

## FIJACIÓN QUÍMICA DEL PRESERVANTE CCA-C EN LA MADERA DE *PINUS ELLIOTTII* PARTE 1: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y DE LA HUMEDAD RELATIVA

### CHEMICAL FIXATION OF CCA-C PRESERVATIVE IN WOOD OF *PINUS ELLIOTTII*. PART 1: INFLUENCE OF TEMPERATURE AND RELATIVE HUMIDITY

Carlos A. Wottitz<sup>1</sup>, Graciela A. Moreno<sup>2</sup>

#### RESUMEN

Los preservantes hidrosolubles se usan frecuentemente para aumentar la durabilidad de la madera en construcciones civiles, entre los cuales el CCA (arseniato de cobre cromatado) es el que presenta mejores propiedades. Para evitar que los preservantes lixivien cuando la madera se encuentre en servicio se deben someter a un tratamiento de fijación tal que los preservantes y los componentes de la madera reaccionen para formar productos químicos estables. En este trabajo se analiza la influencia de la temperatura y la humedad relativa sobre el proceso de fijación del CCA en la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.). Para ello se utilizaron probetas cúbicas de 2 cm de arista, se impregnaron mediante un proceso vacío-presión con solución de CCA-C al 2 % en masa y se trataron en cámara climatizadora según nueve combinaciones de temperatura y humedad relativa durante siete días. La evaluación del proceso de fijación se llevó a cabo mediante la determinación por espectrofotometría UV-Vis de la concentración de Cr(VI) lixiviado del aserrín de la madera tratada con agua desmineralizada. Las combinaciones de mayor temperatura y mayor humedad relativa favorecen tanto las reacciones de fijación como la velocidad de las mismas. En particular a la combinación de T 40 °C y HR 80 % se produce la máxima fijación y también la máxima velocidad de las reacciones. La interacción de los factores temperatura y humedad relativa es significativa sobre el proceso de fijación del preservante CCA en la madera de *Pinus elliotti* (Engelm.).

**Palabras claves:** Fijación química, preservantes CCA, *Pinus elliottii*, temperatura, humedad relativa.

#### ABSTRACT

The water-borne preservatives are often used to increase the durability of wood-tion in civil constructions including the CCA (chromated copper arsenate) is the one with bet-ter properties. To prevent leaching when the wood preservative is in service must be submitted to a treatment setting such that the preservatives and wood components react to form stable chemical products. This paper analyzes the influence of temperature and relative humidity on CCA fixation process in the wood of *Pinus elliottii* (Engelm.). For this purpose, cubic specimens of 2 cm edge, is impregnated by vacuum-pressure process solution of CCA-C to 2% by mass and were treated in climatic chamber under nine combinations of temperature and relative humidity for seven days. The fixing process evaluation was conducted by measuring UV-Vis spectrophotometry in the concentration of Cr (VI) leached from the sawdust from wood treated with demineralized water. The combination of higher temperatures and

<sup>1</sup>Cátedra de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Tecnologías. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Avda. Belgrano (S) 1912 (4200) Santiago del Estero. República Argentina.

<sup>2</sup>Instituto de Tecnología de la Madera. Facultad de Ciencias Forestales. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Avda. Belgrano (S) 1912 (4200) Santiago del Estero. República Argentina.

Corresponding author: augwot@hotmail.com

Recibido: 29.04.2010 Aceptado: 06.01.2011

higher relative humidity favors both reactions as the rate fixing them. In particular the combination of T 40 ° C and RH 80% maximum locking occurs and the maximum speed of reactions. The interaction of temperature and relative humidity is significant about the process of fixation of CCA preservative in wood of *Pinus elliottii* (Engelm.).

**Keywords:** Chemical fixation, CCA preservatives, *Pinus elliottii*, temperature, relative humidity.

## INTRODUCCION

En la República Argentina el pino elliottii (*Pinus elliotti*, (Engelm.)) junto con el pino taeda (*Pinus taeda*, (L)), ocupan aproximadamente el 59 % de las 1.115.655 Ha de bosques cultivados y es una las especies más usadas para la construcción (Sánchez y Vera 2005). La albura es blanco amarillento y el duramen es marrón rojizo. El duramen comienza a formarse a partir de los 20 años de edad. Es una madera muy empleada para carpintería interior, en aplicaciones estructurales y en la fabricación de tableros. La misma es moderadamente resistente a las enfermedades (Wiemann 2010, Clausen 2010).

