

PRESERVACIÓN DE MADERA TRATADA CON ZN Y MN Y EFECTIVIDAD DE TRATAMIENTO ANTILIXIVIANTE CON BÓRAX

WOOD TREATED WITH ZN AND MN AND EFFECTIVENESS OF TREATMENT WITH BORAX TO PREVENT LEACHING

C. Ibáñez^{1*}, C. Mantero², L. Silva¹, M. Rabinovich¹, R. Escudero², J. Franco³

RESUMEN

Continuando con el estudio del uso de una solución obtenida en un proceso de reciclado de baterías domésticas como preservante para madera, se estableció un primer cementerio de estacas basado en la norma EN 252, que evalúa la durabilidad adquirida por probetas de *Pinus taeda* L. Dicha solución es ácida, contiene 32 g l⁻¹ de Zn y 15 g l⁻¹ de Mn como sulfatos, libre de metales pesados; en ensayos de laboratorio ha demostrado propiedades funguicidas e insecticidas específicos, a concentraciones menores a 3% en Zn (máxima concentración obtenida del reciclado). A las probetas tratadas con la mencionada solución por el método de célula llena, se les realizó un tratamiento posterior antilixivante con bórax al 2%, por pincelado y por célula. Se comparó la durabilidad natural y la adquirida, con dicha solución (con o sin bórax), con arseniato de cobre cromatado (CCA) a dos retenciones. A 32 meses del inicio del ensayo, las concentraciones de Zn de 3% y mayores con el bórax aplicado por el método de célula llena son las más efectivas. Se analizaron además los agentes de deterioro de madera (insectos, hongos y bacterias) presentes en las probetas.

Palabras clave: Zinc, bórax, preservantes para madera, manganeso, cementerio de estacas.

ABSTRACT

As part of the study of the application of a solution obtained from a domestic batteries recycling process as a wood preservative, a field stakes test was established to assess the acquired durability in loblolly pine (*Pinus taeda* L.) specimens following the internationally accepted standard EN 252. This solution is acidic, containing 32 g l⁻¹ Zn and 15 g l⁻¹ of Mn as sulfates and free of heavy metals; in laboratory tests the solution proved to have specific fungicidal and insecticidal properties against organisms that degrade wood, at concentrations lower than 3% Zn (the highest concentration obtained from the recycling process). The specimens treated by the full cell method with the mentioned solution were afterwards treated with 2% in borax by the full cell method and by brushing in order to prevent leaching. Natural and acquired durability are compared using different concentrations of the studied solution as well as chromated copper arsenate (CCA) at two different retention levels. At 32 months, 3 % and higher concentrations of Zn and borax applied by full cell method showed to be the most effective. Main degrading agents (insects, fungi and bacteria) found in the specimens are also described.

Keywords: Zinc, borax, wood preservers, manganese, stakes graveyard.

¹ Unidad Académica de Gestión Tecnológica, Facultad de Química, Universidad de la República. Montevideo Uruguay.

² Departamento Forestal, Facultad de Agronomía, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

³ Departamento de Biometría y estadística, Facultad de Agronomía, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

Autor para correspondencia: *cmibanes@fq.edu.uy

Recibido: 28.11.2011 Aceptado: 27.02.2012

INTRODUCCIÓN

Diversas son las aplicaciones en las que se utiliza madera debido a la resistencia de este material, sus características físicas, disponibilidad y su relativo bajo costo. Cualquiera sea el servicio en el que se encuentre, deben considerarse los organismos xilófagos, enemigos naturales que degradan su estructura holocelulósica y de lignina de forma progresiva. La incidencia de estos organismos es mayor en aquellos usos donde la madera está expuesta a la intemperie, en contacto con el suelo alcanzando elevados contenidos de humedad (Clase de Riesgo 4, de acuerdo a la Norma UNE-EN 335). El nivel de protección que debe efectuarse para reducir o eliminar el riesgo ocasionado por estos organismos, considerando la durabilidad natural de la madera, es función del destino y el uso final que se dé a la misma. Para mayor riesgo se recomiendan tratamientos en profundidad con productos preservantes, ya que todo el volumen de la madera sometido a humedad es vulnerable al ataque. Esto se logra mediante la aplicación de procesos a presión, como el de célula llena o Bethell (vacío – presión – vacío) entre otros, que inyectan el preservante dentro de la estructura de la madera por acción de la presión aplicada. Este tipo de aplicación logra altos niveles de penetración y retención del producto químico en la madera, pero requiere de equipos industriales que aumentan los costos operativos y de inversión (Eaton y Hale 1993).

