



Universidad del Bío-Bío
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Maderas
Escuela Ingeniería Civil Química



EVALUACION DEL ESCALAMIENTO PARA PRODUCCION DE PRESERVANTE DE MADERA CON NANOPARTICULAS

Informe de Habilitación Profesional presentado en conformidad a los requisitos para
obtener el título de Ingeniero Civil Químico

Diego Alejandro Cisternas Yáñez

Profesor Tutor: Galo Cárdenas Triviño

Ingeniero Supervisor: Carlos Cárdenas

Concepción, Chile.

RESUMEN.

La utilización del CCA como producto para la preservación de la madera se ha puesto en duda en el último tiempo debido a los problemas ambientales y de salud que puede ocasionar al contener arsénico y cromo en su formulación. Por esto se ha incursionado en el área de biomateriales y nanopartículas para buscar alternativas que permitan una protección de la madera ante la acción del clima y organismos degradantes de la materia sin las complicaciones del CCA. El propósito de este informe es evaluar los costos y tiempos del escalamiento de un nuevo preservante para madera conteniendo biomateriales como quitosano y lignina más nanopartículas de cobre, boro y sílice. Junto con realizarse ensayo de termitas, caracterización microscópica y termogravimetría arrojando que el preservante desarrollado es efectivo ante las termitas, lográndose un tamaño de nanopartículas menor a los 100 nm mediante el método de micronización y presentando una mejor resistencia térmica de las probetas impregnadas con nanopartículas al ser sometidas al análisis termogravimétrico. Sin embargo el alto costo del preservante no lo hace competitivo ante el CCA debido al método de micronización que para obtener las nanopartículas ocupa una elevada cantidad de horas para lograr el tamaño de nanopartículas deseado. Al considerar lo que es costo, la mejor opción a comercializar es el preservante IID que tiene una mortalidad del 96.4% de las termitas a los 30 días y un costo de \$5900/L con un tiempo de producción de 8 horas siendo considerablemente menor al resto de las formulaciones, siendo así el mejor competidor en contra del CCA.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco primero a mi familia por el apoyo dado por todo este tiempo y en mi vida en general.

A la universidad por los conocimientos otorgados y a la guía del profesor para la confección de este informe de habilitación profesional.

Al centro de biomateriales y nanotecnología de la universidad del Bío-Bío y a Quitoquímica por acogerme y permitirme realizar mi habilitación profesional.

A los amigos que encontré en la universidad por su apoyo y alegrías.

TABLA DE CONTENIDOS.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
3. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	8
4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	11
4.1 Objetivo general:.....	11
4.2 Objetivos específicos:	11
5. METODOLOGÍA.....	12
5.1. Materiales y equipos.	12
5.2. Procedimiento.	12
5.2.1. Ensayo en termitas.	14
5.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.....	15
5.2.3. Análisis termo gravimétrico (TGA).	15
5.2.4. Índice de penetración del preservante en probetas mediante SEM-EDX.....	16
5.2.5. Costos de producción.	16
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	19
6.1. Resultados.	19
6.1.1. Ensayo en termitas.	19
6.1.2. Microscopia electrónica de transmisión.....	20
6.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA).	22
6.1.4. Índice de penetración del preservante en probetas, mediante SEM-EDX.....	24
6.1.5. Costos de producción.	25
6.2. Discusión.....	27
6.2.1. Ensayo de termitas.	27
6.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.....	28
6.2.3. Análisis termogravimetrico (TGA).	30
6.2.4. Índice de penetración del preservante en probetas, mediante SEM-EDX.....	30
6.2.5. Costos de producción.	31

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	33
7.1. Conclusiones.....	33
7.2. Recomendaciones.....	34
8. REFERENCIAS.....	34
9. ANEXOS.....	36

NOMENCLATURA.

\$/L: precio por litro.

AcOH: ácido acético.

Cu micro: cobre micronizado.

L: litro.

m³ssc: metro cubico sin corteza.

nm: nanómetro.

NPs: nanopartículas.

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Cámara de impregnado industrial por método de vacío-presión.....	2
Figura 2. Postes impregnados con CCA.	5
Figura 3. Reactor utilizado para impregnación de probetas.	13
Figura 4. Probetas de madera utilizadas para el ensayo de mortalidad de termitas.....	14
Figura 5. Porcentaje de mortalidad acumulada de termita subterránea (<i>Reticulitermes flavipes</i>) alimentadas con madera con preservantes, en condiciones de laboratorio.....	19
Figura 6. Gramos de madera consumida por la termita subterránea (<i>Reticulitermes flavipes</i>).	20
Figura 7. Micrografía de nano sílice obtenida mediante SEM.	20
Figura 8. Micrografía de nano cobre obtenida mediante TEM.....	21
Figura 9. Micrografía de nano boro obtenida mediante TEM.	21
Figura 10. Micrografía de nano lignina obtenida mediante TEM.	21
Figura 11. Relación entre costos de 1 litro de preservante, consumo de madera (g) y mortalidad de termitas, en ensayo de laboratorio.....	27
Figura 12. Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de cobre y boro.	28
Figura 13. Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de sílice y lignina.....	29

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Tiempo de elaboración de un litro de preservantes en horas.	16
Tabla 2. Porcentajes usados para la elaboración de un 1 litro de preservante de la mezcla IA.	17
Tabla 3. Cantidades y porcentajes para la elaboración de 5 litros de preservante.	18
Tabla 4. Estabilidad térmica del polvo de preservante.	22
Tabla 5. Estabilidad térmica de probetas impregnadas con preservante.	23
Tabla 6. Penetración en probetas impregnadas con preservante serie I.	24
Tabla 7. Penetración en probetas impregnadas con preservante serie II.	24
Tabla 8. Penetración en probetas impregnadas con preservantes comerciales y sin tratamiento. .	25
Tabla 9. Costos asociados a la producción de 1 litro de preservante para madera.	25
Tabla 10. Tiempo de elaboración para 5 litros de preservante en horas.	26
Tabla 11. Costos asociados a la producción de 50 litros de preservante para madera.	26
Tabla 12. Comparación de precios para un litro de preservante.	31

1. INTRODUCCIÓN.

La madera ha sido usada por la humanidad por prácticamente toda su historia para la elaboración de herramientas y edificaciones. Pero con el paso del tiempo ha sido desplazada por materiales como el hormigón y acero para el área de la construcción, a pesar de ser la madera un material único, con gran resistencia en relación a su peso, aislante, reciclable, reutilizable y renovable (Arquima, 2017).

El hecho de que la madera haya sido desplazada como material de construcción radica en su baja durabilidad en el tiempo, frente al deterioro causado por organismos xilófagos como termitas y hongos que se alimentan de la celulosa y lignina, componentes fundamentales de la madera generando su pudrición y pérdida de su resistencia. A esto se suma la vulnerabilidad frente al fuego y al clima, entre otros (Ramirez, 2017).

La forma de prevenir el deterioro de la madera frente al ataque de organismos xilófagos y aumentando su durabilidad ante la acción del medio ambiente, es aplicando el método de impregnación de preservantes, productos químicos aprobados y normalizados que se aplican en la madera. La razón de aplicar este producto a la madera es para aumentar su durabilidad por un mayor periodo de tiempo, evitando su degradación frente a factores bióticos como termitas, hongos y factores abióticos como el clima, fuego y radiación UV, reduciendo los costos de mantención y reposición de estructuras de madera (Huiricán, 2008).

A estos productos madereros se le aplica el preservante al interior de la célula de la madera mediante un proceso de vacío – presión. En donde los rollos de madera descortezados son introducidos en un cilindro de impregnación donde es aplicado vacío para extraer el aire del cilindro y la madera. Luego es introducida la solución preservante con presión al cilindro, adentrándose al interior de la madera. Un segundo vacío se aplica para retirar el exceso de preservante de la superficie de la madera y finalmente se deja secar la madera. Este método es el mayormente usado a nivel nacional (INFOR, 2015) .



Figura 1. Cámara de impregnado industrial por método de vacío-presión (INFOR, 2015).

La efectividad de los preservantes varía dependiendo de su composición, la penetración y retención alcanzada dentro de la madera clasificándose dentro de las siguientes categorías:

- Creosota.

Es un derivado del petróleo y alquitrán. Viscoso y de color negro, se caracteriza por su dificultad de penetrar y manchar la madera, haciéndola incompatible para el acabado de la madera. Debido a ser un derivado de la industria petroquímica tiene un potencial cancerígeno por lo que su uso es restringido solo para vigas y durmientes de ferrocarril (ATSDR, 2002) (Huiricán, 2008).

- Productos orgánicos.

Son sustancias solubles en solventes oleosos, por lo que ante la acción del agua tienen gran permanencia dentro de la madera. Muchas de ellas de gran toxicidad para los factores biológicos, no son corrosivas, tienen gran poder de penetración y no son inflamables una vez que el solvente se ha evaporado. La madera impregnada con estos productos puede ser fácilmente acabada mediante barniz o pintura según convenga (Huiricán, 2008).

- Productos inorgánicos.

Pertenece a este grupo, están los preservantes constituidos por sales metálicas, dobles o múltiples que se solubilizan en agua. Se componen de sustancias de gran poder insecticida y fungicida, además de un fijador que impide su lixiviación de la madera tratada. Al ser solubles en agua aprovechan la difusión dentro de la madera para poder impregnarse dentro de ella. Su uso está permitido a la fabricación de postes, polines y cercas de madera (Huiricán, 2008).

Entre los preservantes inorgánicos más utilizados se encuentran:

- Arsénico-Cobre-Amoniacales (ACA)
- Cobre- Cromo-Boro (CCB)
- Cobre-Cromo-Arsénico (CCA)

Este último producto, el CCA ha estado en la mira por distintas organizaciones debido al problema ambiental que puede generar al estar compuesto de cromo y arsénico. Sin embargo, es el principal preservante utilizado a nivel mundial demostrando tener efectividad ante la acción del tiempo y agentes bióticos deterioradores de la madera.

Ante esta inquietud se ha incursionado en el área de los biomateriales y la nanotecnología, para la elaboración de preservantes para madera amigables con el medio ambiente. El uso de biomateriales se ha intensificado en el último tiempo al no ser tóxicos para el medio ambiente y las personas. Entre estos se encuentran el quitosano y la lignina, ambos biopolímeros obtenidos de la naturaleza y que cuentan con gran variedad de aplicaciones (Lopretti Correa, Esquivel, & Madrigal, 2017).

La nanotecnología se define como el desarrollo y estudio de materiales que se encuentran en un tamaño entre los 1 y 100 nm. Dentro de esta área están las nanopartículas que han sido bastante estudiadas, debido al presentar propiedades diferentes que al estar en tamaño convencional como propiedades ópticas, magnéticas, mecánicas, térmicas y químicas aplicándose en diversas áreas como catalizadores, medicina, ambiental, entre otras (Khan, Saeed, & Khan, 2017).

El propósito de este trabajo es evaluar el escalamiento de un nuevo preservante de madera, desarrollado por el centro de biomateriales y nanotecnología de la universidad del Bío-Bío junto a Quitoquímica para reemplazar al preservante CCA. Para lograr el objetivo principal de este trabajo, en la sección 3 se presenta una revisión bibliográfica de los estudios realizados a los compuestos presentes en este nuevo preservante. En la metodología se lleva a cabo las pruebas de termitas, microscopia y termogravimetría junto con el análisis del costo de escalar la producción de este nuevo producto determinando la mejor opción a comercializar.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Para el año 2015 la producción nacional de madera impregnada llegó a los 346944 m³ ssc representando el 1.2 % de la industria forestal del país, la cual está mayormente destinada al sector agrícola para viñedos, invernaderos, tutores y al de construcción como cercos, terraza, postes eléctricos y telefónicos. Siendo el agente preservante más utilizado en el país el CCA (INFOR, 2015).

El CCA o Arseniato de cobre cromatado. Se ha posicionado como la principal opción al momento de seleccionar un tratamiento para la madera por su efectividad y bajo costo, llegando a tener una efectividad por 50 años. Reconocido por el color verdoso que le otorga a la madera, es utilizado para inhibir la acción de hongos, bacterias e insectos. En donde el cobre actúa contra el ataque fungicida y bactericida, el arsénico ocupa la función de veneno frente a termitas y el cromo termina siendo el agente fijador que ayuda al cobre y el arsénico a fijarse en la madera (Darío, 2004).



Figura 2. Postes impregnados con CCA (INFOR, 2015).

Sin embargo, en los últimos años se ha restringido el uso de este preservante debido al riesgo de lixiviación, existente principalmente por los compuestos de arsénico saliente de la madera impregnada, dejando residuos expuestos en la superficie y alrededores de la madera tratada con este producto (OsmoseChile, 2018).

Estados Unidos y Europa prohibieron en 2004 y 2006 respectivamente la producción de CCA para uso residencial y agrícola, por los riesgos de toxicidad presente en los compuestos de arsénico y cromo para la salud y el medio ambiente. Donde el arsénico en personas puede afectar el sistema nervioso y cardiovascular. A nivel ambiental, estudios han demostrado que los niveles de arsénico y cromo en el suelo, cercanos a postes impregnados son 17 veces lo normal y que el cobre puede ser tóxico para la vida acuática en casos de postes insertos en el agua (Agrosiences & Effects, 2007).

A esto se suman los siguientes problemas de salud y ambientales que puede provocar el CCA al usarse en huertos y parques donde generalmente está presente (Angel, 2013):

- El arsénico es fácilmente absorbido por las raíces de las plantas, especialmente en suelos arenosos.
- La madera tratada con CCA muchas veces no se deja secar completamente antes de salir al mercado. Teniendo el peligro que contamine a los trabajadores que trabajan con ella, causándoles irritaciones en la piel y efectos crónicos sobre su salud.
- Muchas especies de vegetales acumulan arsénico y cromo en sus tejidos, especialmente los repollos, lechugas, brócoli y tomates. Por lo cual no es recomendable utilizar este tipo de madera para la construcción de huertos.
- Las velocidades de liberación de cromo y arsénico se aumentan en el aserrín, viruta y pellets de madera aserrada. Los cuales pueden terminar siendo inhalados por el organismo generando problemas a largo plazo.
- La madera tratada con CCA no puede utilizarse como biomasa para calderas, ya que químicos tóxicos pueden emitirse en el humo y concentrarse en la ceniza ni tampoco utilizarse como compost.

Es por estas razones, es que se está desarrollando un nuevo preservante que no presente los problemas de toxicidad, relacionados con la lixiviación de compuestos como el arsénico y cromo. Incursionándose en el área de los nanomateriales para la elaboración de un impregnante biocompatible, no toxico, a base de quitosano y nanopartículas de lignina, cobre, boro y sílice teniendo propiedades biocidas e ignifugas. El cual necesita ser evaluado su escalamiento en base a los costos y tiempos de producción, desde su nivel de laboratorio hasta su escalado a nivel piloto. Junto con establecer su acción biocida ante las termitas, su caracterización microscópica para el tamaño de las nanopartículas, termogravimetría y penetración por SEM-EDX del producto final.