La vida útil de la madera se puede aumentar mediante la impregnación con sustancias preservantes. Entre ellas, se destacan los preservantes hidrosolubles debido a las ventajas en el uso de madera en construcciones civiles, de los cuales el CCA (arseniato de cobre cromatado) es el que presenta mejores propiedades. (Lebow 2010). La denominación y composición química de los preservantes hidrosolubles están normados por la norma AWWA P5-07, 2007. Los preservantes hidrosolubles CCA que se clasifican a su vez en, Tipo A (65 % CrO<sub>3</sub>, 18 % CuO y 16 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Tipo B (35 % CrO<sub>3</sub>, 20 % CuO y 45 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Tipo C (48 % CrO<sub>3</sub>, 18 % CuO y 34 % As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Para evitar que los preservantes lixivien cuando la madera se encuentre en servicio se deben someter a un tratamiento de fijación tal que los preservantes y los componentes de la madera reaccionen para formar productos químicos estables. Es importante que estas reacciones se lleven a cabo lo más completa y rápidamente posible para minimizar los impactos ambientales durante su transporte, almacenamiento y uso final.

Pizzi 1982, Jorge *et al.* 1999, Kazi y Cooper 2000, Kazi *et al.* 2000, explicaron que las reacciones de fijación del preservante CCA con la madera tienen lugar fundamentalmente en dos grandes etapas:

1. La etapa inicial (I) está caracterizada por la adsorción temporaria del Cr(VI) (como Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>= y/o HCrO<sub>4</sub>-) sobre la lignina y celulosa, la reducción parcial del Cr(VI) por los azúcares y extractivos de baja masa molar y por la inmovilización del arsénico debido a la formación de CrAsO<sub>4</sub> y Cu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Esta etapa se representa en la ecuación 1:



Y cuya ley de velocidad se expresa en la ecuación 2 (Levine 1996):

$$v = -\frac{d[\text{Cr}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{Madera}]^m \cdot [\text{H}^+]^p \cdot [\text{Cr}]^n \cong k_1^* \cdot [\text{Cr}]^n \quad (2)$$

donde  $[\text{Madera}]^m$  y  $[\text{H}^+]^p$  son prácticamente constantes.

2. La etapa principal (II) predomina la reducción del Cr(VI) con los componentes de la madera (especialmente la celulosa), la cual se represente en la ecuación 3



Y cuya ley de velocidad se expresa en la ecuación 4 (Levine 1996):

$$v = -\frac{d[\text{Cr}]}{dt} = k_{II} \cdot [\text{RCHOOH}]^m \cdot [\text{H}^+]^p \cdot [\text{Cr}]^n \cong k_{II}^* \cdot [\text{Cr}]^n \quad (4)$$

donde  $[\text{RCHOOH}]^m$  y  $[\text{H}^+]^p$  son prácticamente constantes.

Las constantes de velocidad  $k_I$  y  $k_{II}^*$  dependen la temperatura según la ley de Arrhenius, expresada en la ecuación 5 (Levine 1996):

$$k_I^* = A_I \cdot e^{-(E_{aI}/RT)}; k_{II}^* = A_{II} \cdot e^{-(E_{aII}/RT)} \quad (5)$$

Las investigaciones sobre las reacciones de fijación en *Pinus resinosa* (Alt.), *Pinus banksiana* (Lamb.), *Pinus contorta* (Dougl.) var. *latifolia* (Engelm.), *Pinus sp.*, *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) (Franco), y *Thuja plicata* (Donn.) por distintas metodologías concluyeron en general, que a medida que avanza el proceso de fijación disminuyen la concentración total Cr, Cu, As, Cr(VI) disuelto, aumenta el pH de la solución de la solución tratante y además que la concentración total de Cu y As de esta solución decrecen mucho más rápidamente que el Cr, por lo que la concentración de Cr(VI) se puede detectar por mucho más tiempo. Ello indica que el cobre y el arsénico se fijan mucho más rápidamente que el cromo (Cooper y Ung 1992)

Cooper y Ung (1993) proponen evaluar el proceso de fijación determinando la concentración de Cr(VI) de la solución tratante en función del tiempo mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando reactivo difenilcarbazida en medio ácido sulfúrico 0,5 N y leyendo la absorbancia a  $\lambda = 540$  nm. La solución desarrolla un color púrpura, cuya absorbancia es función de la concentración de Cr(VI).