Además la naturaleza del riesgo biológico al que se expone la madera en uso, define también el producto a utilizar, que debe poseer determinadas características generales y en particular deben penetrar profundamente en la madera y ser de alta resistencia a la lixiviación. Estos últimos aspectos limitan el uso de las sales de zinc y manganeso obtenidas a partir de un proceso de reciclado de pilas domésticas como producto preservante para madera en contacto con el suelo, a la intemperie (Norma UNE-EN 335, Ibáñez *et al.* 2008a). El potencial fungicida e insecticida de la mencionada solución ha sido verificado en estudios previos a nivel de laboratorio, a través de pruebas de exploración en medios de cultivo nutrientes y en probetas de madera, frente a hongos de podredumbre blanda y marrón y control de termitas (Ibáñez *et al.* 2005, Ibáñez *et al.* 2011). Se comprobó que en condiciones de humedad elevada la solución en estudio se lixivía, dejando la madera desprotegida. Por esta razón se ensayó a nivel de laboratorio un segundo tratamiento antilixiviante a las probetas ya tratadas con la solución en estudio a presión, con una solución de bórax al 2% o una solución de silicato de sodio al 1% (Ibáñez *et al.* 2008b) La aplicación en etapas de diferentes sistemas químicos que potencien sus propiedades como fungicidas, insecticidas, ignífugos o la fijación a la madera, ya ha sido empleada como método de mejora en el desarrollo de nuevos productos (Manning 2008, Marney y Russell 2008). Para el segundo tratamiento se consideraron los procesos sin presión como el pincelado o la inmersión, por ser de menor costo. Si bien se obtuvo una menor pérdida de zinc por lixiviación de las probetas tratadas con silicato, el tratamiento con bórax ofreció las menores dificultades operativas durante la aplicación; por eso se seleccionó el bórax como segundo producto a aplicar a las probetas a utilizar en un ensayo de campo que permita verificar la durabilidad adquirida.

El bórax y demás compuestos de boro son ingredientes activos de numerosos preservantes. Son efectivos como ignífugos y contra hongos e insectos, al mismo tiempo son de uso seguro aplicados de acuerdo a buenas prácticas industriales y no constituyen un problema ambiental por su baja ecotoxicidad (Lloyd *et al.* 1990, Rainer 1993, Lloyd 1998). Estas propiedades del bórax, potencian la efectividad del zinc como conservador y se evita la lixiviación de las sales metálicas de la madera por la formación *in situ* de borato de zinc a nivel superficial. El borato de zinc es el menos lixiviable de todos los boratos, pero por su reducida solubilidad no puede aplicarse en madera sólida, es normal incorporarlo como polvo en madera compuesta (Laks y Manning 1995, 1997; Furuno *et al.* 2003).

En este trabajo se compara la durabilidad adquirida en probetas de *Pinus taeda* L. tratadas sólo con la solución proveniente del proceso de reciclado de pilas domésticas, con aquellas que además recibieron un segundo tratamiento con bórax aplicado por pincelado y por vacío presión vacío, y con probetas tratada con un producto de referencia como es el CCA. Se presentan los resultados correspondientes a la evaluación realizada a 32 meses del inicio del ensayo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Madera a ensayar (selección, acondicionamiento e impregnación de las probetas)

