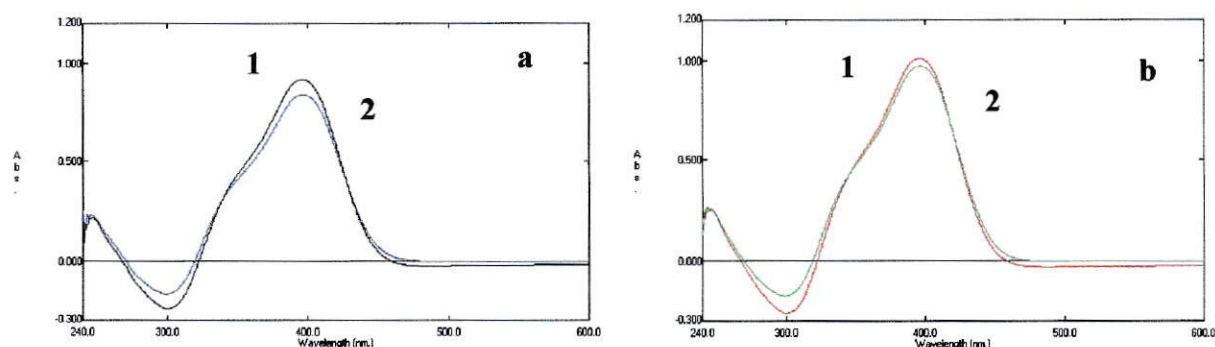


Figura 14. Espectros: a) sal cuaternaria de amonio A: (1) 3 min de agitación y (2) 5 min de agitación; b) sal cuaternaria de amonio B: (1) 3 min de agitación y (2) 5 min de agitación.

En las Figuras 14 a y b se observa tanto para la sal A como para la sal B que al aumentar el tiempo de agitación la banda espectral disminuye, lo cual es contrario a lo que se esperaba. Esto puede deberse principalmente a un problema de saturación de la fase orgánica. Con un tiempo de agitación de 3 min es posible extraer la mayor cantidad de par iónico formado entre las sales y p-nitrofenato de sodio. Por el contrario, al aumentar

el tiempo de agitación a 5 min, ocurre que la fase orgánica ya está saturada y el exceso de agitación produce la devolución del par iónico a la fase acuosa.

Sin embargo, debido a que las diferencias en absorbancia registradas para 3 y 5 min de agitación no producen una alteración significativa en la concentración, por efectos prácticos se selecciona el tiempo de agitación de 3 min para realizar las extracciones de las sales cuaternarias de amonio y de los productos antimancha.

5.2.2 Estudio del número de extracciones

Luego de haber optimizado el tiempo de agitación se realizó el estudio del número de extracciones necesarias para que la preconcentración de las sales A y B en DCE fueran cuantitativas. Sabiendo que el tiempo óptimo de agitación es de 3 min, se realizó la preconcentración de las sales en dicho solvente orgánico variando el número de extracciones hasta no obtener más señal. La Figura 15 a y b, presenta los espectros de las sales obtenidas para una, dos y tres extracciones.

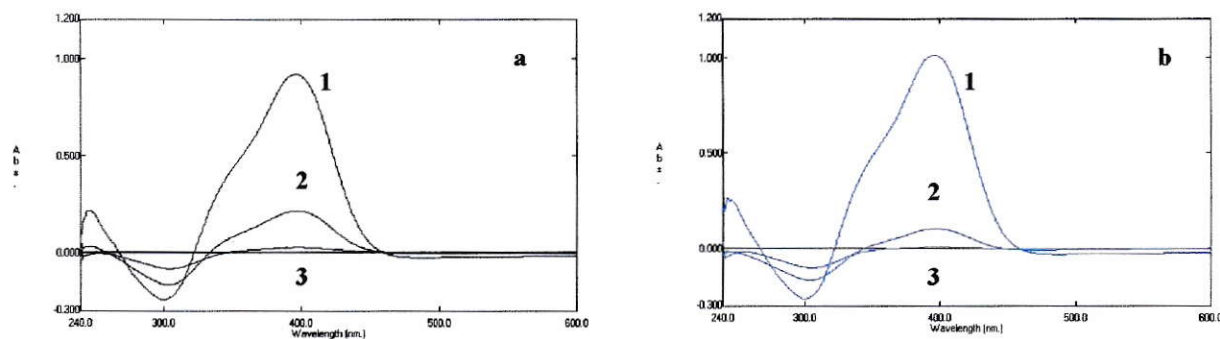


Figura 15. Bandas espectrales obtenidas en cada extracción en DCE: a) sal cuaternaria de amonio A: (1) primera extracción; (2) segunda extracción; (3) tercera extracción; b) sal cuaternaria de amonio B: (1) primera extracción; (2) segunda extracción; (3) tercera extracción.

En las Figuras 15 a y b, se observa que para que los resultados sean cuantitativos es necesario realizar 2 extracciones. No se toma en cuenta la tercera extracción debido a

que presenta un aporte prácticamente nulo, el cual se traduce en una variación insignificante en la concentración final de las sales A y B.

5.3 Procedimiento general de extracción

El método consta de la formación de un par iónico entre las sales cuaternarias de amonio, que componen a los productos antimancha y p-nitrofenato de sodio y su posterior preconcentración con 1,2 dicloroetano a pH 7,0 utilizando tampón fosfato diácido/fosfato monoácido de potasio de concentración 0,1 mol/L. Tomando en cuenta los resultados obtenidos en la optimización del método analítico, es necesario realizar 2 extracciones en DCE cada una con un tiempo de agitación de 3 min.

5.4 Determinación de las sales A y B por separado

Las bandas espectrales de los pares iónicos formados con las sales A y B y p-nitrofenato de sodio mostradas en el punto 5.1.5 poseen la misma forma e igual posición en el espectro UV-visible. Es debido a esto que no es posible realizar su separación por sistemas de ecuaciones y tampoco por espectrofotometría derivada. A raíz de lo anterior se opta por realizar la determinación de los productos antimancha I y II en los lixiviados de madera y el estudio preliminar de retención de éstos en suelo Serie Diguillín.

5.5 Bandas espectrales de blancos de madera

Se prepararon blancos bajo las mismas condiciones de tiempo de inmersión (15 y 30 s) y de lavado en agua potable (12 h, 24 h, 36 h y 48 h) que las muestras de lixiviado de madera. Las bandas espectrales de los blancos de madera bajo diferentes tiempos de inmersión y de lavado tomando en cuenta el procedimiento general de extracción se muestran en la Figura 16.

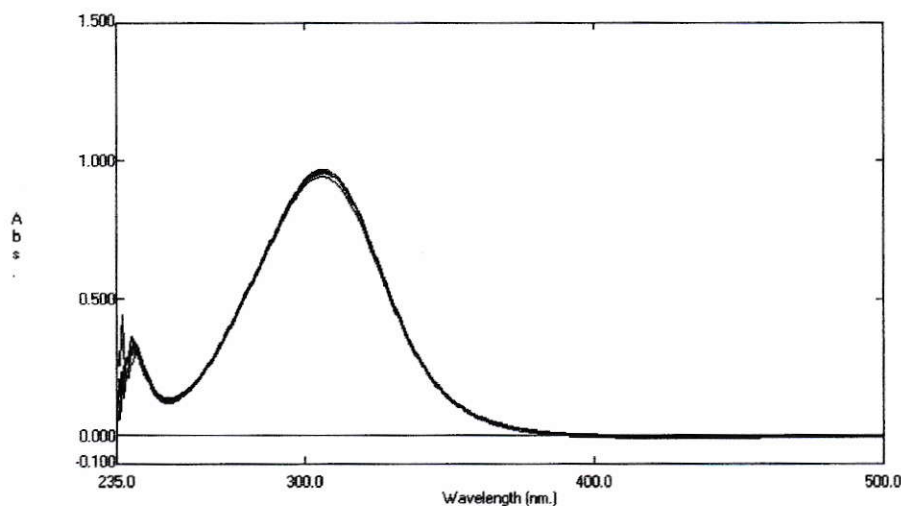


Figura 16. Bandas espectrales de blancos de madera bajo tiempos de inmersión de 15 y 30 s, y tiempos de lavado en agua potable de 12 h, 24 h, 36 h y 48 h.