Distintas experiencias confirman que la temperatura y la humedad relativa del aire de la cámara climatizadora, donde se lleva a cabo el tratamiento de fijación juegan un rol fundamental en la velocidad y rendimiento de las reacciones de fijación. Las combinaciones de elevada temperatura y humedad relativa favorecen tanto la reacción de fijación como su velocidad. (Kaldas y Cooper 1996, Ung y Cooper 1996, Ai Long y Cooper 1999).

Los fundamentos de la transferencia de materia y energía involucrados en el tratamiento de fijación se explican en Siau (1984), Özisik (1985), Welty *et al.* (1996.)

Desde otro punto de vista, la preocupación por el impacto ambiental de la madera tratada con CCA-C, ha impulsado la investigación en este sentido. Lebow *et al.* (2000) evaluaron la influencia del ambiente de una pasarela de madera de 549 m de longitud tratada con CCA-C. del Mt. Hood National Forest (Oregon, Estados Unidos) durante un año. Schultz *et al.* (2002) evaluaron el efecto de dos sitios con suelos totalmente diferentes sobre la pérdida de los componentes individuales del CCA-C de estacas enterradas de albura de *Pinus elliottii*. Lebow *et al.* (2004) determinaron los niveles de arsénico, cobre y cromo adyacentes a estacas de albura de *Pinus elliotti* tratadas con preservante CCA-C y enterradas

durante 22 años en cementerios de estacas en el Estado de Wisconsin y el Estado de Mississippi (Estados Unidos). Kennedy (2004) estudió la pérdida de preservantes de madera en tablas de *Pinus radiata* que estuvieron a la intemperie durante 300 días en Queensland (Australia). Solo-Gabriele *et al.* (2004) determinaron la cantidad de cromo, arsénico y cobre existentes en el suelo debajo de nueve pisos de madera tratados con CCA-C en distintos lugares del estado de Florida. West 2004, investigó si la exposición a la madera tratada con CCA aumento el riesgo de contraer cáncer a las personas que vivieron en casas construidas con madera tratada.

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) ha determinado que utilización de madera tratada con preservantes CCA no planteen un riesgo excesivo para el ser humano o el medio ambiente, siempre que se tomen las medidas de mitigación de riesgos necesarias y que los beneficios de estos preservantes superan a los riesgos. En este sentido los preservantes alternativos no pueden superarlos en beneficios, porque los efectos sobre el ambiente son aún desconocidos y los costos no son inferiores (EPA 2008).

Los estudios recientes sobre el impacto ambiental de las maderas tratadas revelan que: a) La misma libera pequeñas cantidades de componentes de preservante al ambiente, los cuales se pueden detectar a veces en el suelo o sedimentos, pero se limitan a las zonas próximas a la estructura. b) Los componentes del lixiviado tienen baja solubilidad en agua o reaccionan con componentes del suelo o los sedimentos, lo que limita su movilidad. c) Las emisiones ambientales de la madera tratada no causan impactos mensurables en la abundancia o diversidad de invertebrados acuáticos adyacentes a las estructuras. d) En la mayoría de los casos, los niveles de los componentes de preservantes son inferiores a las concentraciones que puedan afectar la vida acuática (Lebow 2010).

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de la temperatura, la humedad relativa y el tiempo sobre el proceso de fijación del CCA-C en la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.).

Esta información es necesaria para el diseño de tecnologías adecuadas para evitar la lixiviación del CCA cuando la madera se encuentre en servicio.

## MATERIALES Y METODOS

### *Materiales*

En este trabajo se utilizó madera de pino elliotti (*Pinus elliotti* (Engelm.)), proveniente de 8 (ocho) árboles de 18 años de una plantación perteneciente al proyecto de investigación “Orígenes de *Pinus elliotti* var. *elliotti* y *Pinus taeda*”, ubicada en el Departamento Famaillá (coordenadas ♦ 27° 04' L.S. y 62° 27' L.W), Provincia de Tucumán (República Argentina) (Fornés 2000). La materia prima inicial consistió en tablones de 150 cm de longitud, 20 cm de ancho y 5 cm de espesor (fundamentalmente albura y leño juvenil).