3. REVISION BIBLIOGRAFICA.

En esta sección, se revisan las investigaciones relacionadas a las propiedades y funciones de los materiales, utilizados en el desarrollo de nuevos impregnantes y los efectos que tuvieron en la madera tratada.

Como se mencionaba en la introducción el uso y estudio de biomateriales se ha intensificado en el último tiempo al ser una opción amigable con el medio ambiente por ser materiales derivados de la naturaleza, biocompatibles y biodegradables. Dentro de esta categoría se encuentran el quitosano y la lignina, dos de los biopolímeros más abundantes sobre la tierra, obtenidos desde fuentes naturales.

El quitosano, es un biopolímero derivado de la desacetilización de la quitina, compuesto que se halla en los exoesqueletos de los artrópodos (arácnidos, crustáceos e insectos). Las características que destacan al quitosano, como material de interés son su biodegradabilidad, biocompatibilidad y el no ser tóxico para la salud y el ambiente (Lopretti Correa et al., 2017).

Además de ser encontradas propiedades antimicrobianas contra una amplia gama de organismos como algas, bacterias, levaduras y hongos. Su acción fungicida contra los hongos impide el crecimiento y metabolismo de estos en la madera, siendo visto el quitosano como opción para el desarrollo de nuevos biocidas o preservantes de madera (Treu, 2007) .

La lignina junto con la celulosa y la hemicelulosa conforman la pared celular de las plantas. En los últimos años se ha empezado a valorizar este subproducto de la industria de la pulpa y papel para el estudio de aplicaciones en materiales, químicos y energía por ser un recurso renovable y asequible (Dos Santos, 2016).

Dentro del área de preservantes para madera, se han realizado investigaciones demostrando una capacidad fungicida de la lignina al ser aplicada a la madera teniendo una pérdida del solo 3% en peso, en comparación al 25-30% de la madera no tratada al ser expuesta al ataque de hongos (Huang & Feng, 2016).

Madera impregnada con un preservante, consistente en una solución acuosa de sal de amonio de lignina y complejos de amoniaco de ciertos cationes metálicos tales como $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, demostró ser un componente apropiado para fijar metales en la madera resultando en una efectiva penetración y retención del preservante (Lin & Wis, 1993).

En cuanto al área de las nanopartículas éstas han sido utilizadas al presentar propiedades diferentes a su tamaño convencional teniendo distintas aplicaciones. Para el caso de preservantes de madera, éstas son usadas debido al aumento de la superficie específica del metal disponible para la reacción y su tamaño facilita la dispersión de las partículas hacia el interior de la madera tratada logrando una mejor interacción con ésta (Lopez, 2015).

El cobre al igual que en el CCA, es utilizado por sus propiedades fungicidas y bactericidas que son incrementadas al ser utilizadas en forma de nanopartículas. La capacidad del cobre para evitar el crecimiento de hongo y bacterias, radica en las alteraciones que producen en la conformación de ácidos nucleicos y proteínas, además de interferencias en el balance osmótico de las células de los organismos atacantes de la madera (Curotto, 2012).

La utilización de sílice o específicamente nanopartículas de silicato de sodio, es debido a sus propiedades de baja permeabilidad, formando una capa protectora contra la humedad y el agua, capaces de deteriorar la madera (Gomez-Villalba, 2008).

La estabilidad térmica de las nanopartículas de sílice, es también aprovechada como agente retardante, que al ser impregnada la sílice sobre la madera esta es absorbida, eliminando el espacio para que el oxígeno interactúe con el interior de la madera en caso de incendio, otorgando propiedades ignífugas ante el fuego, retardando su propagación (Garay & Henriquez, 2010).

Además estudios de madera tratada con impregnantes conteniendo nanopartículas de sílice mostraron tener una mejor retención del impregnante en la madera disminuyendo el problema de lixiviación presente en el CCA, siendo el agente fijador de las nanopartículas a la madera (Palanti & Feci, 2013) (Altun & Ozcifci, 2010).

Para la función termicida del preservante es utilizada la sal de Boro o más conocida por su nombre comercial “Bórax”. Ampliamente usado para la fabricación de insecticidas, siendo letales para los insectos al interferir con sus ciclos metabólicos y también en la elaboración de fungicidas, al crear un ambiente alcalino dificultando la formación de hongos y destruyendo las membranas celulares de estos (Betula, 2014).

La presencia de este elemento no presenta mayor toxicidad para humanos, teniéndose que consumir 30 g de sales de boro para presentar algún cuadro de toxicidad leve. Para las plantas el boro constituye un micronutriente esencial para la síntesis de las paredes celulares y la división celular (Betula, 2014).

Además las sales de boro tienen propiedades ignífugas que al llegar a temperaturas de 300-400°C se vitrifican impidiendo al oxígeno reaccionar con la madera en el proceso de combustión. Otro beneficio es que al ser impregnada la madera con boratos esta no presenta olor ni tampoco obtiene un color característico (Muñoz & González, 2004) (Castellanos & Villaseñor, 2016).

La colofonia obtenida de la destilación de resina de pino. Es un sólido vidrioso, cristalino y frágil, soluble en la mayoría de los solventes orgánicos. Sus usos más importantes son en la industria de adhesivos, materiales aislantes para la industria electrónica y goma sintética. En el caso de los preservantes de madera se ha empezado a estudiar su utilización debido a la mejora de propiedades que presenta la madera cuando la colofonia se adhiere a esta (Corredor & Sarria, 2013).

Entre las propiedades mejoradas, se encuentra la resistencia al agua debido al ácido abietico, principal componente de la resina que le otorga buenas capacidades hidrofóbicas. Junto con esto, está la afinidad que tiene con la madera, permitiéndole adherirse de buena manera, manteniendo su estabilidad dimensional, forma y dimensiones ante cambios de temperatura y humedad, junto con un incremento de sus propiedades mecánicas como el módulo de ruptura y elasticidad (Corredor & Sarria, 2013).

4. OBJETIVO(S) GENERAL(ES) Y OBJETIVOS ESPECIFICOS.

4.1 Objetivo general:

- Evaluar el escalamiento de producción de impregnantes para madera con nanopartículas de cobre-boro-sílice en base a sus costos y propiedades.

4.2 Objetivos específicos:

- Estimar los costos asociados a elaboración y producción del preservante a nivel piloto.
- Estudiar y caracterizar las propiedades del preservante para el tratamiento de madera.
- Calcular los tiempos de producción de cada nanomaterial y de la mezcla a utilizar.

5. METODOLOGÍA.

5.1. Materiales y equipos.

- Dispensador Ultra-Turrax T25.
- Analizador térmico Perkin-Elmer STA 8000.
- Microscopio TESCAN SEM-EDX.
- Reactor de impregnación por medio de vacío-presión, capacidad de un litro.

5.2. Procedimiento.

Se desarrollaron 8 mezclas de preservante para madera, cada una con distintas concentraciones de cobre, boro, sílice, lignina, quitosano y colofonia. Estas mezclas fueron denominadas: IA, IB, IC, ID, IIA, IIB, IIC y IID, estas se diferencian entre sí por la presencia de nanopartículas en su formulación. Siendo la serie IA a ID, la que presenta nanopartículas de lignina, cobre, boro y sílice, mientras que la serie IIA a IID tiene solo nanopartículas de sílice y el resto de los componentes son solo sales disueltas en la mezcla.

El método de síntesis de las nanopartículas, es mediante micronización en el cual utilizando altas velocidades de homogenización va disminuyendo el tamaño de partícula de los compuestos. El equipo utilizado para esta metodología es el dispensador Ultra-Turrax T25. Tras homogeneizar cada componente del preservante por separado, se realiza una última agitación en el equipo Ultra-Turrax, donde se mezclan todos los compuestos de la formulación del preservante para lograr la mezcla final.

- Proceso de impregnación.

Para la realización de las pruebas pertinentes al preservante de madera desarrollado, se deben impregnar las probetas de madera con este preservante, que serán sometidas a los ensayos de termitas, termogravimetría y penetración por medio de SEM-EDX.

El proceso de impregnación ocupado fue de vacío-presión, el cual es el mayormente utilizado por las empresas de impregnación de madera, este se realizó en un reactor de capacidad de 1 litro. En el cual se debe realizar una primera etapa de aplicar vacío a una presión de 70 mm Hg durante 30 minutos. Luego, por succión se introduce la mezcla de preservante a utilizar y las probetas son sometidas a una presión de 6 bar durante 30 minutos. Terminado este proceso las probetas son secadas del reactor y son llevadas a estufa durante 24 horas a 30° C y luego se dejan en desecador durante 24 horas.

Las dimensiones de las probetas son las siguientes dependiendo del análisis a realizar:

- a) 3 probetas por cada mezcla con dimensiones de 25 mm de espesor, 25 mm ancho y 100 mm de largo para el ensayo de termitas.
- b) Probeta con dimensiones de 0.5 mm de espesor, 5 mm de ancho, 19 mm de largo para el análisis termogravimétrico.
- c) Probetas por cada mezcla con dimensiones de 25 mm x 25 mm x 100 mm para el índice de penetración por SEM-EDX.



Figura 3. Reactor utilizado para impregnación de probetas.

Para evaluar el desempeño de la madera tratada con este preservante y como responde ante los principales agentes de su degradación se realizaron ensayos de termitas, pruebas de caracterización microscópica y termogravimetría. Junto a la evaluación de costos del escalamiento de una mayor producción para determinar cuál es el mejor preservante en relación a sus costos y propiedades.

5.2.1. Ensayo en termitas.

Para medir la acción del preservante ante el ataque de termitas, se llevó a cabo un ensayo a nivel de laboratorio en el cual la madera se expuso a una colonia de termitas subterráneas (*Reticulermes flavipes*), registrándose su mortalidad durante 2, 9, 21 y 30 días. Las probetas de dimensiones 10 cm x 2,5 cm x 2,5 cm, se impregnaron con las distintas mezclas de preservantes junto a dos probetas impregnadas con CCA y Cu micronizado, más una tercera probeta sin tratamiento sirviendo como control.

El diseño experimental del ensayo fue aleatorizado, con diez tratamientos en total y tres repeticiones para cada uno, evaluándose la mortalidad de las termitas y el consumo de madera de las probetas medido por diferencia de peso.

Este ensayo fue solicitado a realizarse por parte de una empresa externa. El centro de entomología aplicada, BIOCEA. Empresa dedicada a prestar servicios de asesoría e investigación en el desarrollo de productos para el control y manejo de plagas. Ubicado en Quillota, región de Valparaíso, Chile.

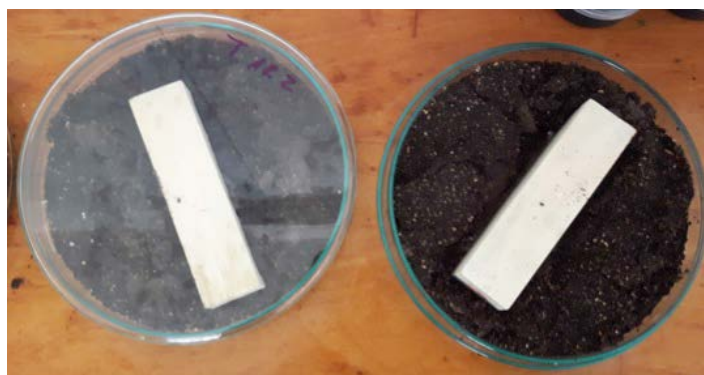


Figura 4. Probetas de madera utilizadas para el ensayo de mortalidad de termitas.

5.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.

Por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, en inglés), se llevó a cabo la caracterización del tamaño promedio de las nanopartículas de cobre, boro, sílice y lignina presentes en el preservante. El propósito de esta prueba es corroborar que el método de micronización con altas velocidades de homogenización logra un tamaño aceptable de nanopartículas. Las muestras de nanopartículas fueron preparadas mediante micronización en Ultraturrax T25 a sus tiempos y rpm correspondientes, posteriormente las nanopartículas fueron filtradas y secadas obteniéndose un polvo de nanopartículas.

5.2.3. Análisis termo gravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica se determinó utilizando un equipo Perkin-Elmer STA 8000, el análisis se realizó tanto para el polvo de las 8 formulaciones de preservantes una vez filtrado y secado, como para las probetas impregnadas con las distintas formulaciones de preservante más una probeta de pino radiata sin tratamiento sirviendo como comparación. Para la estabilidad térmica del polvo de preservante se masaron de 10 a 20 mg de cada muestra y se colocan en un crisol de cerámico con un flujo de gas nitrógeno de 50 ml/min y a una rampa de calentamiento de 10°C/min. Para las probetas a ensayar, éstas se pesaron antes del ensayo y fueron llevadas de 30°C a 1400°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

5.2.4. Índice de penetración del preservante en probetas mediante SEM-EDX.

Las probetas con dimensiones 25x25x100 mm se impregnaron por método Vacío-Presión para cada formulación más los productos comerciales CCA y Cu micronizado y una probeta en blanco para comparación. Para determinar la cantidad de iones metálicos o nanopartículas incorporadas en la corteza-albura de la madera se realizaron cortes paralelos y perpendiculares a la madera. Para esta determinación se utiliza un equipo SEM-EDX TESCAN con un detector XFlash 630 Bruker capaz de realizar un análisis elemental de los compuestos que lograron adentrarse en la madera junto al preservante. Las muestras se cubren con una capa de 5A° de oro para mejorar el contraste.

5.2.5. Costos de producción.

Para la estimación de los costos de producción se recopiló la metodología de elaboración de cada una de las formulaciones, obteniéndose las cantidades para cada mezcla de preservante junto con los tiempos de elaboración de cada una de las nanopartículas a escala de laboratorio.

Para cada una de las mezclas de preservante se calculó los costos de producción, asociados a los reactivos, el consumo eléctrico de los equipos utilizados y la mano de obra. Estos se calcularon para una escala de laboratorio de 1 L y su escalamiento a 50 L. Para la obtención de los precios de los componentes de la mezcla, se realizaron cotizaciones de los compuestos en grado técnico a distribuidoras de químicos.

Tabla 1. Tiempo de elaboración de un litro de preservantes en horas.