Como se observa en la Figura 16, las señales de los blancos de madera preconcentrados en DCE y usando como contraión p-nitrofenato de sodio no presentaron diferencias en la forma espectral y tampoco en sensibilidad, lo cual indica que los diferentes tiempos de inmersión y lavado no alteran la banda espectral.

5.6 Curvas de calibración de blanco de madera enriquecido con los productos I y II.

Debido a que no fue posible determinar las sales cuaternarias de amonio A y B por separado se decidió determinar los productos antimancha I y II en las muestras de lixiviado de madera.

Como los blancos de madera no presentan diferencias se escogió arbitrariamente utilizar un blanco de 30 s de inmersión y 48 h de lavado para las curvas de calibración.

Las curvas se construyeron enriqueciendo el blanco de madera con los productos debido a que en las muestras de lixiviado también se encuentran compuestos orgánicos solubles, propios de la madera, como se mencionó en el punto 5.5. De esta manera, se simuló la composición de las muestras de lixiviado agregando 2 mL del blanco de madera mencionado.

La representación gráfica de las curvas de calibración para los productos antimancha se muestran en las Figuras 17. 1 y 2.

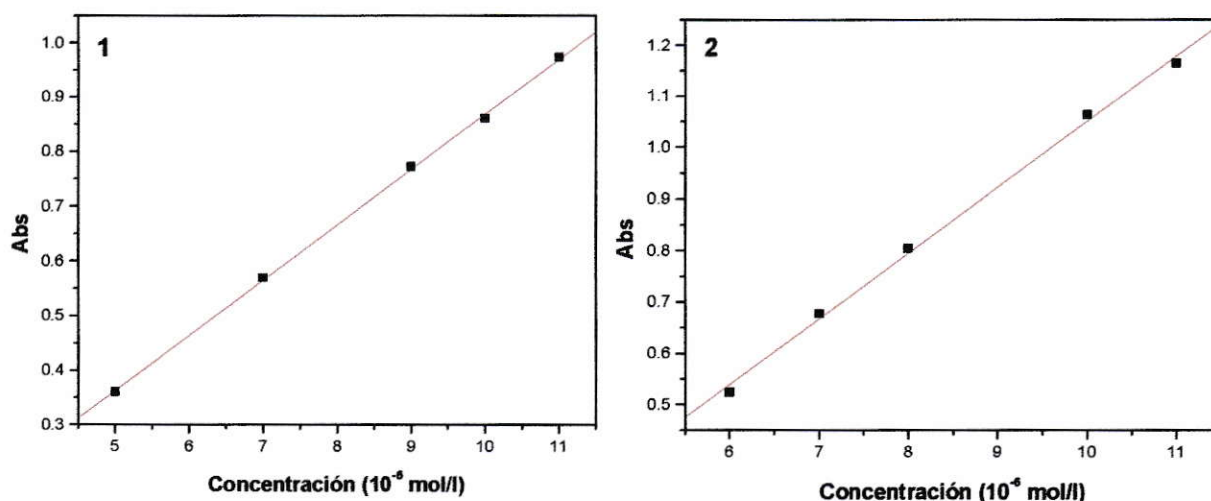


Figura 17.1. Curva de calibración de producto I a 398,5 nm.

Figura 17.2. Curva de calibración de producto II a 397,5 nm.

Las ecuaciones de regresión lineal y los coeficientes de correlación para los productos antimancha son:

$$\text{Producto I} \quad \text{Abs} = 101198,276 C (\text{mol/L}) - 0,14347 \quad r = 0,999$$

$$\text{Producto II} \quad \text{Abs} = 127918,605 C (\text{mol/L}) - 0,22812 \quad r = 0,998$$

5.7 Resultados y discusiones: lixiviados de madera

5.7.1 Parámetros analíticos

Se determinaron los parámetros analíticos para los productos I y II a partir de las desviaciones estándares del blanco de 30 s de inmersión y 48 h de lavado, las desviaciones estándares de las muestras y considerando las pendientes de las curvas de calibración de cada producto. En el anexo B.1 se presentan los criterios utilizados para la determinación del límite de detección, límite de cuantificación, rango de determinación y repetibilidad. Los parámetros analíticos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros analíticos para los productos I y II

Parámetros analíticos	Producto I λ: 398,5 nm	Producto II λ: 397,5 nm
Límite de detección (1) (mol/L)	$8,5 \times 10^{-8}$	$5,6 \times 10^{-8}$
Límite de cuantificación (2) (mol/L)	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$
Rango de determinación (mol/L)	$2,8 \times 10^{-7} - 2,7 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-7} - 2,2 \times 10^{-4}$
Repetibilidad (%) N PI = 6 N PII = 6	1,65	3,36

(1) criterio 3σ

(2) criterio 10σ

5.7.2 Concentración de los productos I y II en los lixiviados de madera

Las Figuras 18.1 y 18.2 muestran las cantidades de productos I y II, presentes en el lixiviado de madera para cada tiempo de lavado, en términos de absorbancia.

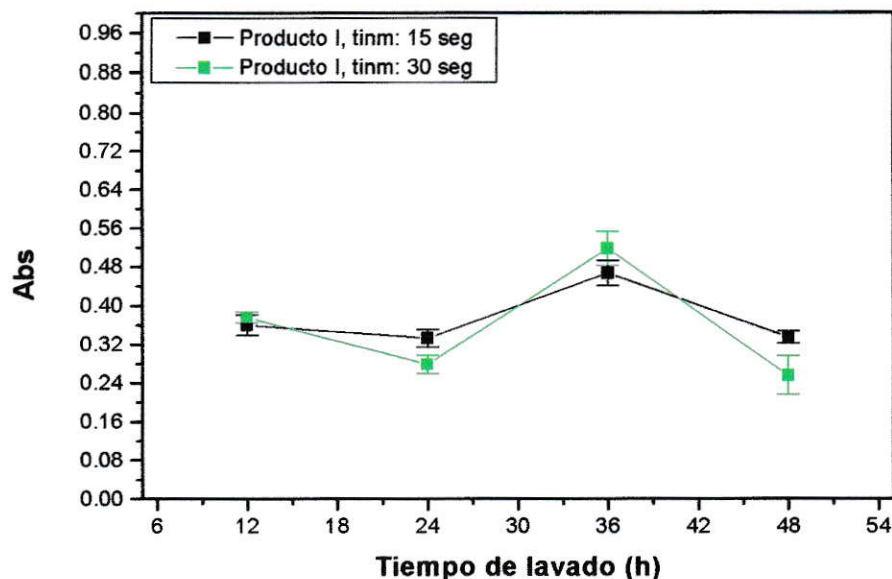


Figura 18.1. Cantidad en términos de absorbancia de producto I con 15 y 30 s de inmersión a cada tiempo de lavado.