Para la impregnación de la madera se utilizó solución de CCA de concentración (2,0 ± 0,2)% (referido a masa de solución) que se hizo a partir de solución concentrada al 70 % de preservante CCA-C (marca comercial “*Timberlife*”). Para los análisis químicos se usó agua desmineralizada, difenilcarbazida (marca comercial “*Anedra*” calidad pro-análisis).

♦Coordenadas de localidades y lugares en la República Argentina. Información del Instituto Geográfico Militar. <ar.geocities.com/astroasa/Coordenadas/coordenadas.htm>

Se utilizaron los siguientes aparatos y equipos: autoclave de impregnación de 107 L de capacidad; cámara climatizadora “Weiss Technik” cuyas dimensiones interiores son de 55 cm de ancho, 55 cm de alto y 45 cm de profundidad, con control automático de temperatura y humedad relativa; balanza de precisión “Mettler Toledo AB204-S” y espectrofotómetro UV-Visible “UNICO modelo 1100”, calibre de 0,2 mm de precisión, xilohigrómetro “Hidromette HT 85 T”, molino para madera húmeda, el cual se muestra en la figura 1 y un agitador mecánico oscilante.

### Métodos

Los tablones se dejaron estacionar bajo cubierta, hasta que el contenido de humedad medida con el xilohigrómetro, alcanzó aproximadamente el 12 %. Se seleccionaron 10 (diez) tablones mediante muestreo al azar simple, los mismos se cortaron transversalmente en secciones de 2,5 cm de espesor, luego de cada sección se hicieron probetas cúbicas de 2,0 cm de arista. Cooper y Ung (1992), Cooper y Ung (1993), Ung y Cooper (1996), AiLong y Cooper (1999), Kazi y Cooper (2000) y Kazi *et al.* (2000) utilizaron estas formas y dimensiones de probeta para sus investigaciones.

Por cada tablón se hicieron 120 (ciento veinte) probetas y en total se utilizaron 1110 (mil ciento diez). El contenido de humedad y la densidad de las probetas se determinaron según las Normas IRAM 9532 (1973) e IRAM 9544 (1973), para ello se muestrearon al azar 30 (treinta).

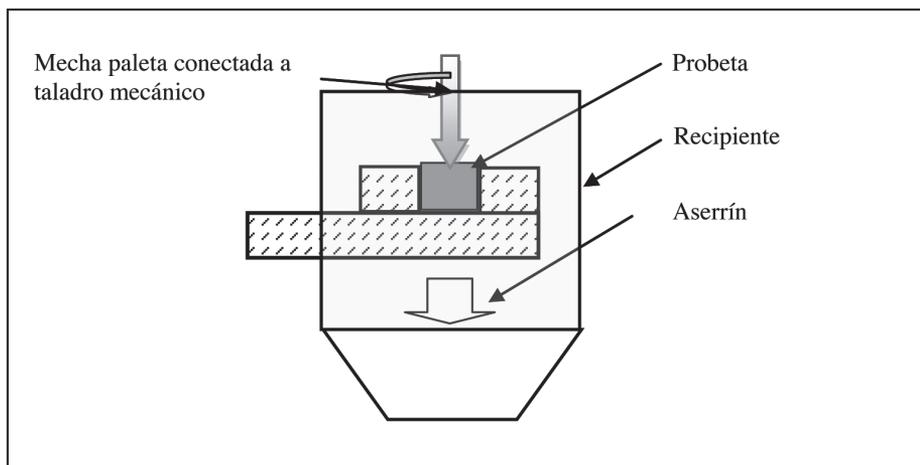


Figura 1. Molino de maera húmeda.