Mezcla	Quitosano	Lignina	CuSO4	Bórax	Silicato de sodio	Colofonia	Total (h)
Serie IA-ID	1	10	6	5	4.5	1	27.5
Serie IIA-IIC	1	10	1	0,5	4.5	1	18
IID	1	0	1	0,5	4.5	1	8

La serie II de los preservantes tiene menores tiempos de producción debido a que no presentan nanopartículas de cobre y boro, sino solamente iones de estas sales las cuales no necesitan gran cantidad de tiempo en su elaboración. Además el preservante IID tiene el menor de los tiempos de elaboración al no contener lignina. Esto es por motivos de comparación del efecto de la lignina en las propiedades del preservante y la reducción de trabajo que implicaría la eliminación de sus nanopartículas, por la complicación de elaborarla a nivel de laboratorio.

Para obtener los costos de producir 50 litros, se deben tener las cantidades necesarias para la elaboración de tal cantidad, el cálculo se detalla a continuación tomando como ejemplo la mezcla IA, calculándose los porcentajes de cada componente de la mezcla de un litro.

Tabla 2. Porcentajes usados para la elaboración de un 1 litro de preservante de la mezcla IA.

Insumo	Porcentaje
Quitosano	5%
Lignina	5%
CuSO ₄	19%
Bórax	44%
Silicato de Sodio	22%
Colofonia	5%
Total	100%
Solventes	
Ac. Acético	30%
Etanol	10%
Agua destilada	60%
Total	100%

Para que la solución preservante este bien diluida de forma que penetre la madera sin complicaciones, al no estar tan concentrada. Se utiliza un factor de dilución de 10 significando que una solución concentrada debe diluirse 10 veces en un solvente. Por lo cual si se necesitan producir 50 L de preservante se deben elaborar 5 L de la solución preservante y esta diluirse en 45 L de agua destilada. Por lo cual mediante relación lineal se determina los gramos necesarios para elaborar 5 L de preservante de madera.

Al conocerse la cantidad de compuestos necesaria para la producción de un litro de preservante, se calcula por medio de equivalencia la cantidad necesitada para cinco litros de preservante y el porcentaje respectivo para cada compuesto.

Por motivos de confidencialidad no se pueden las presentar las cantidades exactas presentes en el desarrollo de este nuevo preservante, por lo cual las cantidades se expresan en porcentajes para 1 litro y 5 litros de preservante estos porcentajes son proporcionales para ambos casos.

Tabla 3. Cantidades y porcentajes para la elaboración de 5 litros de preservante.

Insumo	Porcentaje
Quitosano	5%
Lignina	5%
CuSO ₄	19%
Bórax	44%
Silicato de Sodio	22%
Colofonia	5%
Total	100%
Solventes	
Ac. Acético	30%
Etanol	10%
Agua destilada	60%
Total	100%

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1. Resultados.

6.1.1. Ensayo en termitas.

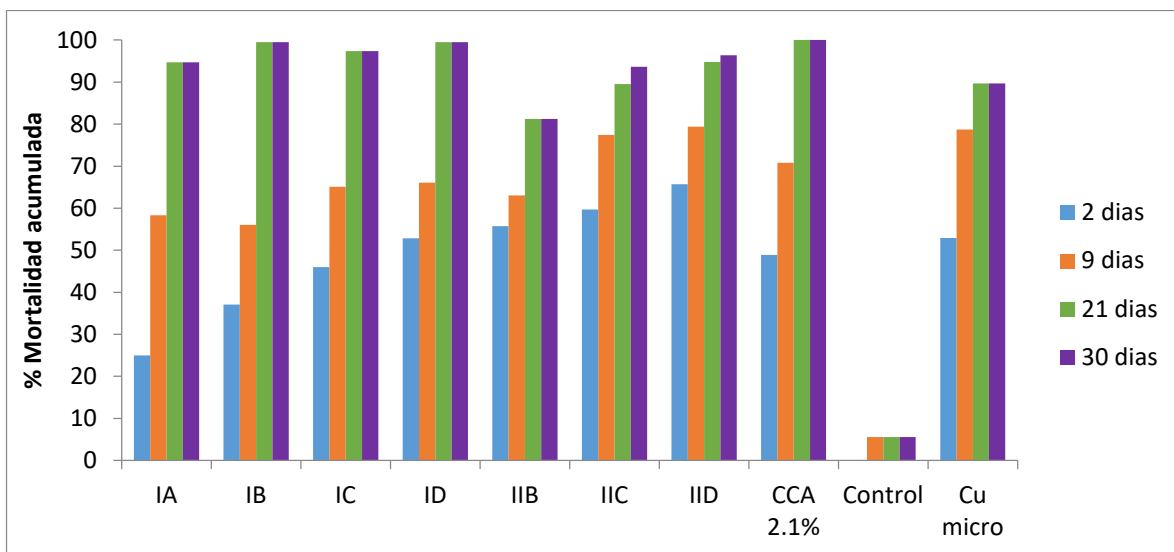


Figura 5. Porcentaje de mortalidad acumulada de termita subterránea (*Reticulermes flavipes*) alimentadas con madera con preservantes, en condiciones de laboratorio.

En la figura 3 se observa la mortalidad de las termitas al estar en contacto con la madera tratada. Al final de los 30 días el 90% de las placas con madera tratada presentaban una mortalidad promedio del 94,7%. Las observaciones indican que cuando las termitas se exponen a un termicida estas mueren, permaneciendo alrededor del lugar de alimentación. Por lo que las termitas recolectoras posteriores evitarán ese lugar al ver los cadáveres de su especie, no pudiendo alimentarse y muriendo de inanición.

En cuanto al consumo de madera, la figura 4 indica que en los tratamientos IC, ID y CCA prácticamente no hubo consumo de madera por parte de las termitas, reflejándose esto en la mortalidad. Siendo estos tratamientos los que lograron la mayor mortalidad al final del ensayo.

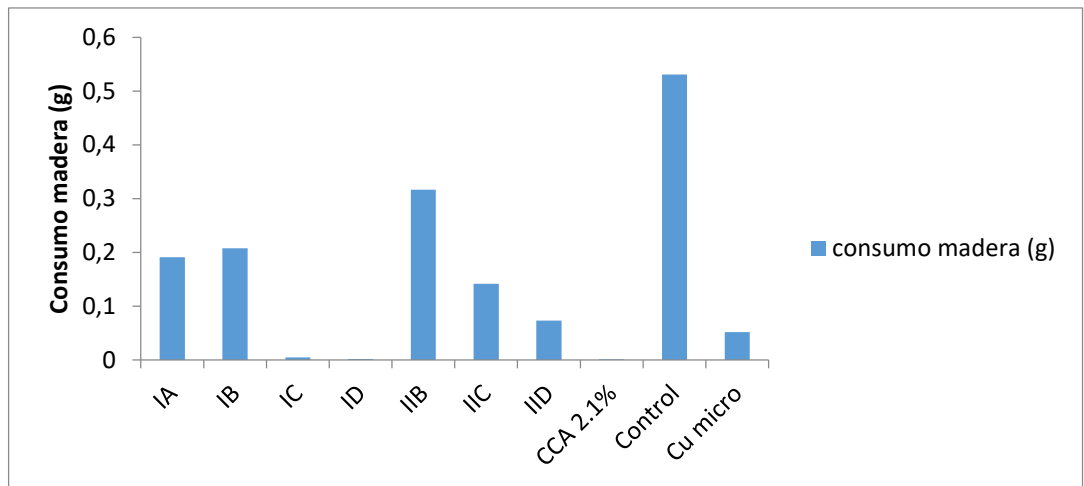


Figura 6. Gramos de madera consumida por la termita subterránea (*Reticulitermes flavipes*).

6.1.2. Microscopía electrónica de transmisión.

Gracias a la microscopía electrónica de transmisión se logran obtener las imágenes de las nanopartículas presentes en el preservante, a partir de estas imágenes se elabora el histograma de frecuencias para obtener el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas por el método de micronización.

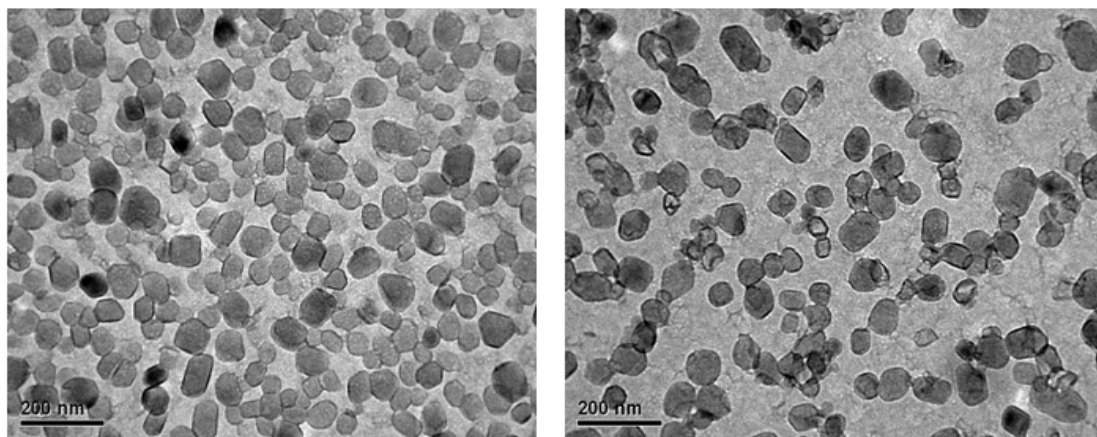


Figura 7. Micrografía de nano sílice obtenida mediante SEM.

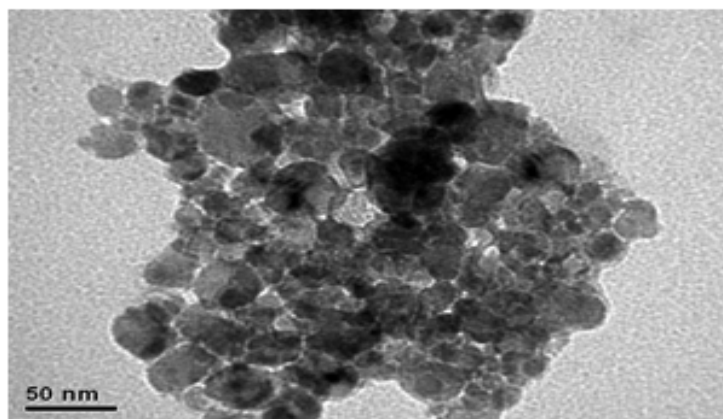


Figura 8. Micrografía de nano cobre obtenida mediante TEM.

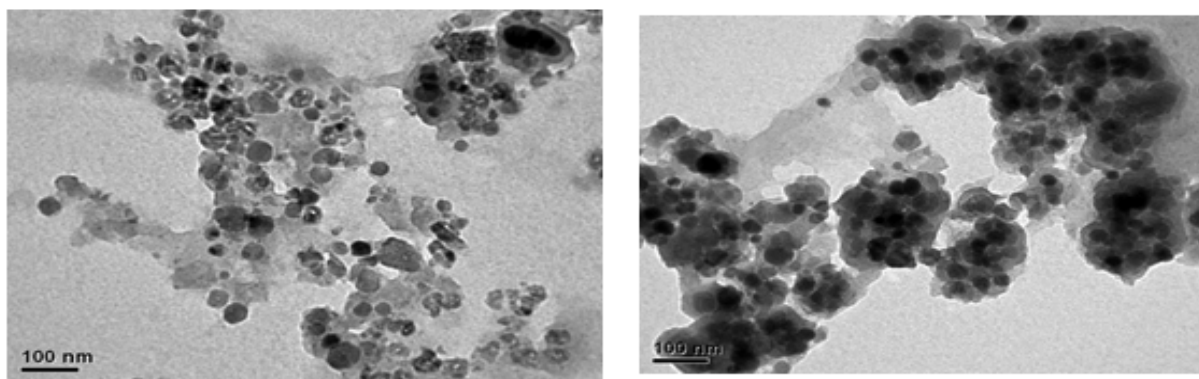


Figura 9. Micrografía de nano boro obtenida mediante TEM.

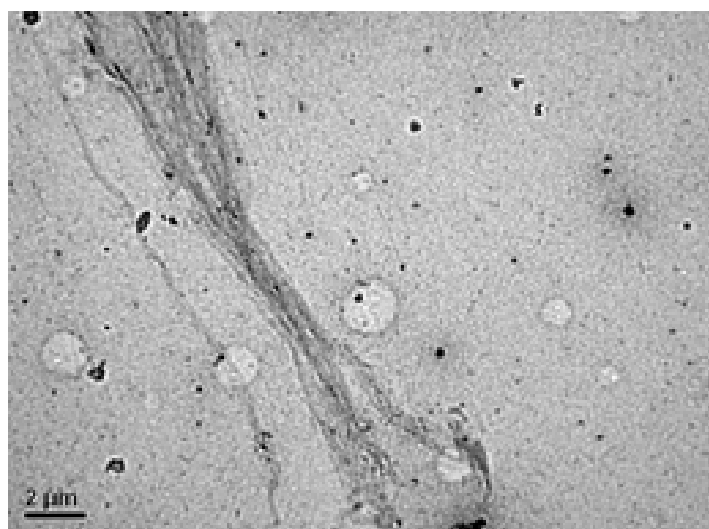


Figura 10. Micrografía de nano lignina obtenida mediante TEM.

6.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA).

Los resultados del análisis termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica de los polvos de preservantes y las probetas impregnadas se muestran a continuación.

Tabla 4. Estabilidad térmica del polvo de preservante.

Identificación muestra	T° Descomposición	% de pérdida de masa	% Total de pérdida de masa
Polvo de preservante IA concentrado	T1: 30.01°C	13.1%	39.9 %
	T2: 327.63°C	15.9%	
	T3: 739.14°C	10.8%	
Polvo de preservante IB concentrado	T1: 69.36°C	10.8%	33.8 %
	T2: 299.94°C	12.5%	
	T3: 746.67°C	6.9%	
	T4: 1147.63°C	3.4%	
Polvo de preservante IC concentrado	T1: 67.96°C	13%	31.4 %
	T2: 304.56°C	11%	
	T3: 750.92°C	3.9%	
	T4: 1174°C	3.3%	
Polvo de preservante ID concentrado	T1: 76.96°C	15.8%	36.1%
	T2: 468.44°C	12.1%	
	T3: 789.59°C	4.7%	
	T4: 1247.31°C	3.3%	
Identificación muestra	T° Descomposición	% de pérdida de masa	% Total de pérdida de masa
Polvo de preservante IIA concentrado	T1: 87.22°C	10.2%	43.6 %
	T2: 284.16°C	18.6%	
	T3: 757.38°C	14.6%	
Polvo de preservante IIB concentrado	T1: 89.01°C	13.5%	39.7 %
	T2: 299.40°C	15.5%	
	T3: 791.15°C	10.7%	
Polvo de preservante IIC concentrado	T1: 85.48°C	14.6%	38.8 %
	T2: 270.04°C	14.9%	
	T3: 785.79°C	9.2%	
Polvo de preservante IID concentrado	T1: 85.96°C	9.2%	32 %
	T2: 284.17°C	11.5%	
	T3: 800.06°C	11.1%	

Tabla 5. Estabilidad térmica de probetas impregnadas con preservante.