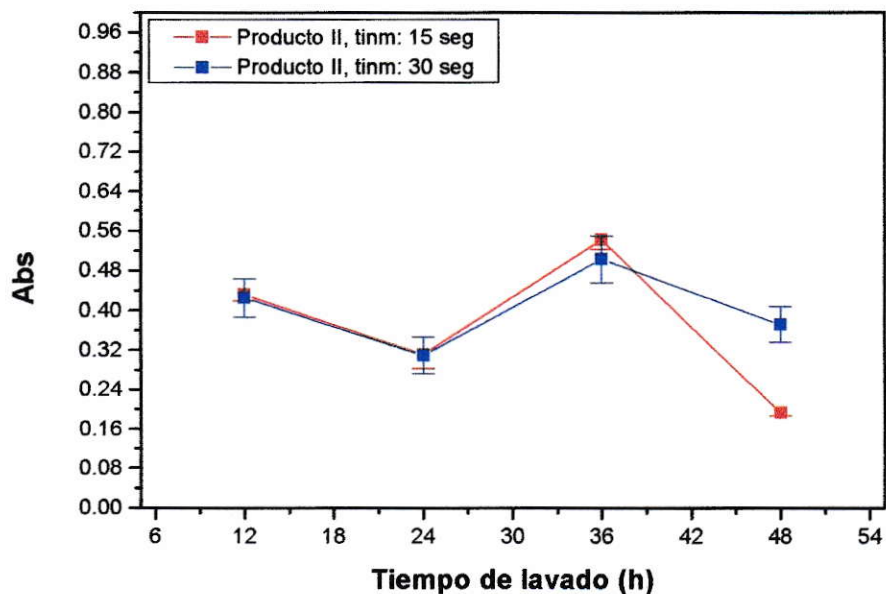


Figura 18.2. Cantidad en términos de absorbancia de producto II con 15 y 30 s de inmersión a cada tiempo de lavado.

En la Tabla 4 se presentan las concentraciones de cada producto en las muestras de lixiviado de madera a los respectivos tiempos de inmersión y de lavado.

Tabla 4. Concentración de los productos en los lixiviados de madera

Muestras	15s 12h (mol/L)	30s 12h (mol/L)	15s 24h (mol/L)	30s 24h (mol/L)	15s 36h (mol/L)	30s 36h (mol/L)	15s 48h (mol/L)	30s 48h (mol/L)
Prod. I	$6,2 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$5,2 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$
Prod. II	$6,5 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$	$4,1 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-5}$

Los resultados muestran que las concentraciones para ambos productos en el lixiviado de madera son bajas, la totalidad del orden de 10^{-5} mol/L. Considerando el orden de trabajo antes indicado, se obtienen diferencias insignificantes entre las magnitudes de las concentraciones obtenidas para los productos I y II a cada tiempo de inmersión y lavado. De lo anterior se puede inferir que las diferentes proporciones de las sales A y B presentes en los productos no inciden en la salida de éstos de la madera.

A pesar de que las diferencias observadas en concentración para los productos antimancha son bajas a cada tiempo de inmersión y lavado, se observa que al tiempo de 36 h se presenta la mayor salida de estos. Sin embargo, el porcentaje de producto I y II presente en el lixiviado de madera a 36 h de lavado continúa siendo bajo comparado con la cantidad de producto que teóricamente debería haberse determinado si la lixiviación fuera completa. Los cálculos aproximados indican que si se hubiera producido una salida completa de los productos antimancha en el agua de lavado la concentración de éstos sería del orden de 10^{-3} mol/L.

La Tabla 5 muestra las concentraciones teóricas totales de los productos en el lixiviado de madera y el porcentaje de salida real que se obtuvo para el tiempo de lavado de 36 h.

Tabla 5. Porcentaje real de productos presentes en el lixiviado de madera con respecto al valor teórico.

Cantidad de producto en lixiviado de madera		Producto I	Producto II
Concentración teórica (mol/L)		$3,4 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$
Concentración real (mol/L)	15 s 36h	$7,5 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$
	30 s 36h	$8,2 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$
Porcentaje de salida (%)	15 s 36h	2,19	2,2
	30 s 36h	2,38	2,1

Recordando que las concentraciones iniciales de los productos en los procesos de inmersión fueron de $8,24 \times 10^{-2}$ mol/L para el producto I, y $8,22 \times 10^{-2}$ mol/L para el producto II, respectivamente, los resultados indican que la mayor parte de los productos quedan en la madera.

En la Tabla 5 se observa que tanto el producto I como el producto II, presentan un porcentaje de salida real respecto al teórico del orden de apenas 2%. Esto comprueba que la lixiviación de los productos antimancha es baja.

La tendencia que queda de manifiesto en las Figuras 18.1 y 2 tiene estrecha relación con los procesos de transporte celular que ocurren en las células leñosas. Se produce una competencia entre los procesos de difusión y de osmosis provocados por la diferencia en concentración de solutos que existe entre el interior y el exterior de las células. Estos procesos se dan en cada traqueida y también entre ellas, ya que están completamente conectadas por medio de puntuaciones aereoladas.

El líquido al interior de las traqueidas se encuentra hipertónico con respecto al agua de lavado. Entonces se produce la difusión de agua desde el exterior hacia el interior de las células ejerciendo una presión de turgencia. Cuando se establece la presión interna la

membrana plasmática pierde selectividad permitiendo la entrada y salida de solutos además de moléculas de agua.

Los procesos mencionados continúan hasta alcanzar la isotonía, esto es cuanto la cantidad de solutos y de solvente presentes dentro y fuera de la célula es la misma. No se alcanzó la isotonía, ya que en muchas maderas de conífera sólo se establece luego de 12 a 15 días.

En algunos casos, además, es posible que la plasmólisis o entrada de agua a la célula esté acompañada de una ruptura de la membrana plasmática terminando de esta manera con los procesos de osmosis y difusión. Una vez ocurrida la plasmólisis las células leñosas terminan por liberar todo el producto antimancha que originalmente contenían en su interior.

Los resultados son relevantes ambientalmente ya que demuestran que los productos antimanchas que están siendo desarrollados por Química Italquim son poco lixiviables. Además, se comprueba que la permanencia del producto en la madera es alta, lo cual es indispensable para la protección contra los hongos de mancha.

5.8 Ensayos preliminares: suelo

5.8.1 Determinación de humedad de suelo Serie Diguillín

Previo el estudio de saturación del suelo con los productos antimancha I y II se realizó la determinación de la humedad del suelo de la Serie Diguillín. Los porcentajes de humedad determinados para la muestra y contramuestra de suelo de Serie Diguillín se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de humedad a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Muestra de suelo de Serie Diguillín	Porcentaje de humedad (%)
Muestra	57,85
Contramuestra	57,80

En la Tabla 6 se indica que la muestra de suelo utilizada en los ensayos de saturación contiene un porcentaje de humedad alto.

La importancia de mantener la humedad del suelo radica en que toda vez que se retira una muestra de suelo del lugar de origen empieza la pérdida de agua que puede alterar ciertas propiedades y composición del suelo, como lo son la textura, estructura y composición de la solución de suelo.

5.8.2 Selección de las dimensiones de las columnas de PVC

De la selección de las dimensiones de las columnas se obtiene que al trabajar con las columnas de 589 cm^3 (365 g de suelo) y $25,13 \text{ cm}^3$ (15,6 g de suelo) no se alcanzó a observar salida de los productos I y II debido a que quedaron completamente retenidos por el suelo bajo estudio. Debido a esto, al medir el total de percolado recolectado por espectrofotometría clásica y aplicando el método analítico optimizado, no se observó la banda espectral característica de los productos I y II.

En cambio, sí se observó las bandas espectrales correspondientes a los productos I y II que fueron añadidos a las columnas de $62,83 \text{ cm}^3$. Esto indicó los 120 mL de productos antimancha añadidos a estas columnas era adecuado para realizar la saturación.

Tomando en cuenta el valor anterior, se calculó que para saturar las columnas de 589 cm^3 y $25,13 \text{ cm}^3$ serían necesario añadir aproximadamente 1125 mL y 48 mL de productos respectivamente. Debido a la cantidad excesiva de producto necesario para la saturación de las columnas de 589 cm^3 y por la difícil manipulación de las de $25,13 \text{ cm}^3$, se determinó que era inconveniente trabajar con ellas. De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionó trabajar con columnas con un volumen de $62,83 \text{ cm}^3$.