El contenido de cromo (expresado como porcentaje de masa de  $\text{CrO}_3$ ), cobre (porcentaje de masa de  $\text{CuO}$ ) y arsénico (porcentaje de masa de  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) de la solución concentrada de CCA y de la solución con la cual se hicieron las impregnaciones (solución de trabajo) se determinó según la norma AWPA St. A2-07, 2007

Cada uno de los ensayos de fijación consistió los siguientes pasos:

1. Se eligieron al azar 120 (ciento veinte) probetas.
2. Impregnación en el autoclave: La impregnación se realizó por el método de célula llena con solución de CCA a  $C_{ST} = 2,0\%$  (sólidos totales referido a masa de solución) a las siguientes condiciones de operación: a) período de vacío inicial durante 15 min a 22 kPa de presión absoluta, b) período de presión durante 60 min a 1082 kPa de presión absoluta y c) período de vacío final durante 15 min de 22 kPa de presión absoluta.

a. Previamente se submuestrearon al azar 30 (treinta) probetas para la determinación experimental de la masa retenida de preservante en la madera de cada ensayo (retención).

b. Cada probeta se identificó, se pesó ( $m_p$ ) y se midieron sus dimensiones; se colocaron todas en una bolsa rejilla (para separarlas del resto) y se reincorporaron a la autoclave junto a las 90 (noventa) restantes. Una vez finalizada la impregnación, cada probeta se volvió a pesar ( $m_p$ ).

c. La retención total  $R$  de CCA se calculó según la ecuación 6

$$R = 1000 \cdot \left( \frac{m_{CCA}}{V_W} \right) = 1000 \cdot \left( \frac{(m_F - m_I)}{V_W} \cdot \frac{C_{ST}}{100} \right) \quad (6)$$

Donde:  $R$  [ $kg/m^3$ ] masa teórica de CCA retenida por unidad de volumen de madera; 1000 [ $kg/g$ ]/ [ $m^3/cm^3$ ] factor de conversión;  $m_{CCA}$  [ $g$ ]: masa de CCA retenida en la madera;  $V_W$  [ $cm^3$ ]: Volumen de cada probeta;  $C_{ST}$  [%] Concentración de sólidos totales de la solución del preservante CCA (Masa de CCA por cada 100 g de solución);  $m_I$  [ $g$ ]: Masa de la probeta antes del tratamiento de impregnación;  $m_F$  [ $g$ ]: Masa de la probeta después del tratamiento de impregnación.

d. Luego este mismo grupo de probetas se llevó a estufa a 105 °C durante 24 h para la determinación del contenido de humedad ( $H_{D0}$ ), según Norma IRAM 9532 (1973).

e. Se submuestrearon al azar 15 (quince) probetas para la determinación de Cr(VI) lixiviado del testigo (D0), es decir sin exposición a las condiciones de la cámara de climatización.

3. Exposición de las probetas en la cámara climatizadora a convección forzada a una velocidad de aire ( $U_\infty$ ) constante a las condiciones de temperatura (T) y humedad relativa (HR); durante un tiempo  $t = 7$  (siete) días.

a. Después de 24 horas (D1) de exposición se submuestrearon al azar 15 (quince) probetas para la determinación de Cr(VI) climatización.

b. A las 48 horas (D2) se repitió el submuestreo.

c. A las 72 horas (D3) se repitió el submuestreo.

d. A las 168 horas (D7) se retiraron las probetas restantes.

4. La determinación del Cr(VI) lixiviado a los tiempos preestablecidos se realizó por espectrofotometría UV-visible con difenilcarbazida a pH = 1. El Cr(VI) (como ión  $Cr_2O_7^{2-}$ ) forma un complejo color púrpura con este reactivo, siendo su máxima absorbancia a  $\lambda = 540$  nm (Ung y Cooper (1996), Rodier, (1998)). El método analítico fue el siguiente:

a. De las probetas retiradas de la cámara de climatización se obtuvo 20,0 g de aserrín, utilizando el molino de madera húmeda. Del mismo se separaron 8,0 g para la determinación del contenido de humedad ( $H^*$ ) y 12,0 g para la determinación de Cr(VI) lixiviado propiamente dicho.

b. La determinación del contenido de humedad ( $H^*$ ) se obtuvo por desecación en estufa a 105 °C.

c. La técnica analítica para la determinación del Cr(VI) lixiviado fue la siguiente:

- Se pesó  $m_w = 1,00 \pm 0,01$  g de aserrín tratado con un contenido de humedad  $H^*$  todavía desconocido.