Identificación muestra	T° Descomposición	% de pérdida de masa	% Total de pérdida de masa
Probeta impregnada con IA FD10	T1: 55.65°C	8.6%	71.8 %
	T2: 340.70°C	46%	
	T3: 1042.19°C	17.2%	
Probeta impregnada con IB FD10	T1: 77.4°C	4.8%	72.1 %
	T2: 342.42°C	49.4%	
	T3: 1168.13°C	17.8%	
Probeta impregnada con IC FD10	T1: 74.73°C	8.6%	77.2 %
	T2: 339.55°C	49%	
	T3: 1138.23°C	19.5%	
Probeta impregnada con ID FD10	T1: 73.17°C	6.7%	83.1 %
	T2: 326.7°C	53.6%	
	T3: 1038.3°C	22.8%	
Identificación muestra	T° Descomposición	% de pérdida de masa	% Total de pérdida de masa
Probeta impregnada con IIA FD10	T1: 72.16°C	7%	84.8 %
	T2: 360.38°C	65%	
	T3:1130.28	12.%	
Probeta impregnada con IIB FD10	T1: 75.87°C	8.5%	82.9 %
	T2: 347.65°C	57.8%	
	T3:1146.36°C	16.5%	
Probeta impregnada con IIC FD10	T1: 76.2°C	7.7%	82.3 %
	T2: 343.41°C	58%	
	T3:1226°C	16.4%	
Probeta impregnada con IID FD10	T1: 76.41°C	8.8%	81.8 %
	T2: 353.87°C	56%	
	T3: 1118°C	16.7%	
Madera sin tratamiento	T1: 372.53°C	68.8%	88.4%
	T2:629.91	19.5%	

6.1.4. Índice de penetración del preservante en probetas, mediante SEM-EDX.

Tabla 6. Penetración en probetas impregnadas con preservante serie I.

Impregnante utilizado en probeta	Elemento	% Mass Norm. Borde 1	% Mass Norm. Borde 2	% Mass Norm. Centro
IA FD10	Cobre	12.08	4.42	9.61
	Oxigeno	18.00	38.05	16.00
	Silicio	10.05	8.74	6.79
IB FD10	Cobre	11.55	10.67	7.42
	Silicio	13.43	9.60	12.84
	Oxigeno	36.94	39.42	35.62
	Sodio	2.71	1.9	2.81
IC FD10	Cobre	7.97	9.88	7.67
	Silicio	4.59	4.37	1.69
	Oxigeno	22.86	22.29	22.01
ID FD10	Cobre	9.62	2.42	9.05
	Silicio	8.12	22.86	10.81
	Oxigeno	38.5	57.21	58.33
	Sodio	1.32	3.52	X

Tabla 7. Penetración en probetas impregnadas con preservante serie II.

IIA FD10	Cobre	8.52	9.43	11.28
	Silicio	10.75	18.48	17.58
	Oxigeno	48.17	51.18	46.01
	Sodio	1.48	1.17	0.95
IIB FD10	Cobre	3.54	3.70	7.72
	Silicio	15.77	15.72	11.80
	Oxigeno	60.29	64.52	58.22
	Sodio	3.44	2.28	4.48
IIC FD10	Cobre	8.86	7.22	11.79
	Silicio	14.67	19.04	15.30
	Oxigeno	48.71	53.36	49.24
	Sodio	3.33	x	0.89
IID FD10	Cobre	6.4	4.22	5.46
	Silicio	24.81	26.44	27.95
	Oxigeno	45.38	54.37	53.7
	Sodio	x	2.43	X

Tabla 8. Penetración en probetas impregnadas con preservantes comerciales y sin tratamiento.

Cu micro. 0.6% Osmose	Cobre	14.98	15.41	42.21
	Oxigeno	28.42	48.23	49.29
	Carbono	41.4	x	X
	Silicio	3.80	0.37	X
CCA 2.1% Osmose	Oxigeno	32.51	41.86	41.24
	Cobre	5.44	4.73	5.79
	Cromo	19.75	18.32	18.31
	Arsénico	13.37	11.05	13.53
Probeta sin impregnante	Oxigeno	60.51	75.69	82.15
	Cobre	5.31	3.63	2.12
	Silicio	3.79	x	2.36

6.1.5. Costos de producción.

Tabla 9. Costos asociados a la producción de 1 litro de preservante para madera.

Insumo	Valor insumo	IA	IB	IC	ID	IIA	IIB	IIC	IID
		Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro
Quitosano	\$50000/kg	500	500	500	500	500	500	500	500
Lignina	\$8715/kg	87	87	87	87	87	87	87	0
CuSO ₄	\$3500/kg	133	200	267	67	133	167	133	133
Bórax	\$1300/kg	115	172	229	57	25	31	37	25
Na ₂ SiO ₃	\$1300/L	38	56	75	94	38	56	75	38
Colofonia	\$3500/kg	35	35	35	35	35	35	35	35
AcOH	\$2300/L	702	702	702	702	702	702	702	702
Etanol	\$1850/L	185	185	185	185	185	185	185	185
Costo eléctrico	\$120/Kwh	2016	2016	2016	2016	1248	1248	1248	672
Horas-Hombre	\$3610/h	17148	17148	17148	17148	13538	13538	13538	3610
Total	\$/L	20958	21102	21244	20891	16491	16549	16541	5900
Días	9h/día	2	2	2	2	1,2	1,2	1,2	0,6

Al observar la tabla 9 se concluye que las horas-hombre empleadas para elaborar las nanopartículas del preservante conllevan la mayor parte del costo de producción de un litro de preservante con aproximadamente un 80% del costo total para todas las series del preservante.

Los insumos ocupados no presentan mayor costo dentro del total de producción con solo un 10%, debido a que los materiales ocupados se encuentran en la mayoría de las distribuidoras químicas cotizadas, a excepción del quitosano y la lignina que presentan un mayor valor agregado.

Al escalarse el proceso a 50 litros de preservante, no solo aumenta la cantidad a utilizar de cada material sino también el tiempo de agitación para obtener las nanopartículas. Por esto los tiempos de agitación en el Ultra-Turrax, al ser las cantidades a micronizar 5 veces mayor, se necesitara utilizar un mayor tiempo de agitación para alcanzar un tamaño de partícula nanométrico. Por lo cual se decide aumentar proporcionalmente en un 20% los tiempos de agitación con respecto al aumento de las cantidades de insumo para la elaboración de 5 litros.

Tabla 10. Tiempo de elaboración para 5 litros de preservante en horas.

Mezcla	Quitosano	Lignina	CuSO ₄	Bórax	Silicato de sodio	Colofonia	Total (h)
Serie IA-ID	1.2	11.2	7	5.4	4.7	1.2	30.7
Serie IIA-IIC	1.2	11.2	1.5	0.5	4.7	1.2	20.3
IID	1.2	0	1.5	0.5	4.7	1.2	9,1

Tabla 11. Costos asociados a la producción de 50 litros de preservante para madera.

Insumo	Valor insumo	IA	IB	IC	ID	IIA	IIB	IIC	IID
		Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro	Valor por litro
Quitosano	\$50000/kg	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Lignina	\$8715/kg	436	436	436	436	436	436	436	0
CuSO ₄	\$3500/kg	665	1001	1330	333	665	833	665	665
Bórax	\$1300/kg	573	861	1147	286	124	156	185	124
Na ₂ SiO ₃	\$1300/L	188	283	377	471	188	283	377	188
Colofonia	\$3500/kg	175	175	175	175	175	175	175	175
AcOH	\$2300/L	3450	3450	3450	3450	3450	3450	3450	3450
Etanol	\$1850/L	925	925	925	925	925	925	925	925
Costo eléctrico	\$120/Kwh	2418	2418	2418	2418	1516	1516	1516	825
Horas-Hombre	\$3610/h	21660	21660	21660	21660	18050	18050	18050	5415
Total	\$/L	32990	33708	34417	32653	28028	28323	28278	14267
Días	9h/día	2.1	2.1	2.1	2.1	1.4	1.4	1.4	0.7

6.2. Discusión.

6.2.1. Ensayo de termitas.

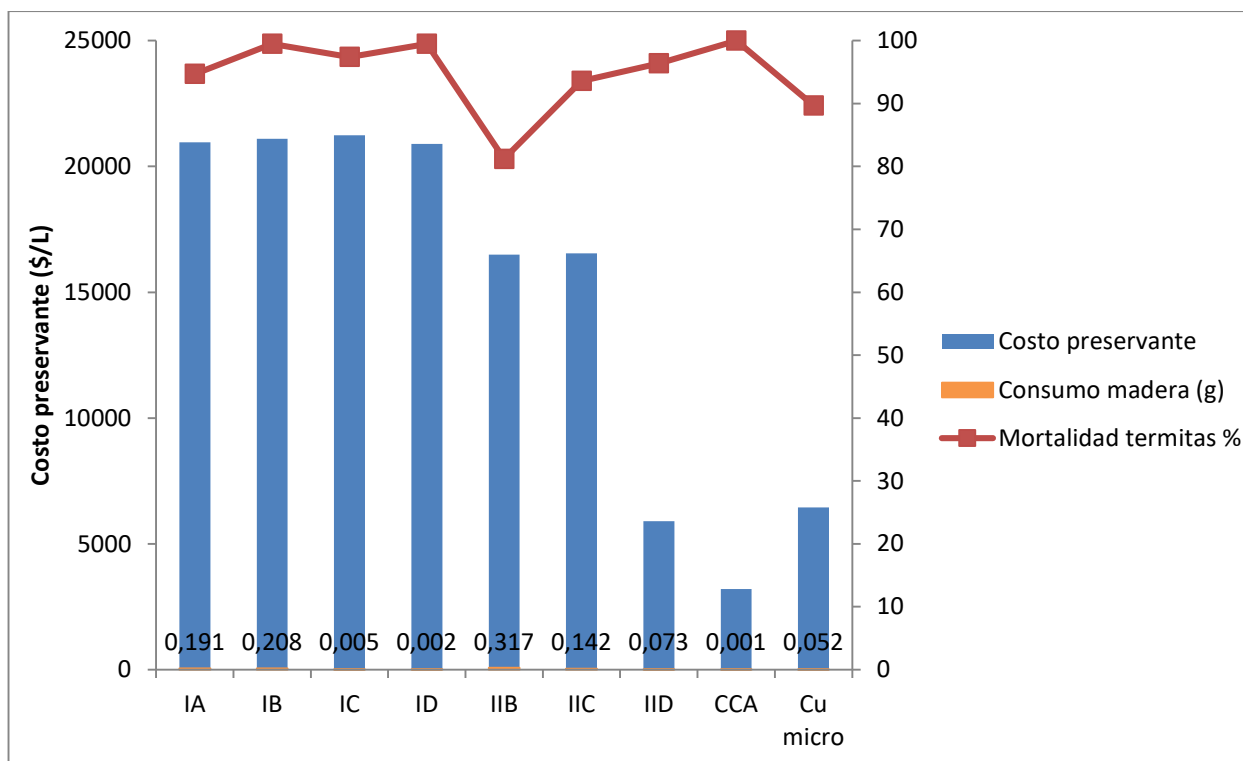


Figura 11. Relación entre costos de 1 litro de preservante, consumo de madera (g) y mortalidad de termitas, en ensayo de laboratorio.

Al relacionar en la figura 8, los resultados del ensayo con termitas con los costos de elaboración de 1 L de preservante, se observa que el tratamiento con el preservante IID presenta la mejor relación de costo, mortalidad y consumo de madera por termitas. Con un valor de \$5900/L, mortalidad del 96,4% a los 30 días y un consumo de madera de solo 0,073 g. Siendo mejor que el cobre micronizado con su mortalidad de un 89,7% de las termitas y con un costo superior al preservante IID y CCA correspondiente a \$6443 el litro de cobre micronizado. El CCA sigue la mejor opción en cuanto a costos siendo el más barato de los tratamientos y con la mayor mortalidad de termitas al final del ensayo.

6.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.

Los histogramas del tamaño de partículas, obtenidos de las imágenes por medio de microscopia TEM. Demuestran que la metodología de micronización de partículas, por medio del equipo Ultraturrax logra obtener NPs de cobre, boro y sílice con promedios menores a los 100 nm.

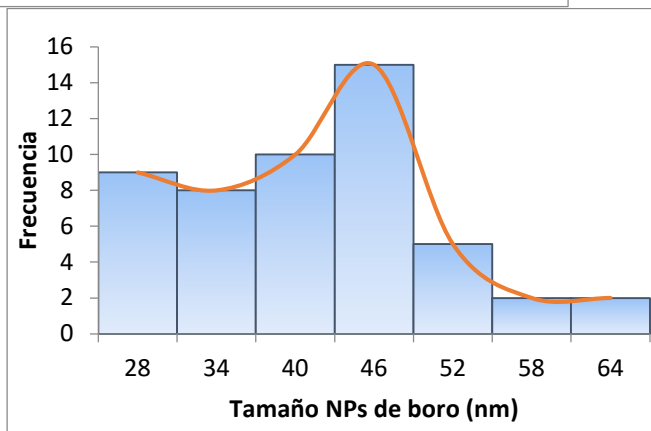
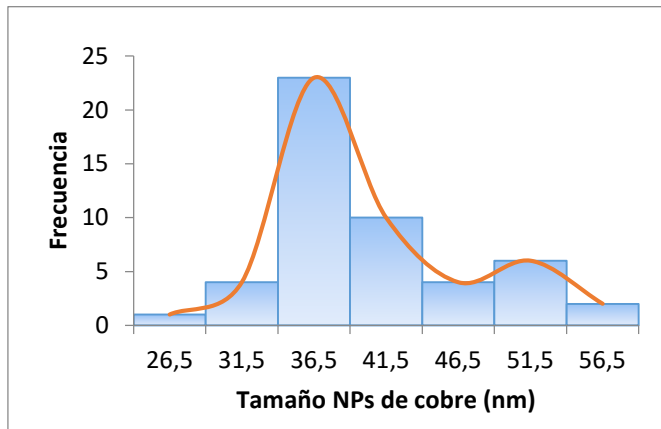


Figura 12. Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de cobre y boro.