Se usaron probetas de distintos árboles del mismo bosque coetáneo y monoespecífico, de (500 ± 1) mm x (50 ± 0.3) mm x (25 ± 0.3) mm de *Pinus taeda* L. Se seleccionaron 91 probetas con densidades dentro del rango de la media $0.47 \pm 15\%$, de acuerdo a la norma EN 252. Se secaron hasta un contenido de humedad de $14\% \pm 2\%$. Sesenta probetas se impregnaron por el método Bethell (30 min. de vacío inicial, 60min. a 10 kg.m^{-2} de presión, 30 min. de vacío final) con la solución en estudio a cuatro concentraciones: 0.8, 1.5, 3 y 6% de Zn. La solución obtenida del proceso de reciclado de pilas (pH 2) contiene sulfatos metálicos en las siguientes concentraciones: Zn^{2+} a 32 g L^{-1} , Mn^{2+} a 15 g L^{-1} , Cd^{2+} a 0.5 mg L^{-1} , Pb^{2+} a 0.63 mg L^{-1} , Hg^{2+} a 0.7 mg L^{-1} , Cu^{2+} a 34 mg L^{-1} , Ni^{2+} a 38 mg L^{-1} y Cr^{3+} a 2.0 mg L^{-1} . Se empleó un cilindro de impregnación de laboratorio de un metro de largo. La máxima concentración de la solución que se logra a partir del proceso de reciclado es del 3% en Zn, por lo cual para lograr la concentración del 6% en Zn (3% en Mn) se agregaron sales comerciales (Perrin SA, Uruguay) en la misma proporción.

De las 15 probetas tratadas de cada concentración, 5 quedaron solo con la solución, 10 fueron tratadas con bórax al 2%, 5 por pincelado y 5 por vacío presión vacío. Diez probetas se usaron como testigos sin tratamiento. El protector alternativo de referencia utilizado fue CCA, 10 probetas fueron tratadas a una retención de 8 kg.m^{-3} y 11 probetas a una retención de 12 kg.m^{-3} de preservante.

Instalación del ensayo

El cementerio de estacas se estableció en el Centro Regional Sur de la Facultad de Agronomía (UdelaR) ($34^{\circ}36'43.00''$ S, $56^{\circ}13'06.14''$ O), en un suelo que en la clasificación del USDA corresponde a un: Mixture, Termic, Active, Fine Typic Argiudol, en agosto de 2008. Las probetas se colocaron en el campo al azar, enterradas 25 cm en dos filas de 30 probetas y una de 31, separadas 50 cm entre filas y entre probetas.

Los tratamientos del ensayo se nombran y describen en la tabla 1.

Tabla 1. Denominación y descripción de los tratamientos del ensayo.

Denominación	Tratamiento	Retención kg.m^{-3}
A1	0.8% Zn	1.17
A2	0.8% Zn + B pinc.	1.17
A3	0.8% Zn + B vpv	1.17
B1	1.5% Zn	2.91
B2	1,5%Zn + B pinc.	2.91
B3	1.5%Zn + B vpv	2.91
C1	3%Zn	7.37
C2	3%Zn + B pinc	7.37
C3	3%Zn + B vpv	7.37
D1	6%Zn	21.22
D2	6% Zn + B pinc.	21.22
D3	6%Zn + B vpv	21.22
E	Blanco	0
F	CCA 8 kg.m^{-3}	8
G	CCA 12 kg.m^{-3}	12

En inspecciones de campo se evaluó deterioro, dureza superficial y resistencia. Se tomaron finas muestras de madera con deterioro para observar al microscopio óptico.

Hasta el momento se realizaron cuatro evaluaciones del ensayo, a los 6, 14, 20 y 32 meses desde su instalación.

Se utilizó una escala de calificación del grado de deterioro que se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Escala de calificación del deterioro de probetas.