5.9 Curvas de calibración de blanco de suelo enriquecido con los productos I y II.

Las curvas de calibración se construyeron enriqueciendo el blanco de suelo con los productos para simular la composición de las muestras reales de percolado.

Las curvas de calibración para los productos I y II se muestran en las Figuras 19. 1 y 2.

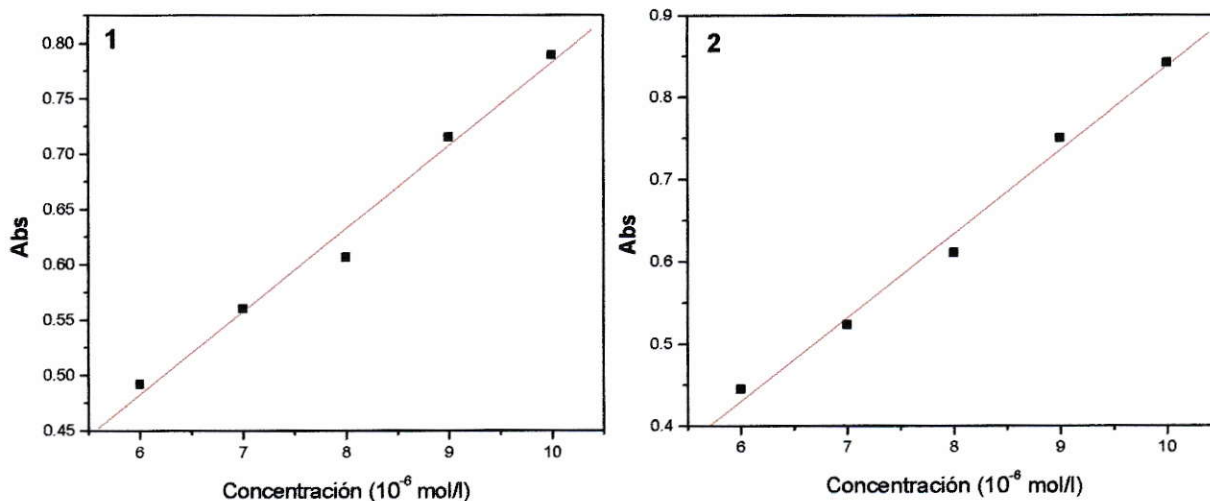


Figura 19.1. Curva de calibración de producto I a 401,5 nm.

Figura 19.2. Curva de calibración de producto II a 403 nm.

Las ecuaciones de regresión lineal y los coeficientes de correlación para los productos antimancha son:

$$\text{Producto I} \quad \text{Abs} = 74900 \text{ C (mol/L)} - 0,0332 \quad r = 0,992$$

$$\text{Producto II} \quad \text{Abs} = 101800 \text{ C (mol/L)} - 0,1808 \quad r = 0,995$$

5.10 Resultados y discusiones: saturación de suelo Serie Diguillín con productos antimancha

5.10.1 Parámetros analíticos

Los parámetros analíticos se presentan en la Tabla 7 y en el anexo B.1 se presentan los criterios utilizados para la determinación de los parámetros analíticos.

Tabla 7. Parámetros analíticos para los productos I y II

Parámetros analíticos	Producto I λ: 401,5 nm	Producto II λ: 403 nm
Límite de detección (1) (mol/L)	$1,8 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$
Límite de cuantificación (2) (mol/L)	$6,1 \times 10^{-7}$	$4,5 \times 10^{-7}$
Rango de determinación (mol/L)	$6,1 \times 10^{-7} - 2,6 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-7} - 2,1 \times 10^{-4}$
Repetibilidad (%) N PI= 6 N PII = 5	4,66	2,89

(3) criterio 3σ

(4) criterio 10σ

Se mide dentro de los rangos de la curva de calibración haciendo las diluciones adecuadas en caso necesario.

5.10.2 Concentración de los productos I y II en el percolado de las columnas de suelo

Se realizó la saturación del suelo chileno de acuerdo a lo descrito en el punto 4.11 y se determinó la concentración de los productos antimancha I y II en las alícuotas recolectadas.

Las Figuras 20. 1 y 2 muestran las concentraciones de los productos antimancha presentes en cada alícuota de 10 mL. En estas Figuras es posible observar el punto en que las columnas de suelo se saturan y por lo tanto ya no se produce la retención de los productos en la materia orgánica y los silicatos laminares presentes en el suelo.

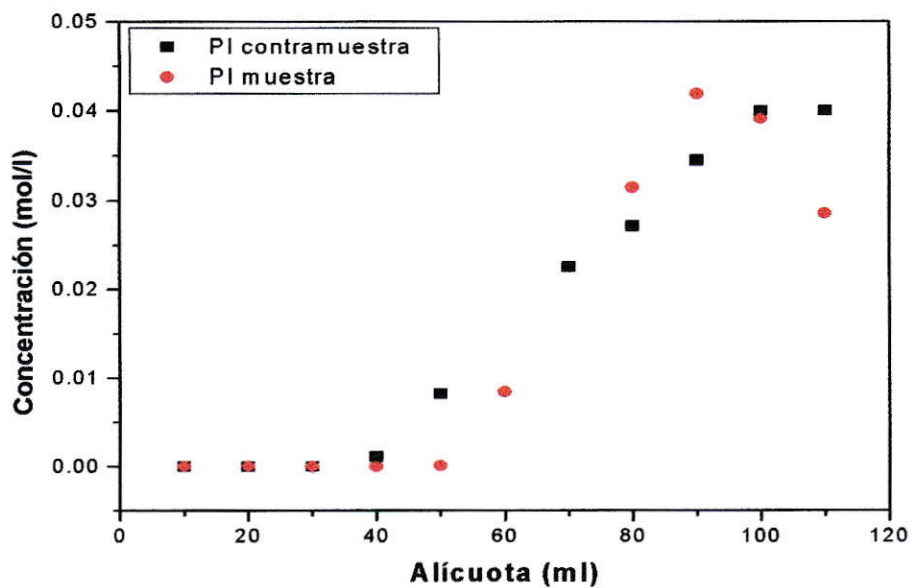


Figura 20.1. Curva de saturación de columnas de suelo con producto I.

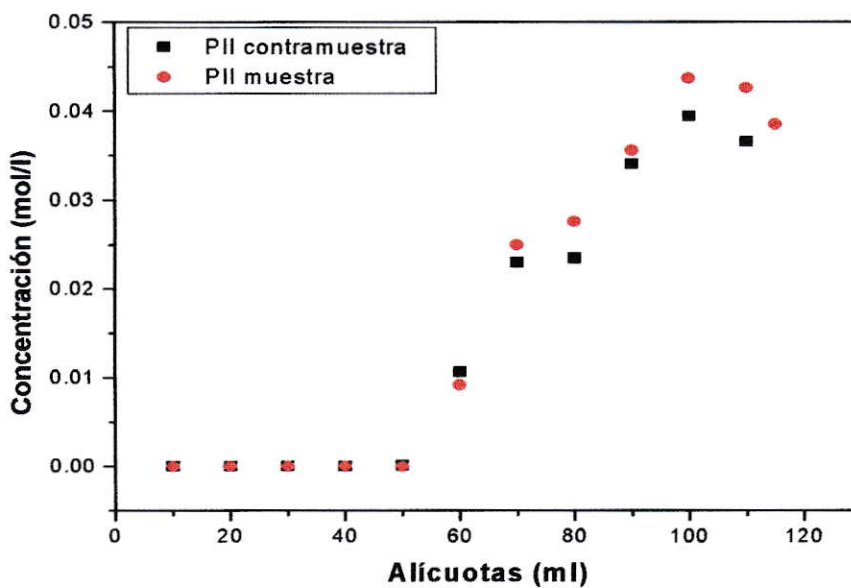


Figura 20.2. Curva de saturación de columnas de suelo con producto II.