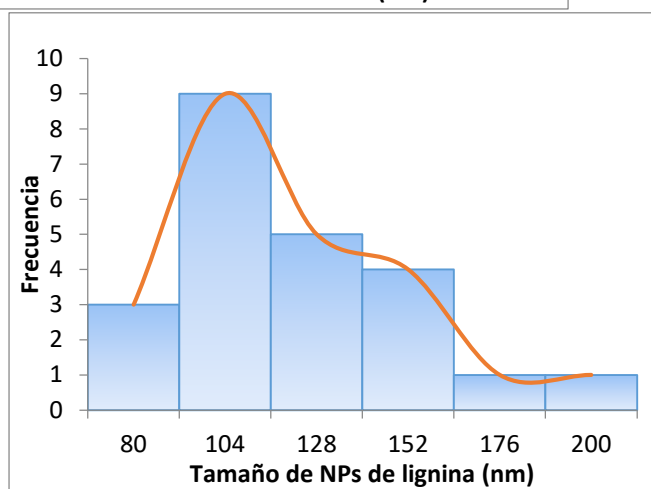
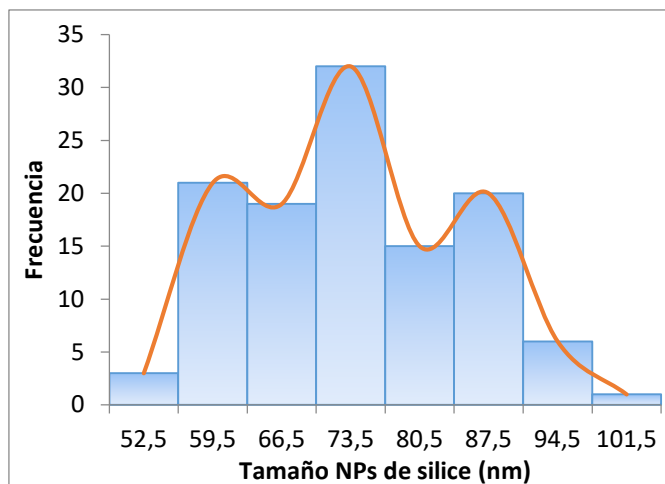


Figura 13. Histograma de la distribución de tamaño de las NPs de sílice y lignina.

La microscopia TEM corrobora que el método de micronización logra obtener nanopartículas bajo los 100 nm para cada uno de los componentes presentes al ser sometidos estos a una gran velocidad de homogenización llegando hasta 20000 RPM en el equipo Ultraturax T25. La limitación de la elaboración de las nanopartículas por medio de este método radica en la capacidad del Ultraturax, que es un equipo de laboratorio con una capacidad máxima de 2 litros por lo cual si se desea escalar la producción del preservante no hay equipo industrial capaz de llegar a esas velocidades.

6.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA).

Se observa una cierta correlación entre el aumento de la concentración de los componentes para los polvos de preservantes. Por ejemplo, el polvo de impregnante IA que contiene entre un 0.5% y 1.5% de boro y sílice en su formulación comparada con el IC que tiene el doble de la concentración, presenta una mayor degradación térmica del 40% comparado con el 31% del IC. Significando que una mayor presencia de sales ignífugas como la sílice y el bórax tiene efecto en la resistencia ante la degradación térmica.

En general al compararse las series I y II de los polvos de preservantes, la serie I que contiene nanopartículas en su formulación presenta una mayor estabilidad térmica frente a la serie II que solo contiene iones de estas sales disueltas. Esto se puede deber debido a las propiedades ignífugas de las nanopartículas de sílice y boro.

En el caso de las probetas impregnadas con el preservante, todas las muestras presentan pérdida de peso al ser sometidas al análisis, siendo la temperatura a la cual sufren todas sus mayores pérdidas de peso cercanas a los 350°C. Temperatura similar a la cual la madera sin tratamiento sufre el mismo efecto correspondiente a la descomposición de la celulosa presente en la madera. Sin embargo, a esta temperatura la madera tratada con la serie I que contiene nanopartículas, tiene una pérdida de masa menor al 50% al compararse con la serie II que sobrepasa el 65%, resultando en una menor pérdida de masa para todas las probetas impregnadas con la serie I.

6.2.4. Índice de penetración del preservante en probetas, mediante SEM-EDX.

Se observa que en la mayoría de las muestras, la mayor concentración del preservante se encuentra en el borde 1 y esta va disminuyendo a medida que se dirige al centro de la probeta por lo cual la penetración del preservante es de alrededor de 1.25 cm desde el borde al interior de la probeta.

La penetración del preservante aun así no es homogénea habiendo muestras que en el centro tienen mayor concentración que en el borde secundario de la probeta. La muestra IA por ejemplo,

tiene una concentración de cobre del 12.08% en su corteza esta disminuye a 4.45% en su borde secundario y aumenta a 9.61% en el centro. La probeta con el preservante ID presenta el mismo resultado con una concentración de cobre de 2.42% en el medio y 9.05% en el centro de la probeta. En general no se observa mayor diferencia al usar nanopartículas o sales en el porcentaje de penetración de la probeta.

El cobre micronizado que es un quelato de cobre-tebuconazol tiene una mayor concentración de metal en el centro de la probeta (42.21%) y similar en ambos bordes. En cambio, el CCA presenta valores similares tanto en los bordes como en el centro de la probeta.

Para los resultados obtenidos tras los ensayos efectuados en el equipo SEM-EDX es necesario considerar lo siguiente:

1. La ausencia de Boro en los resultados se debe a que no es posible determinarlo mediante esta técnica ya que se trata de un elemento muy liviano (Numero Atómico = 5).
2. La madera utilizada (probeta sin impregnante) contiene cobre y silicio que pueden provenir de los suelos donde estuvo la plantación de *pinus radiata*.
3. La presencia de Sodio se debe a que se utiliza como reactivo el silicato de sodio.

6.2.5. Costos de producción.

A pesar de que el preservante desarrollado presenta un buen rendimiento ante los agentes deterioradores de la madera como las termitas, su alto costo de producción no lo hace competitivo frente a la opción comercial más usada en el día de hoy que es el CCA.

Tabla 12. Comparación de precios para un litro de preservante.

Preservante	Serie I	Serie II	IID	CCA (Osmose)	Cu micro (Osmose)
Costo (\$/L)	21049 ± 157,2	16527 ± 31,5	5900	3200	6443

La mezcla de preservante que puede competir comercialmente contra los valores del CCA y el Cu micronizado, es la mezcla IID con un valor de \$5900/L siendo menor al de Cu micronizado. La razón de que la mezcla IID sea mucho más barata en comparación a las series I y II de preservantes, radica en que esta no presenta lignina ni NPs de cobre y boro en su formulación. Sino solo sales de estos dos compuestos, necesiándose menos tiempo y horas-persona para su elaboración.

El alto costo de las series I y II se debe a las horas-hombre necesarias para el manejo del equipo Ultraturax, que necesita un promedio de 6,5 horas de funcionamiento por material para lograr una micronización nanométrica de las partículas. A medida que se aumente la cantidad de preservante a producir será necesario un mayor tiempo de operación del Ultraturax lo que llevará a un aumento de las horas-hombre y del costo total del preservante.

Otro concepto que afecta el costo de este preservante, es el alto valor agregado que presenta los compuestos de quitosano y lignina que sus procesos de obtención aún están en vías de optimización, al ser productos que en poco tiempo se han convertido en una opción biocompatible con el medio ambiente.

A nivel de laboratorio, el método de micronización funciona adecuadamente para entregar nanopartículas de tamaño apropiado, para su caracterización y estudio. Pero si se desea comercializar este preservante debe buscarse un método en que su escalamiento a una mayor producción sea rentable y siga entregando nanopartículas con sus propiedades y tamaño característicos a bajo costo y tiempos razonables.

Una alternativa es emplear métodos químicos en vez de físicos para la producción de nanopartículas entre los cuales destaca el método de reducción química el cual consiste en reducir el material requerido desde una fuente mayor con la ayuda de un agente reductor, el cual comúnmente utilizado es el Borohidruro de sodio. Siendo uno de los métodos más desarrollados

en el último teniendo una baja complejidad en su aplicación y reduciendo drásticamente los tiempos de elaboración de nanopartículas.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

7.1. Conclusiones.

Los ensayos de termitas demuestran que el preservante desarrollado, tiene gran respuesta ante estos agentes destructores de la madera, teniendo una mortalidad sobre el 90% de las termitas.

El mejor preservante en cuanto a costos, tiempos de producción y propiedades termicidas es la mezcla IID.

El método de micronización de partículas para la elaboración de las NPs, permite obtener un tamaño de nanopartículas promedio a los 100 nm.

El alto costo de este nuevo preservante radica en el método usado de micronización, que a pesar de lograr un tamaño de NPs deseado y de ser sencillo. La cantidad de tiempo necesario para que el Ultraturrax reduzca las partículas a tamaño nanométrico conlleva un alto costo de horas-hombre.

7.2. Recomendaciones.

Se recomienda investigar sobre algún otro método, con el cual sea posible producir nanopartículas a gran escala y a bajo costos. Una opción es intentar con el método de reducción química que consiste en la reducción de iones metálicos en solución mediante un agente reductor.

8. REFERENCIAS.

- Agrosciences, D., & Effects, H. (2007). CCA Factsheet. *Health (San Francisco)*, 5450(March), 200–202.
- Altun, S., & Ozcifci, A. (2010). EFFECTS OF SILICA GEL ON LEACHING RESISTANCE, 55(4), 101–112.
- Angel, J. (2013). Peligros de la madera inmunizada con arsénico, CCA: Suelos contaminados - InfoMaderas.com. Retrieved June 29, 2019, from <http://infomaderas.com/2013/04/05/peligros-de-la-madera-inmunizada-con-arsenico-cca-suelos-contaminados/>

- Arquima. (2017). La madera como material de construcción, ¿cuáles son sus beneficios? Retrieved June 27, 2019, from <https://www.arquima.net/cuales-son-los-beneficios-del-uso-de-madera-como-material-de-construccion/>
- ATSDR. (2002). ToxFAQs Creosota. Retrieved from https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts85.html
- Betula. (2014). Las sales de Boro en la protección y cuidado de la madera. Retrieved June 30, 2019, from <https://betulabiohouses.com/blog/las-sales-de-boro-en-la-proteccion-y-cuidado-de-la-madera/>
- Castellanos, J., & Villaseñor, J. (2016). Retention and absorption of boron salts solution of ten mexican woods. *Acta Universitaria*, 26(2), 12–19. <https://doi.org/10.15174/au.2016.835>
- Corredor, G., & Sarria, J. . (2013). Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 5(1), 88–91.
- Curotto, N. (2012). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HÍBRIDAS DE COBRE PARA SU UTILIZACIÓN COMO RELLENO DE UNA MATRIZ DE POLIPROPILENO.
- Darío, G. (2004). *Universidad Nacional del Comahue Asentamiento Universitario San Martín de los Andes SUSTANCIAS PRESERVANTES*. Retrieved from http://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/1975/mod_resource/content/1/Sustancias_Preservantes.pdf
- Dos Santos, P. S. B. (2016). Bio-oil from base-catalyzed depolymerization of organosolv lignin as an antifungal agent for wood. *Wood Science and Technology*, 50(3), 599–615. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0795-8>
- Garay, R., & Henriquez, M. (2010). Comportamiento Frente Al Fuego De Tableros Y Madera De Pino Radiata Con Y Sin Pintura Retardante De Llama. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 12(1), 11–24. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2010000100002>
- Gomez-Villalba, D. L. S. (2008). NANOPARTÍCULAS PARA LA CONSERVACIÓN DEL PATRIMONIO, (figura 1), 171–180. Retrieved from http://digital.csic.es/bitstream/10261/46811/1/Curso_Geomateriales_171_180.pdf
- Huang, Z., & Feng, M. W. (2016). Studies of Lignin as Wood Preservative-A Literature Review. *Canadian Wood Preservation Association Proceedings*, (2015), 4–6. Retrieved from <http://www.cwpa.ca/downloads/publications/37/huang37.pdf>
- Huiricán, V. (2008). Retención y penetración de sales CCA en rolletes de raleo de Pinus radiata D.DON., 63. Retrieved from <http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2008/fifh899r/doc/fifh899r.pdf>
- INFOR. (2015). Industria Forestal Primaria en Chile, 178. Retrieved from https://www.infor.cl/images/pdf/Industria_Forestal_Primaria_en_Chile_VERSION_FINAL

_030817.pdf

- Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- Lin, S. Y., & Wis, W. (1993). METHOD FOR THE TREATMENT OF WOOD WITH METAL-LGNIN SALTS BACKGROUND OF THE INVENTION This invention relates to a method for the treatment, (19), 1–6. Retrieved from <https://patentimages.storage.googleapis.com/bb/e5/f1/9218d20c41fab8/US5246739.pdf>
- Lopez, G. (2015). Nanotecnología aplicada a la preservación de maderas, (October). <https://doi.org/10.13140/2.1.3195.5202>
- Lopretti Correa, M., Esquivel, M., & Madrigal, S. (2017). Estudio preliminar de la obtención de compuestos híbridos de quitosano y polifenoles derivados de lignina a partir de subproductos agropecuarios y pesquería de camarón. *Revista Científica de La Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia*, 27(1), 32–42.
- Muñoz, F., & González, G. (2004). Ensayo de penetrabilidad de dos preservantes a base de boro en madera de melina (Gmelina arborea) crecida en Costa Rica ., 1(3), 1–12.
- OsmoseChile. (2018). Madera tratada con CCA. Retrieved from <http://www.osmose.cl/cca/>
- Palanti, S., & Feci, E. (2013). A Wood Preservative Based on Commercial Silica Nanodispersions and Boric Acid against Fungal Decay through Laboratory and Field Tests. *Open Journal of Forestry*, 03(02), 57–61. <https://doi.org/10.4236/ojf.2013.32009>
- Ramirez, A. (2017). COMPORTAMIENTO AL BIODETERIORO DE MADERA DE PINO RADIATA (Pinus radiata D.Don) TRATADO CON COBRE-AZOL (CA-B), CONTRA HONGOS DE PUDRICIÓN Y TERMITA SUBTERRÁNEA. *Usach*, 7–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/134/1/012001>
- Treu, A. (2007). Chitosan Treated Wood and Its Effectiveness Against Soft Rot, (2), 27–32.

9. ANEXOS.

ANEXO A

Cantidades y costos para elaboración de 1 litro y 50 litros de preservante.

Tabla A1. Rango de concentraciones de las mezclas de un litro de preservante.

Serie I	Quitosano	Nano lignina	Nano Cu	Nano Boro	Nano Si	Colofonia
A	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%
B	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	1%-2%	1%-2%	1%-2%	0.5%-1.5%
C	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	1%-3%	1%-3%	1%-3%	0.5%-1.5%
D	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.4%-0.6%	0.4%-0.6%	0.4%-0.6%	0.5%-1.5%

Serie II	Quitosano	Nano lignina	Ion Cobre	Bórax	Nano Si	Colofonia
A	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%
B	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	1%-2%	1%-2%	1%-2%	0.5%-1.5%
C	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	1%-2%	1%-3%	0.5%-1.5%
D	0.5%-1.5%	-	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%	0.5%-1.5%

Tabla A2. Cotización materiales utilizados.