CLASIFICACIÓN	DESCRIPCIÓN
0	Sin ataque, madera sana
1	Ataque ligero
2	Ataque moderado
3	Ataque severo
4	Ruptura

Análisis estadístico

La media de la escala, ponderada por el número de repeticiones en que cada valor fue observado, se tomó como variable dependiente en un modelo lineal en el cual la única variable independiente fue el tratamiento; este análisis produce estimaciones de las medias y pruebas de Chi-cuadrado mediante el uso de mínimos cuadrados generalizados y sin hacer ningún tipo de supuesto distribucional. El procedimiento CATMOD (Categorical Modeling) del Sistema de Análisis Estadístico SAS (SAS Institute 2007), fue utilizado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros 14 meses de ensayo, se caracterizaron por muy escasas precipitaciones, se registraron 890.1 mm de acumulado (66.4 mm de media en los 14 meses). En consecuencia la primer y segunda inspección, no evidenciaron signos de ataque en las probetas salvo algunas probetas tratadas con la solución en estudio sin tratamiento adicional que presentaron mohos y hongos de pudrición blanda, al igual que las probetas testigo. No hubo evidencia de deterioro por insectos. Las probetas con el tratamiento antilixiviante permanecían sanas, comparables con aquellas tratadas con CCA.

A los 20 meses (tercera inspección) si bien cambiaron las condiciones climáticas (se registraron 765.1 mm de acumulado, con una media de 127.5 mm), microscópicamente se observan los mismos patrones de deterioro que en la evaluación anterior. Se suma la degradación por hongos de pudrición blanca. Tampoco hay indicios de la presencia de insectos.

En la cuarta inspección (32 meses), cuyos resultados se evalúan en este trabajo, se evidencia un mayor deterioro en todas las probetas. La tabla 3 compara la calificación de las estacas de cada tratamiento según el grado de deterioro observado, para la tercer y cuarta evaluación del ensayo.

Tabla 3. Calificación de las estacas de cada tratamiento según el grado de deterioro: a) tercera evaluación, b) cuarta evaluación. B Pinc Boro pincelado, B vpv Boro vacío presión vacío.

a)	Calificación					b)	Calificación				
Tratamiento	0	1	2	3	4	Tratamiento	0	1	2	3	4
A1	1	3		1		A1		2	1	1	1
A2	3	1	1			A2	2	2		1	
A3	4		1			A3	4			1	
B1	2	1	2			B1		3		2	
B2	2		3			B2	2			3	
B3	3	2				B3	2	1	2		
C1	3	2				C1	3			1	1
C2	2	1	2			C2	1	2	2		
C3	4	1				C3	4		1		
D1	2	2	1			D1		3	1	1	
D2	3	1		1		D2	2	1	1		1
D3	4	1				D3	4	1			
E	2	2	4	2		E	2		4	3	1
F	10					F	10				
G	10	1				G	9	2			

A1 0.8%Zn B1 1.5% Zn C1 3%Zn D1 6%Zn E Blanco
 A2 0.8%Zn+B Pinc B2 1.5%Zn + B pinc. C2 3%Zn + B pinc D2 6% Zn + B pinc. F CCA 8 kg.m⁻³
 A3 0.8% Zn + B vpv B3 1.5%Zn + B vpv C3 3%Zn + B vpv D3 6%Zn + B vpv G CCA 12 kg.m⁻³

Se puede observar que el preservante de referencia CCA, a una retención mayor (12 kg.m⁻³, tratamiento G) pasa a tener dos de sus probetas con calificación uno, mientras que la menor retención continúa con todas sus probetas con calificación cero. Además en la cuarta evaluación cuatro probetas calificaron como 4, todas presentaron rotura a la altura de la línea de tierra. Ninguno de los tratamiento con la solución en estudio tuvo calificación 0 en sus 5 repeticiones.

La escala ordinal utilizada califica con un mayor puntaje el peor desempeño, por ello en el análisis, las medias de los puntajes obtenidos son mayores cuando el tratamiento tuvo peor desempeño. En la tabla 4 se muestran las medias de los puntajes obtenidos por cada tratamiento; no figura el tratamiento F ya que no se incluyó en el análisis estadístico, porque no presenta ninguna variabilidad su valor promedio ponderado es cero.

Tabla 4. Medias de puntaje por tratamiento.

Tratamiento	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3	E	G
Media de puntaje	2.2	1.0	0.6	1.8	1.8	1.0	1.4	1.2	0.4	1.6	1.4	0.2	2.1	0.1818

El análisis de varianza indica que el efecto de los tratamientos es significativo (Pr<0.0001).

El análisis de estimadores de los efectos se presenta en la tabla 5.