Como era de esperarse, las Figuras 20. 1 y 2 presentan la misma tendencia. Se observa que se produce una retención total de los productos antimancha I y II en las columnas de suelo hasta un volumen de 50 mL. Esto es, en las primeras 5 alícuotas tomadas de las columnas y medidas en el espectrofotómetro no se encontró presencia de los productos antimancha.

Sin embargo, en las alícuotas siguientes, se observó un aumento paulatino de la concentración de los productos hasta aproximadamente la alícuota 9 y 10. Esto indica que los centros de posible retención de las moléculas de sales cuaternarias de amonio en el suelo estaban ocupados no pudiendo por lo tanto retener más producto. En las alícuotas posteriores la concentración de los productos I y II empieza a disminuir hasta que cesa la percolación.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos en se realizó la relación entre la masa de los productos existentes en cada alícuota y la masa total de productos añadidos inicialmente a las columnas de manera de calcular la cantidad total de productos que salen y así determinar el porcentaje de retención.

La Tabla 8 presenta el porcentaje de retención de los productos antimancha en las columnas de suelo.

Tabla 8. Porcentaje de retención de los productos I y II en las columnas de suelo

	Producto I		Producto II	
	Muestra	Contramuestra	Muestra	Contramuestra
Masa total (mg) agregada a las columnas	3545	3545	3501	3501
Masa total (mg) a la salida de las columnas	661	699,8	755	727
Masa total (mg) retenida de productos	2884	2845	2746	2774
Porcentaje total de retención (%)	81,3	80,3	78,4	79,2
Capacidad de absorción referido a suelo seco al aire ⁽¹⁾	7,4	7,3	7,0	7,1
Capacidad de absorción referido a suelo seco a 105°C ± 2°C ⁽²⁾	116,7	115,2	111,3	112,3

⁽¹⁾ relación entre masa (mg) de producto antimancha / masa (mg) de suelo seco al aire

⁽²⁾ relación entre masa (mg) de producto antimancha / masa (mg) de suelo seco 105°C ± 2°C

El porcentaje total de retención de los productos I y II en las columnas de suelo es alto, todos del orden de un 80%, sin embargo se esperaba una retención aún mayor. Los 20% restantes que se determinan en el percolado pueden ser atribuidos a que dentro de las columnas de suelo se produjo posiblemente un flujo preferencial.

Se podría haber producido una mayor retención de los productos en las columnas si se hubiera controlado el flujo del percolado. Esto porque al controlar el flujo es posible regular el tiempo de residencia de los productos en las columnas favoreciendo la

interacción con los centros activos de la materia orgánica y de los silicatos laminares y aumentando la retención.

Por otro lado, es importante destacar que los porcentajes de retención para las muestras y contramuestras de los productos I y II no difieren mayormente a pesar de la manipulación involucrada en el proceso de saturación, por lo que los resultados son confiables.

El porcentaje de retención mencionado, permite suponer que el suelo Serie Diguillín es apto para retener los productos antimancha.

Por otro lado, si se realiza la proyección aproximada de la cantidad de masa que sería retenida en un volumen mayor de suelo, como por ejemplo en $62,83 \text{ m}^3$ (39 kg de suelo), y considerando igualdad de condiciones, se tiene que el volumen total retenido de los productos I y II sería del orden de 2394 L/m^3 y 2834 L/m^3 respectivamente. Con fines solamente ilustrativos y considerando la densidad de los productos I y II, se obtiene que la masa total retenida de éstos es 2348 kg/ m^3 y 2746 kg/ m^3 , respectivamente.

Los resultados anteriores indican que el suelo chileno Serie Diguillín posee una alta capacidad de retención de los productos antimancha, lo cual se lleva a cabo por medio de enlaces iónicos entre los productos y la fracción húmica y los silicatos laminares, los que están cargados negativamente.

VI. CONCLUSIONES

La presente memoria de título cumple con el objetivo general de validar un método analítico para establecer cuantitativamente los productos antimancha que están siendo desarrollados por Química Italquim Ltda., en los lixiviados de madera y en el percolado de las columnas de suelo Serie Diguillín.

En los ensayos preliminares del método analítico se determinó las bandas espectrales de los productos antimancha I y II, debido a que se desconocían. Como primera aproximación se encontró que en el rango UV-visible se observaba solamente el aporte de la sal cuaternaria de amonio A (de tipo aromática) y no el de la sal B (de tipo alifática), que también compone a los productos antimancha. Por lo que la determinación de los productos de esta manera no sería cuantitativa.

Por medio de la validación del método analítico “Simultaneous determination of o- and p- nitrophenol by first derivative spectrophotometry” (Toral y col., 1999) fue posible determinar concentraciones de los productos I y II de apenas 10^{-5} mol/L en los lixiviados de madera a diferentes tiempos de inmersión y lavado. Esto indicó que la mayor parte de los productos antimancha quedan en la madera. Además, no se presentaron diferencias significativas entre las magnitudes de las concentraciones obtenidas para los productos I y II a cada tiempo de inmersión y lavado, lo que permite inferir que las diferentes proporciones de las sales A y B presentes en los productos no inciden en la salida de éstos de la madera.

Los resultados obtenidos del estudio de lixiviados de madera demuestran que los productos son poco lixiviables. Esto es de importancia ambiental, ya que si durante la exportación, la madera tratada contra la mancha azul cayera a un cuerpo de agua, la salida de los productos durante un máximo de 48 h no produciría un mayor impacto gracias a que no se produce lixiviación.

La investigación básica realizada tiene además una importante aplicación práctica en la industria, ya que los resultados comprueban que la permanencia de los productos en la madera es alta, lo cual es indispensable para la protección contra los hongos de mancha.

Por otro lado, en los resultados obtenidos del estudio preliminar de retención en el suelo Serie Diguillín, se encontró que se produce una retención casi completa de los productos I y II en las columnas de suelo, siendo todas aproximadamente del orden de un 80%.

La retención de los productos en el suelo tiene importancia industrial, durante los procesos de inmersión de la madera, debido a que en caso de un derrame de los productos desde la tina de inmersión hacia el suelo, éstos serán inmovilizados por la fracción húmica y por los silicatos laminares, impidiendo la llegada a las napas freáticas. Además, en caso de derrame, sería recomendable realizar la remoción del suelo y su posterior biorremediación.

Basados en los resultados obtenidos del estudio preliminar de retención en las columnas de suelo sería interesante realizar a futuro un estudio de isotermas de adsorción, de manera de establecer la movilidad de los productos antimancha en el suelo volcánico chileno.

Los resultados obtenidos son de importancia para el mercado maderero nacional debido a que las exigencias ambientales internacionales en cuanto al uso de preservantes de la madera, son cada vez más estrictas.

VII. ANEXOS

ANEXO A. ANTECEDENTES GENERALES DE ESPECTROFOTOMETRÍA

A. 1 Antecedentes generales de espectrofotometría

El análisis químico entrega información de tipo cualitativo y cuantitativo sobre una muestra. El análisis cualitativo revela la identidad química del analito y el análisis cuantitativo proporciona información numérica relacionada con dicho analito. Por medio de señales analíticas es posible determinar la composición química de una muestra, ya que están relacionadas con las propiedades de la muestra bajo estudio. Existen diferentes tipos de señales, como la emisión o absorción de la luz, la conductancia, el peso, el volumen y el índice de refracción.

La espectroscopía se ha tornado en una importante herramienta para efectuar análisis de tipo cualitativo y cuantitativo. Dentro de la espectroscopía, se encuentra la espectroscopía acústica, de masas, electrónica y la UV-visible, entre otras. Los métodos UV-visible se basan en la medida de la interacción existente entre la radiación electromagnética y los átomos o moléculas del analito, es decir, en la absorción o emisión de energía radiante al interactuar con la materia.

Como cada sustancia absorbe una cantidad característica de energía radiante a distintas longitudes de onda al interactuar con la energía radiante se generan conductas diferentes.