Insumo	Descripción	Origen	Valor
Quitosano	CAS: 9012-76-4	Sigma-Aldrich	\$50000/Kg
Lignina	Lignosulfonato de sodio	Sigma-Aldrich	\$8715/Kg
Cobre	Sulfato de cobre 1Kg	Distribuidora Furet LTDA.	\$3500/Kg
Boro	Bórax 1Kg	Distribuidora Furet LTDA.	\$1300/Kg
Sílice	Silicato de sodio 1L	Distribuidora Furet LTDA.	\$1300/L
Colofonia	Colofonia 1 Kg	Distribuidora Furet LTDA.	\$3500/Kg
Ácido acético	Ácido acético 1L 90%	Distribuidora Furet LTDA.	\$2300/L
Etanol	Etanol desnaturalizado 96° 1L	Distribuidora Furet LTDA.	\$1850/L

ANEXO B

Elaboración de histograma tamaño promedio de nanopartículas.

Tabla B1. Diámetro promedio nanopartículas de cobre.

Diámetro promedio (nm)				
24,627583	35,574156	37,716856	39,61162	46,750608
29,09983	35,714598	37,849295	39,979626	47,812702
30,936822	36,00641	37,881944	41,298514	50,11147
31,388057	36,124844	37,984134	41,298751	50,158215
32,936532	36,838571	38,267558	41,33569	50,24903
34,061321	36,851422	38,368047	41,953854	50,432007
34,298856	36,915274	38,496429	42,908576	50,44024
34,505045	37,06872	38,804853	43,952055	51,394008
34,927287	37,553931	39,002504	44,547182	54,121302
34,951018	37,618369	39,559917	45,689655	55,834238
Promedio	40,0361905			
Desv. STD	6,63799905			

Tabla B2. Rango, clases y amplitud (i) de resultados de nanopartículas de cobre.

N	50	Rango	32	
Dato mayor	56	clases (k)	6,66	7
Dato menor	24	I	4,57	5

Tabla B3. Tabla de frecuencias para histograma de nanopartículas de cobre.

N° clases	Lim. Inferior	Lim. Superior	Frecuencia	X	FA	Fr
1	24	29	1	26,5	1	0,02
2	29	34	4	31,5	5	0,08
3	34	39	23	36,5	28	0,46
4	39	44	10	41,5	38	0,20
5	44	49	4	46,5	42	0,08
6	49	54	6	51,5	48	0,12
7	54	59	2	56,5	50	0,04
		Σ	50			1,00

Tabla B4. Diámetro promedio nanopartículas de boro.

Diámetro promedio (nm)		
25,840046	37,673154	46,502831
27,405803	38,426718	46,641743
27,406303	40,032919	47,113197
27,587568	40,228919	47,696206
28,089725	40,56912	47,747893
29,074976	40,681577	47,81515
29,136574	41,68166	48,072218
30,000086	41,760631	48,709256
30,070722	41,812463	49,155411
31,242673	42,850263	49,401516
31,843234	44,188976	50,032594
32,192911	44,423835	50,175251
32,273946	44,524757	50,374902
34,402917	45,299331	57,237988
34,449948	45,54296	59,017615
35,213721	45,584027	61,292072
35,759068	46,007599	62,58001
Promedio	41,428333	
Desv.STD	9,25915313	

Tabla B5. Rango, clases y amplitud (i) de resultados de nanopartículas de boro.

N	51	Rango	36,84	
Dato mayor	62,68	Clases (k)	6,69	7
Dato menor	25,84	i	5,26	6

Tabla B6. Tabla de frecuencias para histograma de nanopartículas de boro.

N° clases	Lim. Inferior	Lim. Superior	Frecuencia	X	FA	Fr
1	25	31	9	28	9	0,18
2	31	37	8	34	17	0,16
3	37	43	10	40	27	0,20
4	43	49	15	46	42	0,29
5	49	55	5	52	47	0,10
6	55	61	2	58	49	0,04
7	61	67	2	64	51	0,04
		Σ	51			1,00

Tabla B8. Diámetro promedio de nanopartículas de sílice.

Diámetro promedio (nm)								
49,052	61,118	64,024	69,096	71,701	73,990	78,436	84,757	89,015
51,752	61,507	64,326	69,220	71,709	74,706	78,736	84,988	89,631
53,087	61,548	64,596	69,261	72,120	75,320	79,696	85,185	89,837
57,716	62,063	64,998	69,888	72,275	75,522	80,517	85,228	90,101
58,375	62,203	65,205	70,121	72,286	75,551	80,655	86,345	90,337
58,732	62,219	65,913	70,148	72,306	75,674	81,327	86,394	90,846
59,009	62,273	66,640	70,215	72,429	76,127	81,720	87,037	91,658
59,221	62,299	66,818	70,264	72,906	76,357	82,370	87,183	91,719
59,338	62,400	67,573	70,944	73,064	76,452	82,667	87,408	94,160
59,516	62,639	67,793	70,982	73,088	76,771	83,202	87,723	95,626
60,511	62,714	68,543	71,031	73,421	77,175	83,503	88,212	97,203
60,676	63,032	68,785	71,161	73,532	77,416	83,732	88,493	97,318
60,768	63,109	68,824	71,695	73,586	77,472	84,129	88,549	101,472
Promedio	74,060							
Desv. STD	11,120652							

Tabla B9. Rango, clases y amplitud (i) de resultados de nanopartículas de sílice.

N	117	Rango	53	
Dato mayor	102	clases (k)	7,89	8
Dato menor	49	i	6,63	7

Tabla B10. Tabla de frecuencias para histograma de nanopartículas de sílice.

N° clases	Lim. Inferior	Lim. Superior	Frecuencia	X	FA	Fr
1	49	56	3	52,5	3	0,03
2	56	63	21	59,5	24	0,18
3	63	70	19	66,5	43	0,16
4	70	77	32	73,5	75	0,27
5	77	84	15	80,5	90	0,13
6	84	91	20	87,5	110	0,17
7	91	98	6	94,5	116	0,05
8	98	105	1	101,5	117	0,01
		Σ	117			1,00

Tabla B11. Diámetros promedio de nanopartículas de lignina.

Diámetro promedio (nm)	
68	110
82	129
84	133
93	136
94	140
96	140
96	141
99	155
104	188
110	210
110	
Promedio	119,904762
Desv. Est.	34,2913355

Tabla B12. Rango, clases y amplitud (i) de resultados de nanopartículas de lignina.

N	23	Rango	142	
Dato mayor	210	clases (k)	5,53	6
Dato menor	68	I	23,67	24

Tabla B13. Tabla de frecuencias para histograma de nanopartículas de lignina.

Nº clases	Lim. Inferior	Lim. Superior	Frecuencia	X	FA	Fr
1	68	92	3	80	3	0,13
2	92	116	9	104	12	0,39
3	116	140	5	128	17	0,22
4	140	164	4	152	21	0,17
5	164	188	1	176	22	0,04
6	188	212	1	200	23	0,04
		Σ	23			1,00

ANEXO C

Termogramas polvo de preservante y probetas impregnadas.

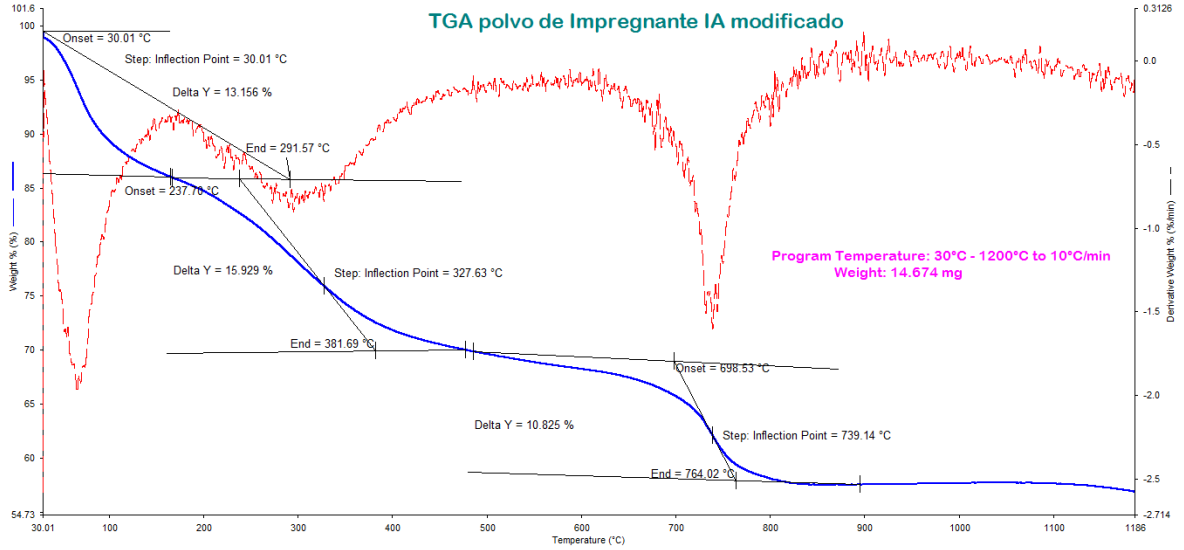


Figura C1. Termograma polvo de impregnante IA.

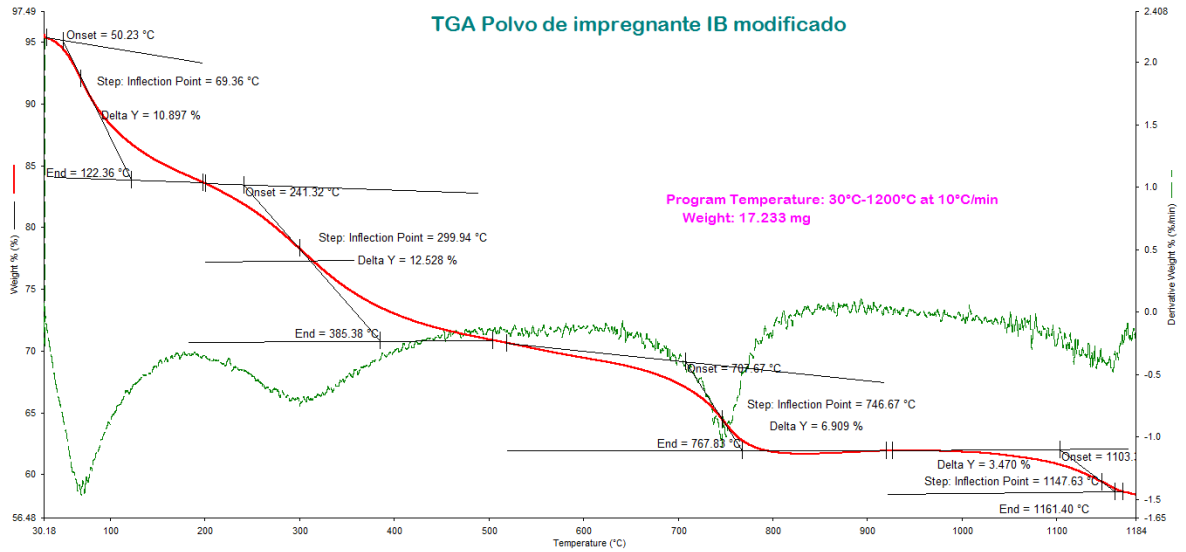


Figura C2. Termograma polvo de impregnante IB.

Figura C3. Termograma polvo de preservante IC.

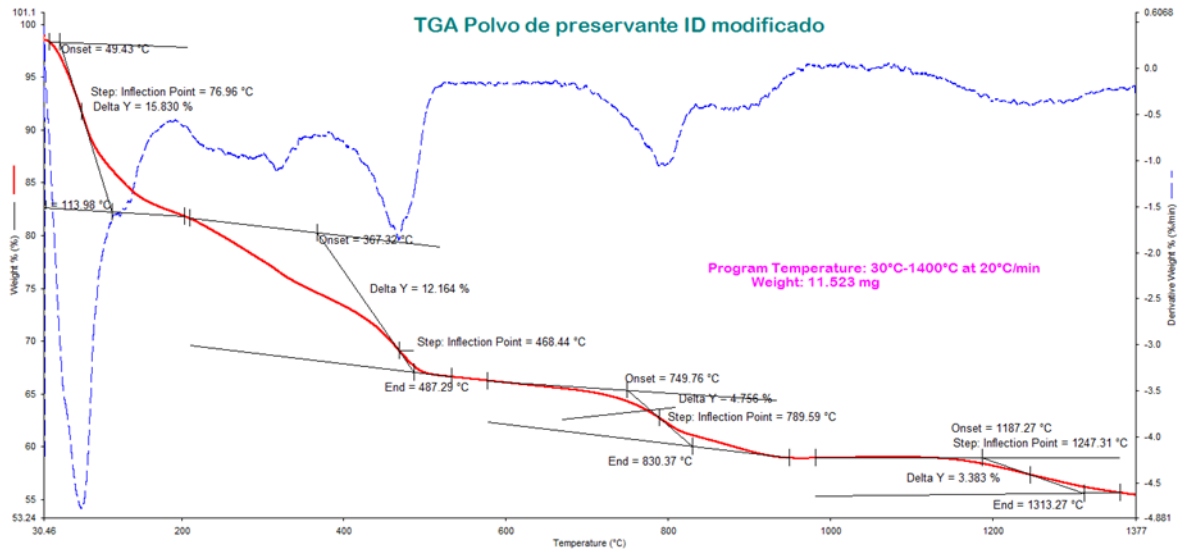
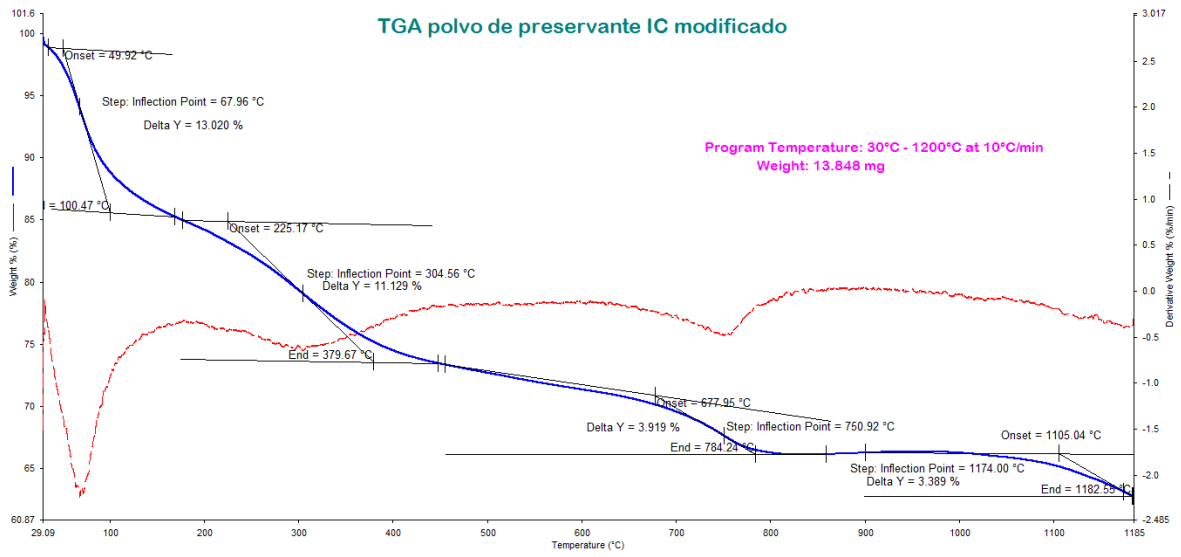


Figura C4. Termograma polvo de preservante ID.