Tabla 5. Estimación de los efectos de los diferentes tratamientos, error estándar del estimador, valor de Chi-cuadrado y significancia de la prueba de hipótesis “el efecto del tratamiento es cero”.

		Estimador	Error estándar	χ^2	Pr > χ^2
Intercepto		1.2058	0.1278	88.99	<.0001
Tratamiento	A1	0.9942	0.4995	3.96	0.0465**
	A2	-0.2058	0.4712	0.19	0.6622
	A3	-0.6058	0.5130	1.39	0.2376
	B1	0.5942	0.4253	1.95	0.1624
	B2	0.5942	0.6218	0.91	0.3393
	B3	-0.2058	0.3918	0.28	0.5993
	C1	0.1942	0.7331	0.07	0.7911
	C2	-0.00584	0.3352	0.00	0.9861
	C3	-0.8058	0.3550	5.15	0.0232**
	D1	0.3942	0.3550	1.23	0.2669
	D2	0.1942	0.6327	0.09	0.7590
	D3	-1.0058	0.2092	23.12	<.0001**
	E	0.8942	0.3795	5.55	0.0185**

** efecto significativo

En la tabla 5 se observa que hay efectos de tratamientos que son iguales a cero (no significativos), menores que cero y significativos, aquellos tratamientos con mejor desempeño y mayores que cero y significativos, aquellos tratamientos de peor desempeño.

En la figura 1 se muestran los efectos estimados para cada tratamiento.

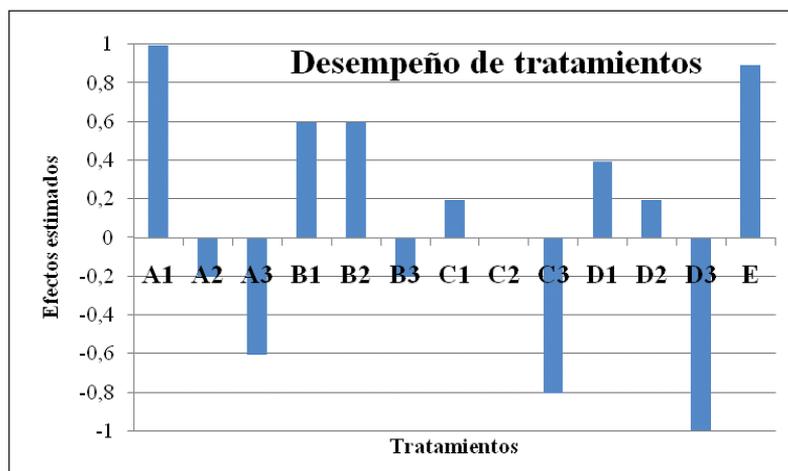


Figura 1. Desempeño de los distintos tratamientos, para la cuarta evaluación.

Los tratamientos que mostraron diferencias significativas con el blanco (E) y un mejor desempeño fueron C3 y D3. Los de peor desempeño son A1 y E, que no se diferencian entre sí, seguidos de B1, B2 y D1, esto fue corroborado mediante análisis de contrastes entre los efectos de los tratamientos y los tratamientos control.

Los tratamientos de prueba con mejores resultados son aquellos en los cuales el bórax es aplicado por vacío presión vacío (A3, B3, C3 y D3) a todas las concentraciones en Zn, 0.8%, 1.5%, 3% y 6%, pero estos tratamientos presentan diferente efectividad encontrándose en distintos grupos de desempeño. Esto indica que hasta el momento, el tratamiento antilixiviante aplicado con vacío presión vacío es el más efectivo.

De este grupo, la mayor concentración de Zn, 6% es la de mejor desempeño (D3), habiendo superado a la concentración de Zn de 3% (C3) respecto a la evaluación anterior del ensayo.

La figura 2 muestra el desempeño de la evaluación anterior. Se puede observar que el desempeño relativo de C1 pasa a ser no significativo en la cuarta evaluación.