El término espectrofotometría se refiere a la medición relativa de energía radiante en función de la longitud de onda, con respecto a un estándar que está definido de acuerdo a la medición.

La radiación electromagnética se transmite a través del espacio a grandes velocidades y puede ser descrita como un campo eléctrico que se desplaza experimentando oscilaciones sinusoidales que son perpendiculares a la dirección de propagación de la

radiación. Algunas de sus propiedades se pueden describir por medio del modelo clásico de fenómenos ondulatorios que considera los parámetros longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud.

Para explicar los fenómenos de absorción o emisión de la energía radiante se debe considerar a la radiación electromagnética como una corriente de paquetes discretos de ondas que se comportan como si fueran partículas individuales llamados fotones.

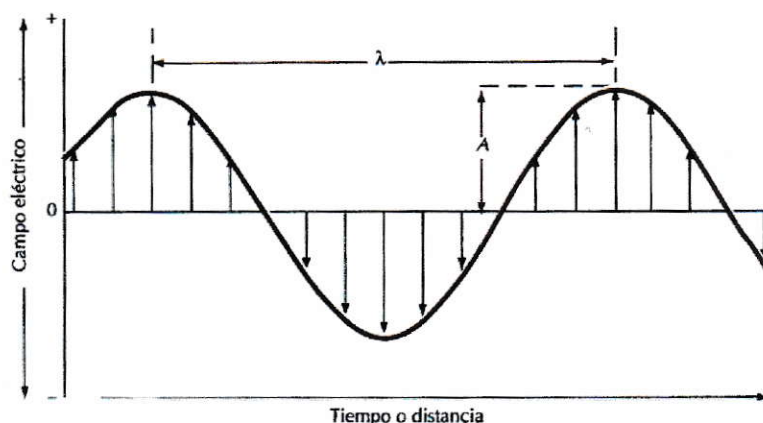


Figura 21. Campo eléctrico (Skoog y col., 1997)

La velocidad de propagación de la onda (v) depende del medio en el que se mueve y de la frecuencia (ν). La longitud de onda (λ), en cambio, es la distancia lineal entre dos máximos o dos mínimos sucesivos de una onda. La relación entre la velocidad, la frecuencia y la longitud de onda se describe en la siguiente expresión matemática:

$$v = \nu \lambda$$

En el vacío, la velocidad de propagación de la radiación es independiente de la longitud de onda y tiene el valor máximo "c" de $2,9979 \times 10^{10}$ cm/s. En un medio que contiene materia, la velocidad de propagación es menor que "c", debido a que el campo magnético de la radiación interacciona con los electrones de los átomos o moléculas del medio. Como la frecuencia no varía al estar determinada por la fuente, para que la velocidad de propagación de la radiación disminuya al pasar a un medio material, lo que debe reducirse es la longitud de onda (Harris, 1999).

Cuando una cantidad de energía radiante monocromática (aquella perteneciente a una longitud de onda) incide sobre una muestra homogénea y transparente, parte de la energía radiante es absorbida y el resto transmitida, y una pequeña porción de energía puede ser reflejada.

Por otra parte, en espectroscopía, el término absorción se define como el proceso mediante el cual una especie química situada en un medio transparente atenúa selectivamente ciertas frecuencias de radiación electromagnética.

A. 2 Transición electrónica: absorción y relajación

De acuerdo a la teoría cuántica, cada partícula elemental (átomo, ión o molécula) contiene una serie de estados de energía, siendo el estado fundamental el de menor energía. A temperatura ambiente, la mayoría de las partículas elementales se encuentran en estado fundamental. Cuando un fotón de radiación incide sobre un átomo, ión o molécula, éste es absorbido produciendo una transición electrónica a un nivel electrónico más alto sólo si posee una energía que corresponde a alguno de los desniveles de energía entre el estado fundamental y otro estado excitado (de energía superior). La energía radiante incidente puede ser absorbida, causando un aumento momentáneo en energía igual al del cuanto absorbido, produciendo una oscilación inducida de los electrones presentes en la partícula elemental.

El fenómeno de absorción es una propiedad altamente específica de la estructura molecular, debido a que es la estructura molecular del material absorbente la que define el rango de frecuencia de energía que puede ser absorbido. De esta manera, se producirá absorción de baja frecuencia (o de mayor longitud de onda) si los electrones del orbital molecular de menor energía son movibles o están menos enlazados, ya que la diferencia entre el estado basal y el estado electrónico excitado será menor.

La molécula energizada se encuentra en un estado que no es estable en las condiciones ambientales corrientes; por lo tanto tiende a regresar a la condición estable. La especie

excitada se relaja a su estado o fundamental de varias maneras; transfiriendo el exceso de energía a otros átomos o moléculas existentes en el medio lo que genera un pequeño aumento de la temperatura del medio, por medio de una descomposición fotoquímica con formación de nuevas especies o por reemisión fluorescente o fosforescente de radiación.

Las moléculas también presentan transiciones vibracionales y rotacionales, que son inducidas por radiación. La energía necesaria para producir estas dos últimas transiciones, es mucho menor que la necesaria para excitar un electrón.

La energía global propia de una molécula está dada por la siguiente expresión:

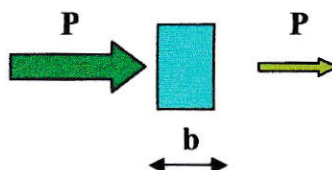
$$E = E \text{ electrónica} + E \text{ vibracional} + E \text{ rotacional} + E \text{ transnacional}$$

Donde: la **E electrónica**: es la energía propia de los electrones situados en los distintos orbitales externos de la molécula; **E vibracional**: es la energía de la molécula debida a las vibraciones interatómicas; **E rotacional**: es aquella energía relacionada con la rotación de las moléculas entorno a su centro de gravedad y **E transnacional**: representa la energía debida a la traslación de las moléculas.

Las características de absorción de una especie pueden ser descritas mediante un espectro de absorción, que es la representación de alguna función de la atenuación del haz de radiación frente a la longitud de onda, la frecuencia o el número de onda. Un espectro es una función de toda la estructura molecular y no de enlaces específicos.

A. 3 Transmitancia y absorbancia espectral (Harris, 1999; Skoog y col., 1997)

Cuando un haz de radiación monocromática y paralela P_0 pasa a través de una solución de "b" cm de espesor y de una concentración "c" de una especie molecular, la potencia del haz disminuye de P_0 a P debido a las interacciones entre los fotones y las partículas absorbentes (Skoog y col., 1997)



Tomando en cuenta una transmisión rectilínea, se tiene que la razón entre la potencia de radiación transmitida (o energía radiante que no es absorbida luego de pasar por la muestra) y la potencia del haz de radiación incidente, se define como transmitancia:

$$T = P/P_0$$

La absorbancia de una disolución, en cambio, es el logaritmo en base 10 del recíproco de transmitancia por lo que aumenta a medida que aumenta la atenuación del haz de radiación incidente.

$$A = -\log_{10} T \quad \text{o} \quad A = \log P_0/P$$

A. 4 Ley de Beer: relación entre absorbancia y concentración

La ley de Beer establece que la transmitancia decrece en progresión geométrica a medida que la concentración aumenta en progresión aritmética para un paso óptico dado. Relaciona, por tanto, la absorbancia con la concentración del analito de la siguiente forma:

$$A = \log P_0/P = abc$$

Donde “a” corresponde a la constante de proporcionalidad llamada absorptividad, “b” es la longitud del camino que recorre la radiación a través del medio absorbente y “c”, la concentración del analito bajo estudio. De esta manera, la potencia de radiación incidente disminuye y la absorbancia aumenta en la misma medida en que la concentración del componente absorbente de luz aumenta. Cuando la concentración se expresa en mol/L y el paso óptico “b” en cm, la constante de proporcionalidad se denomina absorptividad molar (ϵ), y se tiene la siguiente expresión:

$$A = \epsilon bc$$

La Figura 22 ilustra los conceptos de transmitancia y de absorbancia.