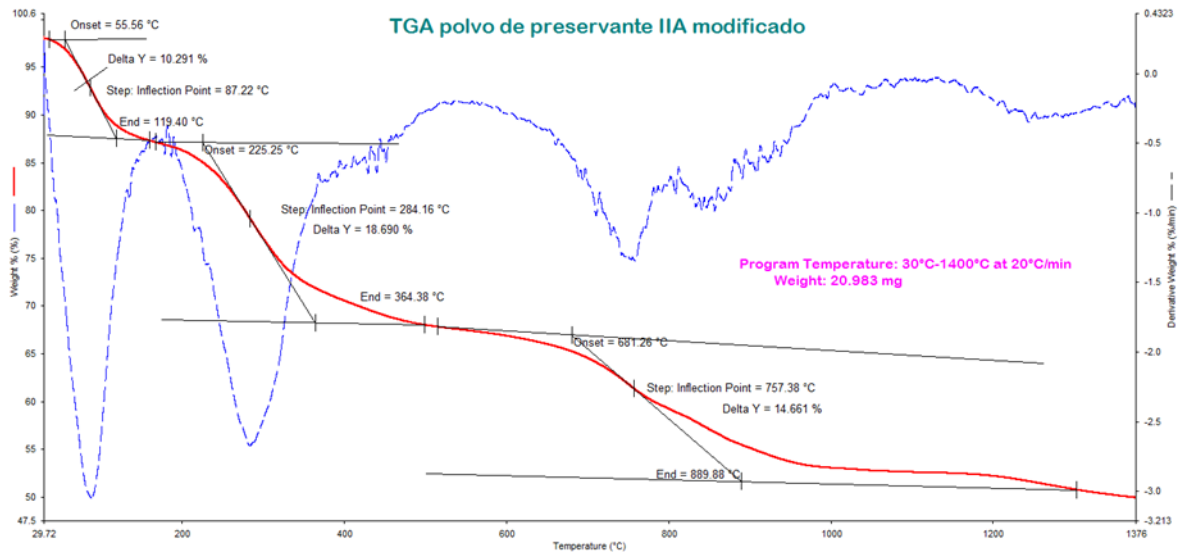


Figura C5. Termograma polvo de preservante IIA.

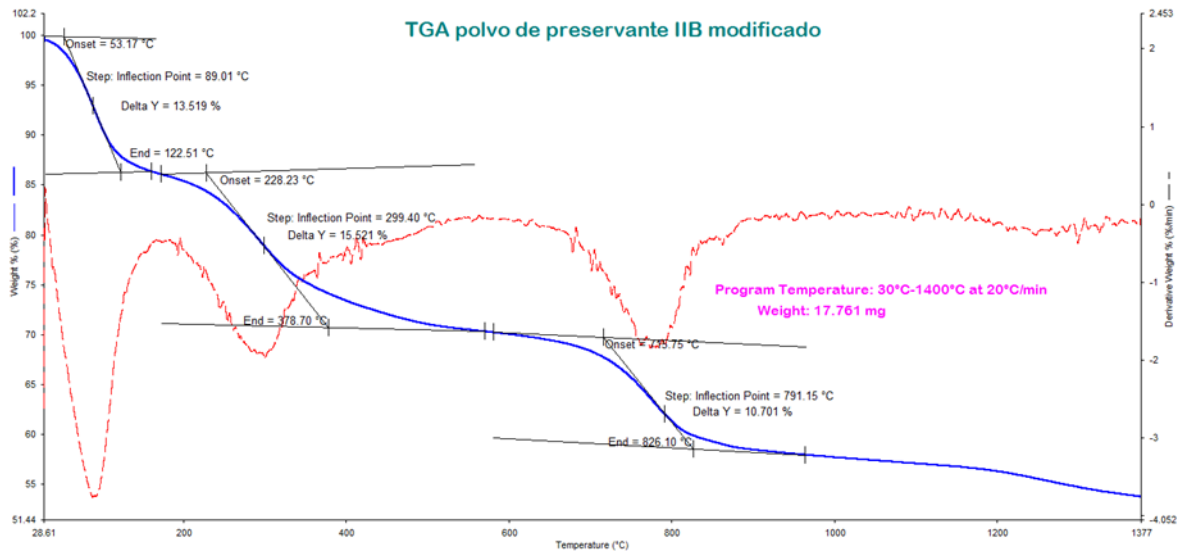


Figura C6. Termograma polvo de preservante IIB.

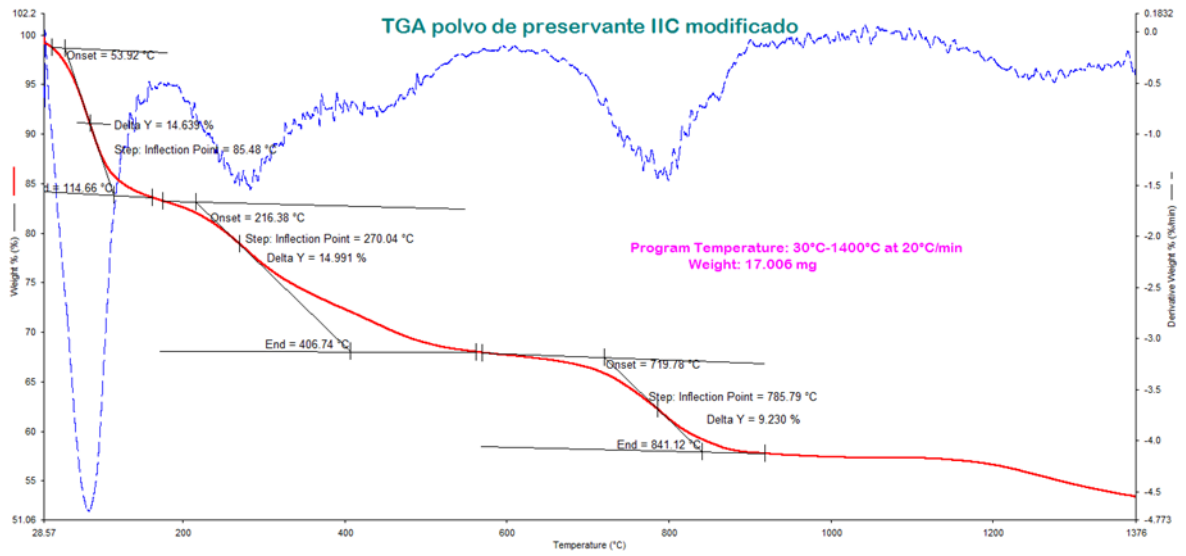


Figura C7. Termograma polvo de preservante IIC.

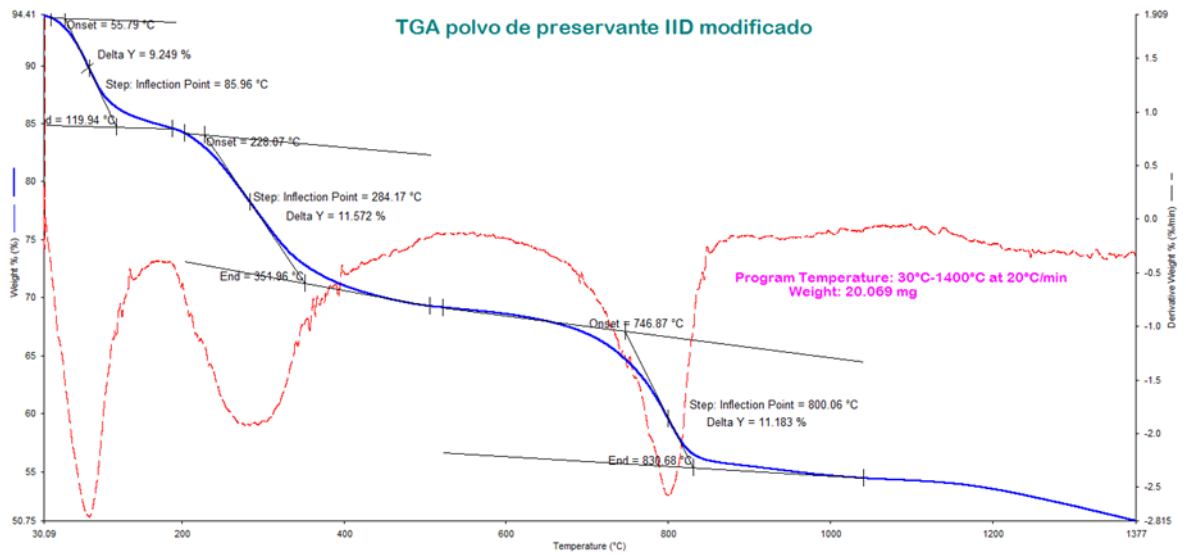


Figura C8. Termograma polvo de preservante IID.

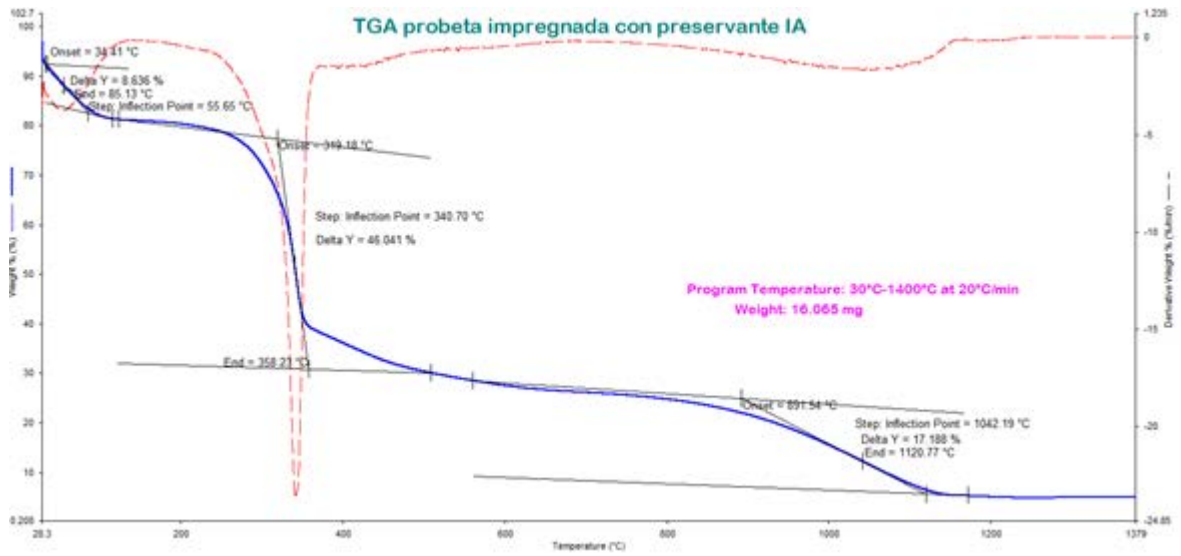


Figura C9. Termograma probeta impregnada con preservante IA.

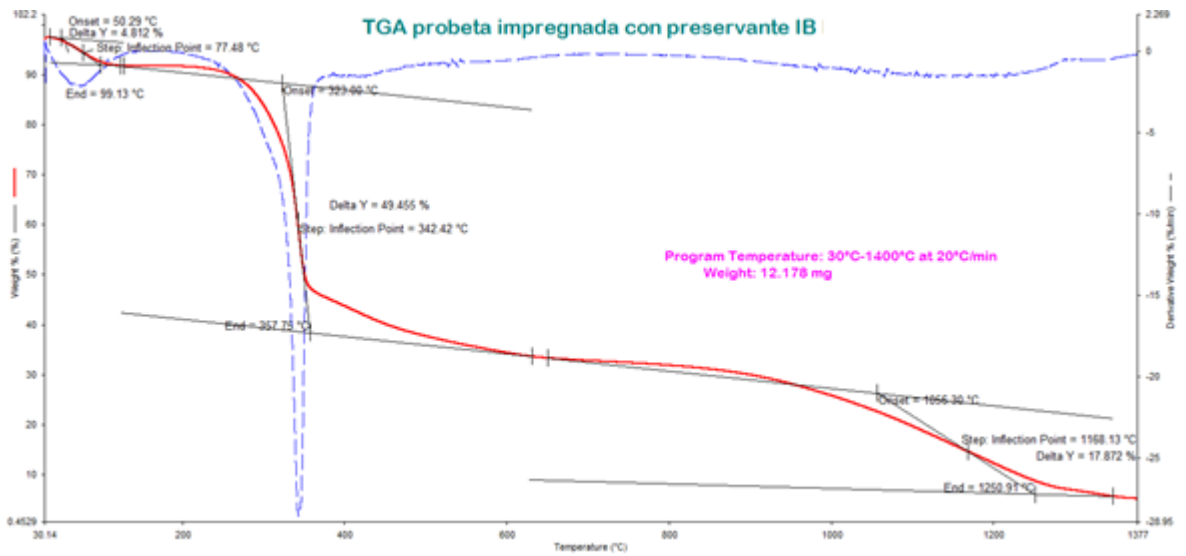


Figura C10. Termograma probeta impregnada con preservante IB.