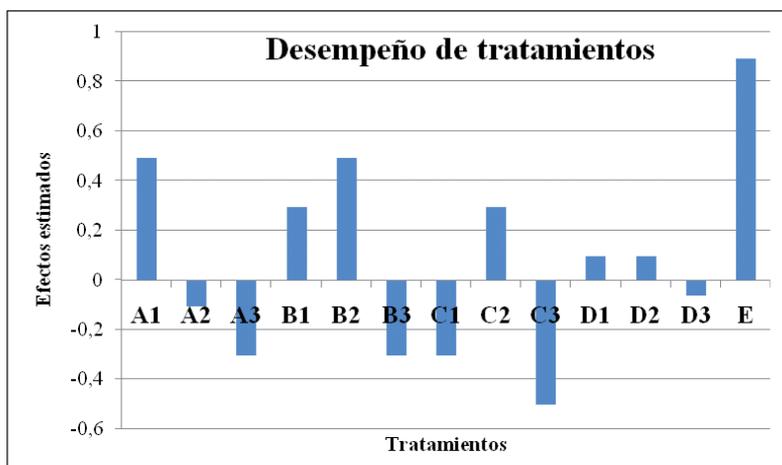


Figura 2. Desempeño de los distintos tratamientos, para la tercera evaluación.

Si bien la formación *in situ* del borato de zinc se da superficialmente, con el tratamiento con vacío presión vacío se logra una penetración algo mayor del borato en las probetas ya tratadas con Zn. De esta manera la protección externa en la madera es más homogénea, profunda y queda en consecuencia más fijada en la misma en comparación con el tratamiento por pincelado, donde la capa de borato de zinc es más fina y está muy expuesta a roturas que sirven de entrada a los organismos xilófagos. A pesar de la mayor efectividad de los tratamientos antilixiviante con vacío presión, llevarlos a cabo empleando 2% en bórax presenta muchas dificultades operativas por la rápida gelificación del sistema químico incluso dentro del autoclave. Además el tiempo de acondicionamiento requerido para tener las probetas tratadas adecuadas para el uso es muy extenso (4 semanas). Por estas razones es necesario estudiar una alternativa al orden de aplicación de los productos.

Al momento de la cuarta evaluación, los tratamientos en los que se tratan las probetas con Zn, sin tratamiento antilixiviante (A1, B1, C1 y D1) fueron los de peor desempeño; A1 no tiene diferencias significativas con las probetas control sin tratar (E). Este hecho corrobora los resultados obtenidos en el laboratorio (Ibáñez *et al.* 2008a), que mostraban que las probetas tratadas con soluciones de Zn son lixiviables.

Los tratamientos en los que luego del Zn se aplica el bórax por pincelado (A2, B2, C2 y D2) no presentan un resultado aceptable, perteneciendo al grupo de menor efectividad. Esto significa que la aplicación del bórax aunque no sea a presión, disminuye la velocidad de lixiviación de los metales, pero en menor extensión a lo logrado por la aplicación del segundo tratamiento a presión. Esta menor efectividad es más notoria a medida que transcurre el tiempo.

Cuando se compara el desempeño de la combinación de productos tomando como referencia la concentración en Zn de la solución en estudio, se observa que la concentración de 1.5% en Zn, tanto sin segundo tratamiento (C1), como con segundo tratamiento aplicado por ambos métodos (C2 y C3), presenta un peor desempeño que las probetas correspondientes a las otras concentraciones. Este resultado coincide con las observaciones a escala de laboratorio que mostraban que la concentración intermedia no solo no inhibe el desarrollo de los hongos, sino que en algunos casos tiene un ligero efecto inductor.

Por último se observaron mayor número de tipos de deterioro en las probetas. Como en evaluaciones anteriores, persisten los hongos que producen pudrición blanda presentes en casi todos los tratamientos y en los controles sin tratar; en las microfotografías se observaron cavidades en la capa S2 de la pared celular (ver figura 3a). En los controles sin tratamiento, se encontraron signos de deterioro por hongos de pudrición marrón (figura 3b), donde se aprecian las paredes celulares degradadas hacia el lumen, porosas y frágiles; y deterioro por hongos de pudrición blanca (figura 3c), que al atacar la laminilla media, tienden a separar las células.