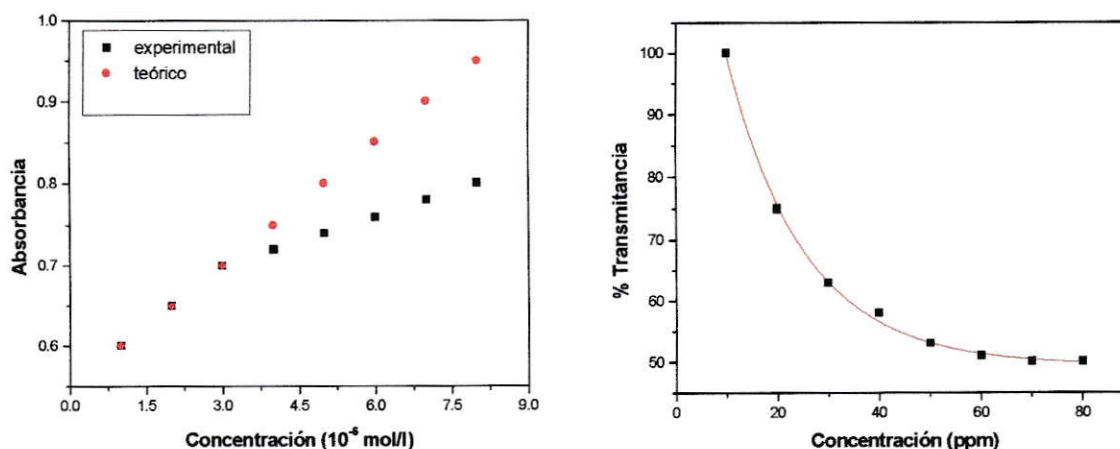


Figura 22. Representaciones gráficas de transmitancia y absorbancia.

En teoría, la transmitancia corresponde a una curva que decrece exponencialmente y la absorbancia corresponde a una línea recta que aumenta con la concentración. Es importante destacar que cuando cambian las longitudes de onda de trabajo, las pendientes varían, ya que las absorptividades molares son dependientes de la naturaleza de la sustancia y la longitud de onda.

A. 5 Deducción de la Ley de Beer

Basándose en la Figura 23 y considerando lo que ocurre al hacer incidir un haz de radiación monocromática paralela y de potencia P_0 sobre un material, es posible deducir matemáticamente la Ley de Beer.

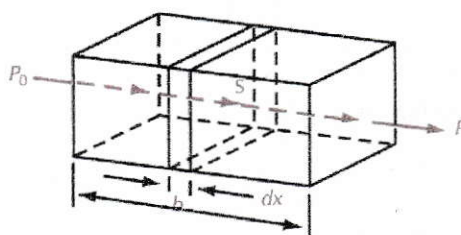


Figura 23. Representación de haz de radiación que incide sobre un material (Skoog y col., 1997).

La Figura 23 ilustra una sección transversal de área "S", con espesor infinitesimal "dx", que contiene "dn" partículas absorbentes, en donde la potencia de radiación "P" disminuye a "P₀" luego de atravesar el material debido al fenómeno de absorción que ocurre en el sistema. En el sistema, a cada partícula absorbente le corresponde un área de captura, por lo que un fotón será absorbido si alcanza una de esas áreas. Dentro de la sección transversal de espesor "dx" se tiene una proyección de todas las áreas de captura denotadas como "dS". Así, la probabilidad de captura del fotón por cada sección corresponde al cociente entre el área de captura y el área total: "dS/S".

Por otro lado, se tiene que el haz "P_x" que penetra la sección es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado por segundo, y "dP_x" es la cantidad de radiación perdida por segundo dentro de la sección. Por lo tanto, la probabilidad de captura también corresponderá a la fracción absorbida: $-dP_x / P_x = dS / S$

Como dS es la suma de las áreas de captura de las partículas dentro de a sección, ésta es proporcional al número de partículas: $dS = a \cdot dn$, donde "a" es una constante de proporcionalidad denotada como sección transversal de captura.

Combinando e integrando entre cero y n las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \cdot dn}{S}$$

$$-\ln P_0 / P = a n / S \quad \text{o} \quad \log P_0 / P = a n / 2,303 S$$

Expresando el área de la sección S en términos de volumen y de longitud b, se tiene la siguiente ecuación: $S \text{ (cm}^2\text{)} = V/b$, y se obtiene que $\log P_0/P = a n b / 2,303 V$.

Realizando además, la transformación de partículas en cm³ a mol/L, la expresión anterior equivale a $\log P_0/P = 6.02 \times 10^{23} a b c / 2,303 \times 1000$.

Finalmente, todas las constantes anteriores pueden combinarse en un único factor ϵ , dando como resultado la ecuación que define a la Ley de Beer:

$$\text{Log } P_0/P = \epsilon bc = A$$

A. 6 Medida experimental de transmitancia y absorbancia

Las relaciones entre la transmitancia y la absorbancia son inaplicables al análisis químico, debido a que en una medición experimental la disolución en estudio está contenida en un recipiente. Debido a esto, cuando un haz de radiación incide sobre la disolución ocurren fenómenos como la interacción entre las paredes del recipiente y la radiación, generando pérdidas en la potencia radiante por reflexión y absorción en cada interfase y pérdidas por dispersión del haz generadas por la presencia de moléculas grandes o partículas suspendidas en la solución. Lo anterior se ilustra en la Figura 24.

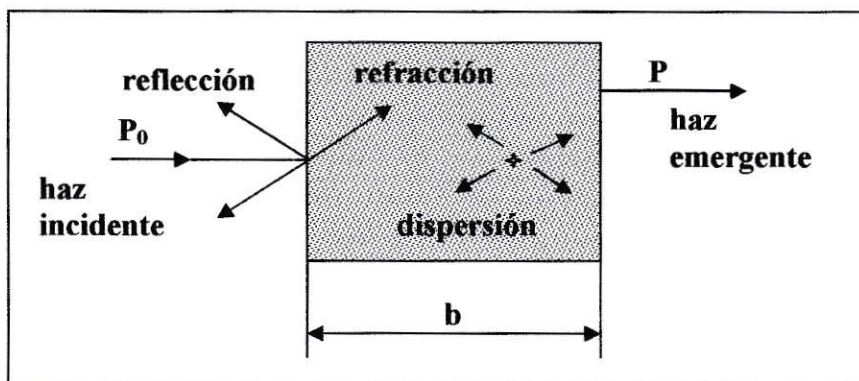


Figura 24. Pérdidas en la potencia radiante incidente.

Para compensar los efectos anteriores se debe comparar la potencia del haz transmitido a través de la solución absorbente con la de un haz que pasa a través de una celda idéntica que contiene el disolvente. Así, se puede obtener una absorbancia experimental que se aproxima al valor de la verdadera absorbancia de la solución:

$$A = \log P \text{ solvente} / P \text{ solución} = \log P_0/P$$

A. 7 Limitaciones de la Ley de Beer

En una determinación experimental se pueden presentar limitaciones reales y desviaciones instrumentales y químicas las que deben ser minimizadas ya que causa un aumento en el error al reportar las concentraciones de los analitos.

A. 7. 1 Limitaciones reales

La Ley de Beer considera las propiedades absorbentes de las disoluciones diluidas. A concentraciones mayores que 0,01 mol/L, la distancia entre partículas absorbentes vecinas disminuye de tal manera que cada partícula afecta la distribución de cargas de las que la rodean. Las interacciones electrostáticas pueden alterar la capacidad absorbente de cada partícula desviando la relación lineal entre la absorbancia y la concentración.

Se puede producir el mismo tipo de alteración en soluciones diluidas con altas concentraciones de otras especies como por ejemplo, electrolitos. En estas soluciones, se produce una proximidad entre los iones y las especies absorbentes alterando la absorptividad molar de los últimos.