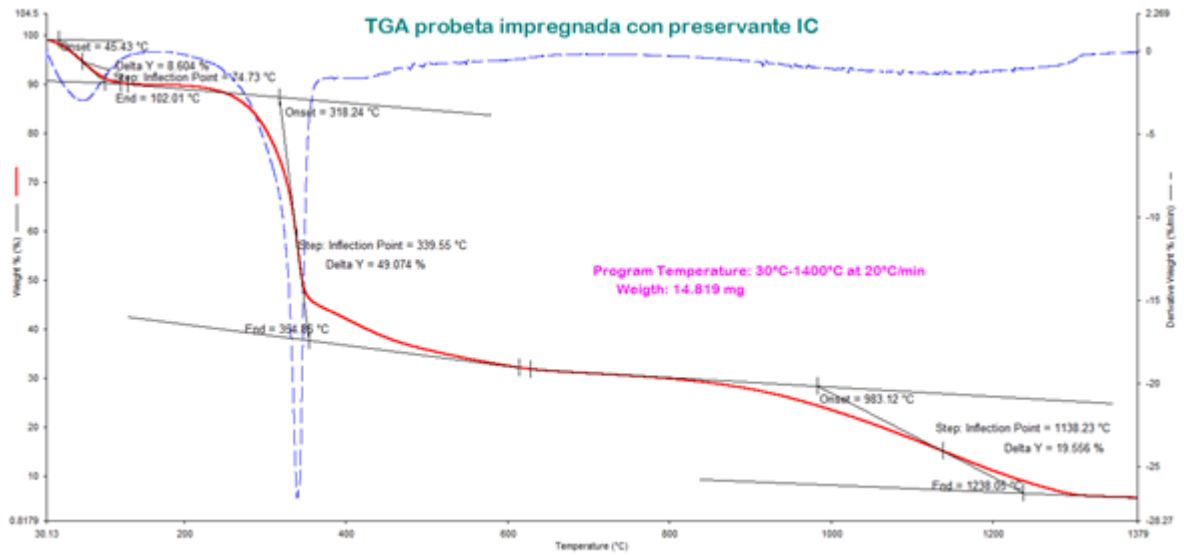


Figura C11. Termograma probeta impregnada con preservante IC.

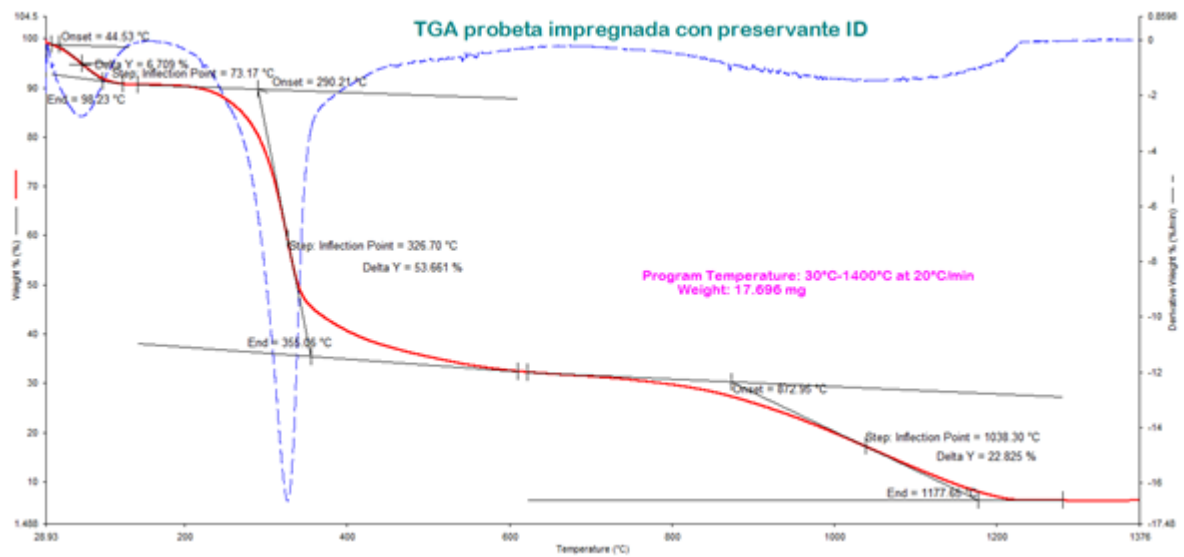


Figura C12. Termograma probeta impregnada con preservante ID.

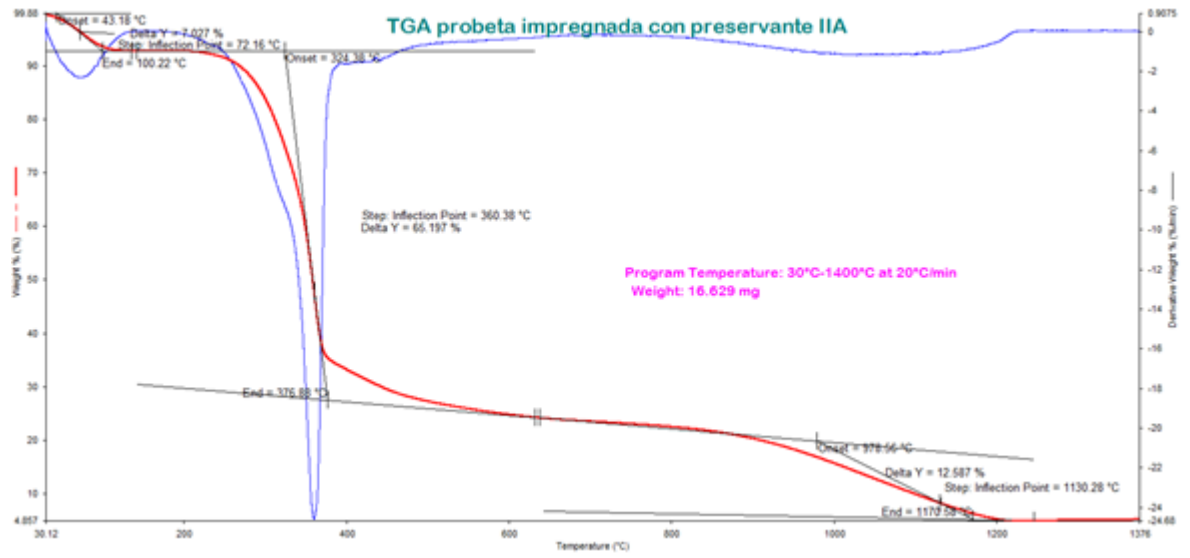


Figura C13. Termograma probeta impregnada con preservante IIA.

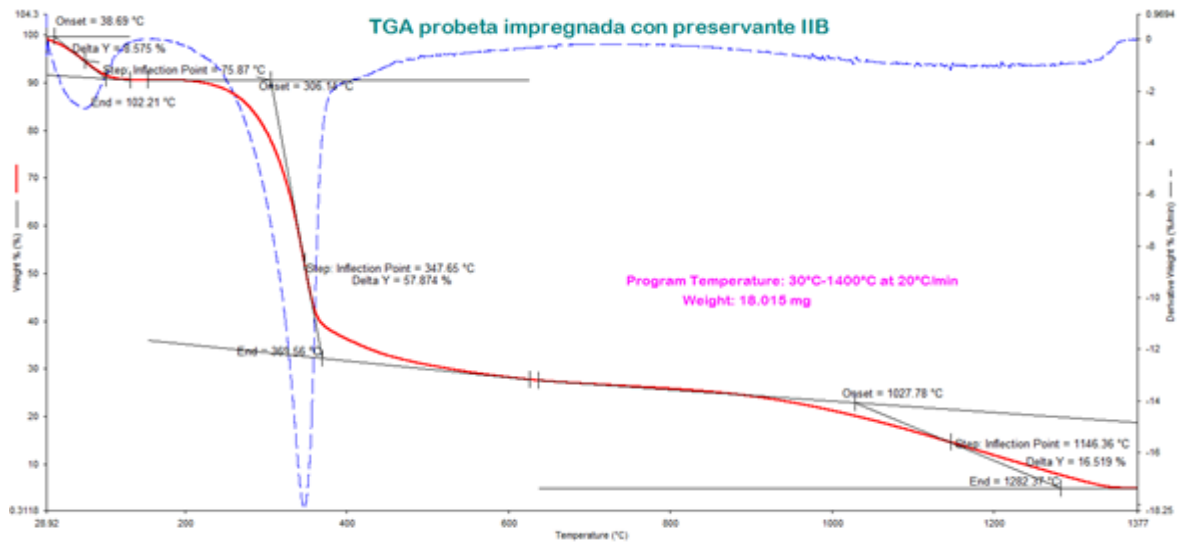


Figura C14. Termograma probeta impregnada con preservante IIB.

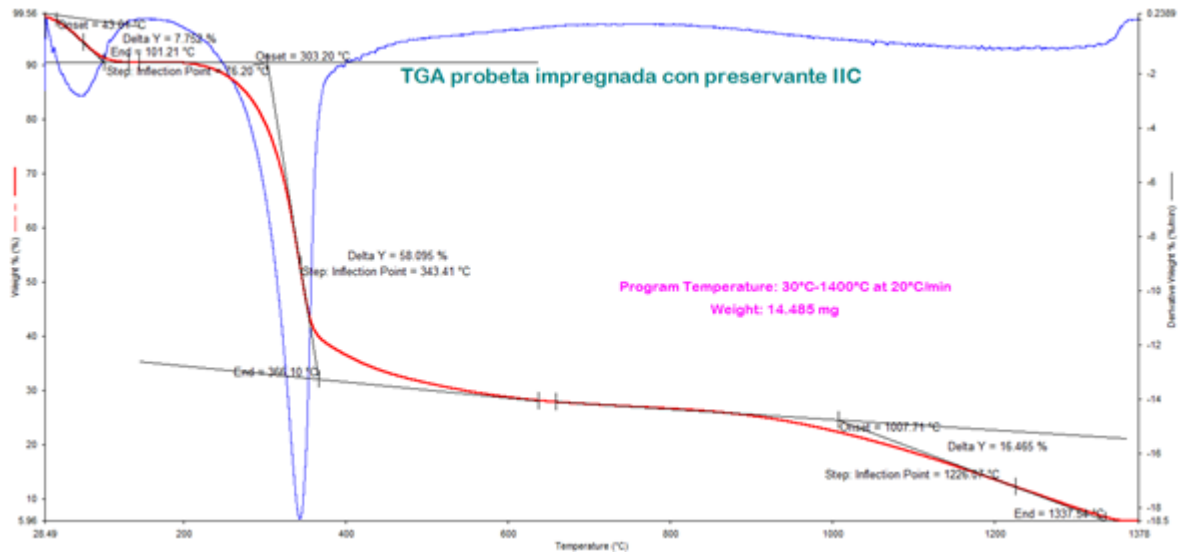


Figura C15. Termograma probeta impregnada con preservante IIC.

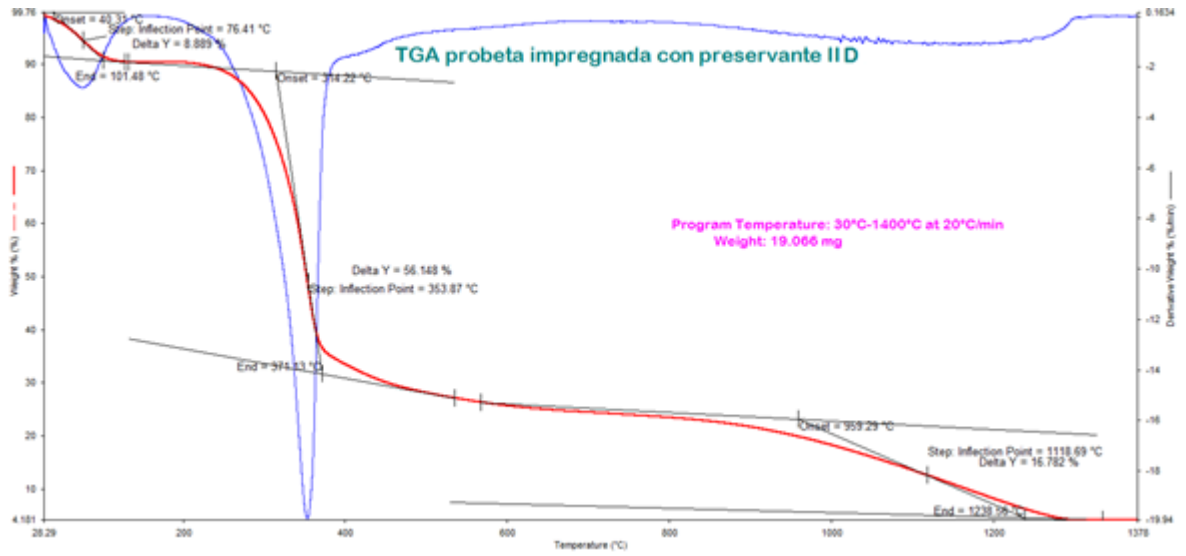


Figura C16. Termograma probeta impregnada con preservante IID

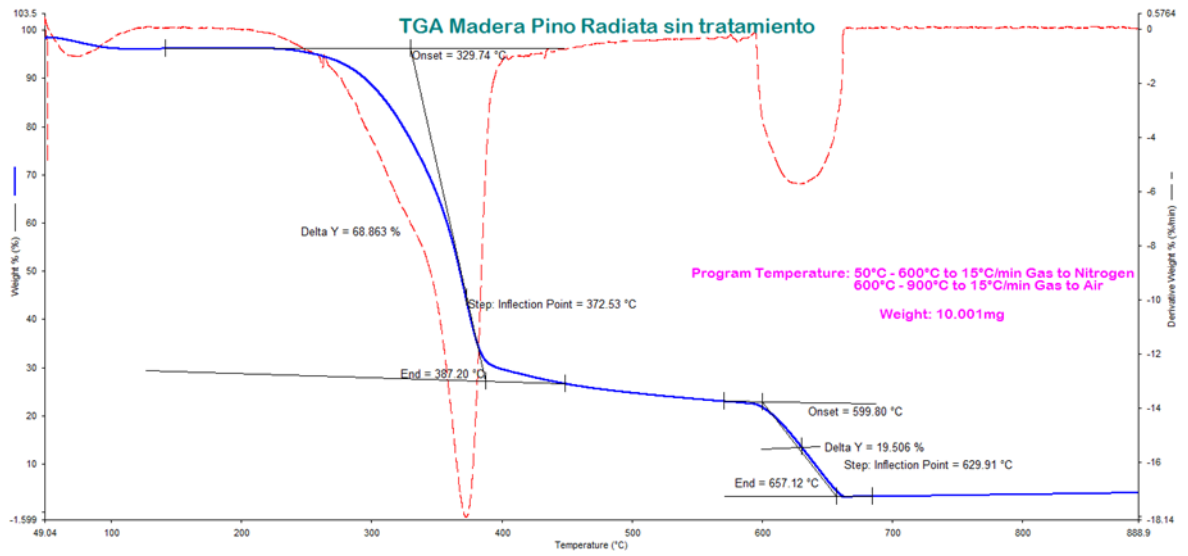


Figura C17. Termograma probeta sin tratamiento.