También se observó ataque por insectos, que fueron identificados como termitas. La figura 4 muestra una probeta tratada con 6% de Zn y bórax por pincelado que tuvo que ser retirada del ensayo porque se partió. Un control sin tratamiento y una probeta tratada con CCA a 12 kg.m^{-3} , también mostraron daño por termitas.

Los resultados de las futuras inspecciones determinarán si las tendencias observadas hasta el momento se mantienen y permitirán una evaluación más afinada de los tratamientos empleados. Las mencionadas inspecciones se realizarán anualmente por un periodo mayor a los cinco años indicados por la norma.

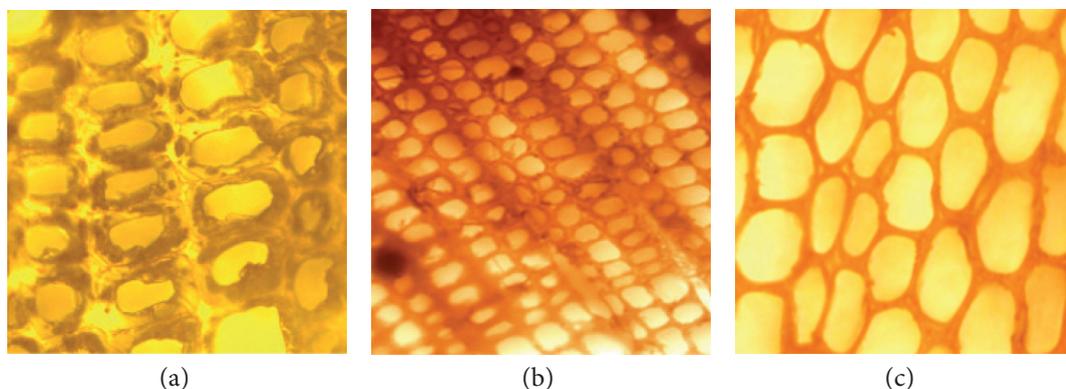


Figura 3. Fotos al microscopio de luz de cortes transversales realizados a los 32 meses de instalado el ensayo, donde se observa degradación por hongos de los tres tipos de pudrición de la madera. a) blanda b) marrón c) blanca.

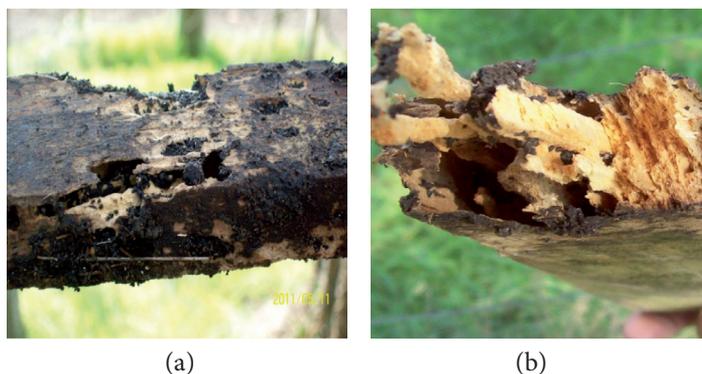


Figura 4. a) Probeta tratada que muestra el daño producido por las termitas; b) Control sin tratamiento que se partió debido al daño ocasionado por las termitas.

CONCLUSIONES

A 32 meses de instalado el cementerio de estacas, el tratamiento de la madera, D3 con una concentración de Zn del 6% y el bórax aplicado con vacío presión vacío (método Bethell) es el de mejores resultados.

En principio este tratamiento puede utilizarse en maderas en contacto con suelo, si bien es de menor eficacia que el tratamiento con CCA a 8 kg.m^{-3}

Los tratamientos solo con Zn, sin proceso antilixivante posterior, son comparables con las probetas control sin tratamiento. La tendencia hasta el momento indica que el mejor tratamiento antilixivante con bórax es el aplicado por vacío y presión, y que la concentración inhibitoria mínima de la solución obtenida a partir del proceso de reciclado es 6 % en Zn.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a ISUSA, Industrias Sulfúricas del Uruguay, por el apoyo económico que ha permitido llevar a delante esta investigación.