Además, se producen desviaciones debido a que la absorptividad molar (ϵ) depende del índice de refracción cuando la concentración de la solución es mayor que 0,01 mol/L. A concentraciones menores en cambio, el índice de refracción puede ser considerado como constante.

A. 7. 2 Desviaciones químicas

Están asociadas a los cambios estructurales que pueden ocurrir dentro del sistema que pueden ser producto de asociación química, disociación o reacción con el disolvente, generando compuestos con propiedades de absorción diferentes de las del analito.

A. 7. 3 Desviaciones instrumentales

La Ley de Beer sólo se aplica cuando la radiación incidente es de tipo monocromática. Sin embargo, sólo es posible obtener luz verdaderamente monocromática con fuentes de emisión de líneas muy especializadas como la de los láseres. En reemplazo a éstas, usualmente se utilizan fuentes continuas policromáticas en conjunto a una red o filtro que proporciona una banda de longitudes de onda lo más simétrica posible en torno a la deseada.

ANEXO B. CRITERIOS APLICADOS EN LA DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS ANALÍTICOS

B. 1 Determinación de parámetros analíticos

Los criterios aplicados en la determinación de los parámetros analíticos fueron los siguientes:

(1) Límite de detección: $3\sigma/S$

(2) Límite de cuantificación: $10\sigma/S$

donde σ : corresponde a la desviación estándar del blanco

S: es la pendiente de la curva de calibración

(3) Rango de determinación: corresponde al rango entre el límite de detección y donde se pierde la linealidad.

(4) Repetibilidad: $\sigma \times 100$

donde σ : corresponde a la desviación estándar de la muestra

ANEXO C. MÉTODO ADICIONAL PARA LA DETERMINACIÓN DE HUMEDAD DE SUELO CHILENO

C. 1 Determinación de humedad de suelo por pérdida de peso a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

Cuando el suelo se seca a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, la pérdida de peso es mayoritariamente debido a la presencia de agua la que puede ser determinada pesando aproximadamente 10 g de suelo en un recipiente de vidrio previamente pesado. La muestra de suelo se deja secando en la estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 h luego, se tapa y se deja enfriar.

Posteriormente se vuelve a pesar la muestra de suelo ahora seca, y se calcula el porcentaje de humedad o contenido de agua del suelo de acuerdo a la expresión 1.

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{a - b}{b - c} \times 100 \quad (1)$$

donde a: peso en g de suelo seco al aire + recipiente

b: peso en g de suelo seco a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ + recipiente

c : peso en g de recipiente

ANEXO D. CODIFICACIÓN DE MUESTRAS DE LIXIVIADO DE MADERA

D. 1 Codificación de muestras de lixiviado de madera

En la Tabla 9 se presentan los códigos de cada muestra de lixiviado de madera tomando en cuenta el producto utilizado en el baño de inmersión, el tiempo de inmersión y el tiempo de lavado.

Tabla 9. Códigos para muestras de lixiviado de madera

tinm-tlav (A) - (B)	Producto I (PI)			Producto II (PII)		
	muestra	2 muestra	3 muestra	muestra	2 muestra	3 muestra
15 - 12	MPI 1512	2MPI 1512	3MPI 1512	MPII 1512	2MPII 1512	3MPII 1512
15 - 24	MPI 1524	2MPI 1524	3MPI 1524	MPII 1524	2MPII 1524	3MPII 1524
15 - 36	MPI 1536	2MPI 1536	3MPI 1536	MPII 1536	2MPII 1536	3MPII 1536
15 - 48	MPI 1548	2MPI 1548	3MPI 1548	MPII 1548	2MPII 1548	3MPII 1548
30 - 12	MPI 3012	2MPI 3012	3MPI 3012	MPII 3012	2MPII 3012	3MPII 3012
30 - 24	MPI 3024	2MPI 3024	3MPI 3024	MPII 3024	2MPII 3024	3MPII 3024
30 - 36	MPI 3036	2MPI 3036	3MPI 3036	MPII 3036	2MPII 3036	3MPII 3036
30 - 48	MPI 3048	2MPI 3048	3MPI 3048	MPII 3048	2MPII 3048	3MPII 3048

***tinm - tlav** : tiempo de inmersión (s) y tiempo de lavado (h)

VIII. BIBLIOGRAFÍA

Alberts, B.; Bray, D.; Lewis, J.; Raff, M.; Roberts, K.; Watson, J. D.; Molecular Biology of The Cell. Third Edition, Garland Publishing, Taylor and Francis Group. 1994.

Biology and Prevention of Sapstain. 1998. Department of Forest Products, Oregon University. Pp 1-109.

Bohn, H. L.; McNeal, B. L.; O'Connor, G. A.; Química del Suelo. Primera Edición, Grupo Noriega Editores, México, 1993. Cap. 4, 5, 6, 7.

Browning, B.L.; The Chemistry of Wood. Appleton, Wisconsin, 1963. Pp. 1-53.

Chang, R.; Química. Cuarta Edición, McGraw Hill, México, 1992.

Curtis, H.; Barnes, N.S.; Invitación a la Biología. Cuarta Edición, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires. 1987. Pp. 102-129.

Dr. Miguel Peredo. 1993. Preservantes antimancha alternativos al pentaclorofenato de sodio. Documento Técnico: Chile Forestal. Pp. 3-4.

El sector forestal chileno está por lejos a la cabeza de Latinoamérica. Abril-Mayo 2002. Lignum 57

Exportaciones Forestales Chilenas. Enero-Diciembre 1999. Boletín Estadístico. INFOR 72. Pp 1-21.

Exportaciones Forestales Chilenas. Diciembre 2000. Boletín Estadístico INFOR 77.

Gonzalo Paredes Veloso. Octubre 1999. Chilean Forestry: Wood products from an exporting country. Informe Técnico 146. INFOR. Pp. 2-19.

Harris, A. C; Quantitative Chemical Analysis. Fifth Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 1999.

Honorato, R. P.; Manual de Edafología, Facultad de Agronomía, Ediciones Universidad Católica de Chile, Chile. 1993.

<http://es.epa.gov/oeca/ag/forestry.html>

<http://www.uach.cl/proforma/suelos/gcsuelo.pdf>

Manual del Grupo Andino para la Preservación de la Madera. 1988. Ed. Carvajal S.A. Capítulos 1 y 3.

M. Cristina Rose. Diciembre 1999. Productos Antimanchas: El nuevo escenario. Lignum. Pp 6-7.

Panshin, A. J.; Carl de Zeeuw; Textbook of Wood Technology. Third Edition, McGraw-Hill, New York, 1970. Pp. 13-150.

Peña, M. D.; Muntaner, A. R.; Química Física Volumen II. Segunda Edición, España, 1984.

Resolución Número 2.226.-Santiago, 3 de Agosto de 1999. Diario Oficial de la República de Chile. Ministerio de Agricultura, Departamento de Protección Agrícola Dirección Nacional.

Rubio, D. J.; Recartalá, B. L.; Segundo Trimestre de 1998. El suelo: un recurso natural amenazado. Revista Valenciana D'Estudis Autònomic 23. Pp. 329-351.

Skoog, D. A; West, D. M.; Holler, F. J.; Fundamentos de Química Analítica. Cuarta Edición, Volumen II, Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1997.

The 2nd New Zealand Symposium. Forest Research Bulletin 215. Ed. Bernhard Kreber. November 1999. Pp 1-139.

Toral, M. I.; Richter, P.; Caviaras, M.; González, W.; 1999. Simultaneous determination of o- and p- nitrophenol by first derivative spectrophotometry. Environmental Monitoring and Assessment 54. Pp. 191-203.

Tosso, J. T; Suelos Volcánicos de Chile, Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), 1985. Pp. 26-347.

Villee, C.A.; Biología. Séptima Edición, Interamericana, México, 1987.