Al Centro Regional Sur de Facultad de Agronomía, UDELAR (Universidad de la República) por el lugar de instalación del ensayo.

A la Comisión Sectorial de Investigación Científica UdelaR, que financió el comienzo del ensayo.

REFERENCIAS

European Committee for Standardisation. 1989. Field test method for determining the relative protective effectiveness of a wood preservative in ground contact. EN 252 *ACI*:1989, Brussels, Belgium.

European Committee for Standardisation. 1994. Durability of wood and wood-based products. definition of hazard classes of biological attack. part 2: Application to solid wood. UNE-EN 335-2: 1994. Brussels, Belgium.

Eaton, R.A.; Hale, M.D.C. 1993. *Wood. Decay, pests and protection.* Chapman & Hall 1st ed. London; New York.

Furuno, T.; Lin, L.; Katoh, S. 2003. Leachability, decay, and termite resistance of wood treated with metabolates. *J. Wood Sci.* 49: 344-348.

Ibáñez, C.; Rabinovich, M.; Mantero, C.; Soubes, M.; Cerdeiras, M. 2005. Evaluación inicial de soluciones de sulfato de zinc obtenidas a partir de reciclado de pilas, como preservante para madera. Proceedings de la X Reunión sobre Investigación y Desarrollo de Productos Forestales, *International Academy of Wood Science*, Concepción de Chile, Chile.

Ibáñez, C.; Rabinovich, M.; Kartal, N.; Mantero, C.; Cerdeiras, M. 2008a. Preservantes alternativos para madera obtenidos en un proceso de reciclado. *Revista Forestal Latinoamericana.* 23(1): 91-102.

Ibáñez, C.; Rabinovich, M.; Mantero, C.; Ceccetto, G.; Cerdeiras, M. 2008b. Wood preservative obtained by recycling, preliminary selection of leaching inhibitor. IRG/WP 08-50252. *International Research Group on Wood Preservation*, Flamingo Beach, Costa Rica. 30 nov- 02 dec. 2008.

Ibáñez, C.; Mantero, C.; Cecchetto, G.; Rabinovich, M.; Silva, L.; Cecchetto, G.; Cerdeiras, M. 2011. Wood preservative properties of a Zn and Mn – containing solution obtained by a battery recycling process. *International Wood Products Journal* 2(2): 81- 88.

Laks, P.; Manning, M. 1995. Preservation of wood composites with zinc borate. IRG/WP 95-30074. *International Research Group on Wood Protection.* Helsingør; Denmark. 11- 16 may. 1997.

Laks, P.; Manning, M. 1997. Mobility of zinc borate wood composite preservative. IRG/WP 97 – 30153. *International Research Group on Wood Protection.* Whistler, British Columbia, Canada. 25-30, may. 1997.

Lloyd, J. D.; Dickinson, D. J.; Murphy, R. J. 1990. The probable mechanism of action of boric acid and borates as wood preservatives. IRG/WP 1450. *International Research Group on Wood Protection.* Rotorua, New Zealand. 13-18, may. 1990.

Lloyd, J.D. 1998. Borates and their biological applications. IRG/WP 98-30178. *International Research Group on Wood Protection.* Maastricht, The Low Countries. 14-19, june. 1998.

Manning, M. 2008. Borate wood preservatives: the current landscape. Chapter 26. *Development of commercial wood preservatives. Efficacy, environmental, and health issues.* ACS Symposium Series 982. Ed. by Schultz, Miltitz, Freeman Goodell and Nicholas.

Marney, D.C.; Russell, L.J. 2008. Combined Fire Retardant and Wood Preservative Treatments for Outdoor Wood Applications – A Review of the Literature. *Fire Technology* 44 (1): 1-14.

Rainer, J. B. 1993. Borates as wood preservatives - an environmental, health and safety perspective. IRG/WP 93-50001-03. *International Research Group on Wood Protection.* Cannes, Francia. 2- 8, sep. 1993.

SAS INSTITUTE INC. 2007. SAS Online Doc® 9.2. Cary, North Carolina, USA.