- Se colocó el aserrín dentro de un envase con tapa de 100 mL, se agregó 50 mL de agua destilada y se agitó mecánicamente durante 15 (quince) minutos.
- Se filtró al vacío para separar el aserrín de la solución formada con el Cr (VI) lixiviado.
- El filtrado se llevó a un matraz aforado de  $V_f = 100$  mL y se enrasó con agua desionizada (Solución  $S_1$ ).
- De la solución  $S_1$  se tomó una alícuota de volumen  $V_a$  (Cuyo valor dependió de las condiciones y del tiempo de exposición en la cámara climatizadora de tal manera que la concentración fuera detectable por el espectrofotómetro utilizado). En particular para este trabajo se tomaron  $V_a = 5,00$  mL para el D0 y D1,  $V_a = 10$  mL para el D2 y D3, y  $V_a = 25,0$  mL para el D7. Lo que se llevó a un matraz aforado de  $V_2 = 50,0$  mL, luego se agregaron 5,0 mL de ácido sulfúrico 5N, 0,5 mL de reactivo difelnilcarbazida y se enrasó con agua destilada (Solución  $S_2$ ).
- En una alícuota de la solución resultante se midió la absorbancia a  $\lambda = 540$  nm en el espectrofotómetro UV-Vis.

La relación de masa lixiviada de  $Cr(VI)$  por masa de madera anhidra se calculó según la siguiente ecuación 7:

$$Z = \frac{m_{Cr}}{m_{W_0}} = \frac{\left(\frac{5000}{V_a}\right) \cdot (A + B \cdot X)}{\frac{m_w^*}{\left(1 + \frac{H^*}{100}\right)}} \quad (7)$$

Donde: Z masa [mg] de Cr(VI) como ión dicromato lixiviado por unidad de masa de madera anhidra [mg/g];  $m_{Cr}$  [mg] masa lixiviada de  $Cr(VI)$  (determinada de cómo  $Cr_2O_7^{2-}$ );  $m_{W_0}$  [g] masa de madera anhidra (H = 0 %);  $V_a$  [ $cm^3$ ] volumen de alícuota de solución; A Ordenada al origen de la recta de calibración del espectrofotómetro; B Pendiente de la recta de calibración del espectrofotómetro; X Absorbancia medida a  $\lambda = 540$  nm;  $m_w^*$  [g] Masa de aserrín utilizado para el análisis en cada medición;  $H^*$  [%] Contenido de humedad del aserrín utilizado en cada medición

Se realizaron en total 9 (nueve) ensayos, es decir probaron nueve combinaciones de niveles de T (temperatura) y HR (humedad relativa) de la cámara climatizadora, mediante un diseño experimental completamente aleatorizado con un arreglo factorial 3 x 3, las cuales se presentan tabla N° 1.

**Tabla 1.** Descripción de los tratamientos como combinación de los niveles de T (temperatura) y HR (humedad relativa) de la cámara de climatización.

		T [°C]		
		T1: 20 ± 3	T2: 30 ± 3	T3: 40 ± 3
	HR1: 55 ± 5	1: T1 – HR1	2: T2 – HR1	3: T3 – HR1
	HR2: 70 ± 5	4: T1 – HR2	5: T2 – HR2	6: T3 – HR2
HR [%]	HR3: 80 ± 5	7: T1 – HR3	8: T2 – HR3	9: T3 – HR3

Cada ensayo de fijación en la cámara climatizadora se realizó una sola vez. Por cada muestra de aserrín se realizaron nueve mediciones de Cr(VI) lixiviado. Cada medición y cálculo de Z (Ec. 7) (pseudoréplicas) se consideraron como repeticiones para poder realizar el análisis de la variancia (Steel y Torrie 1993).

Los cálculos matemáticos y estadísticos se realizaron con Excel Microsoft 2007 e Infostat 2009 (di Rienzo *et al.* 2009).

El modelo estadístico (di Rienzo *et al.* 2009) en función de Z para los distintos tratamientos se describe por la ecuación 8.

$$Z_{ijkm} = Z + T_i + HR_j + t_k + T_i \cdot HR_j + T_i \cdot t_k + HR_j \cdot t_k + T_i \cdot HR_j \cdot t_k + \varepsilon_{ijkm} \quad (8)$$

Donde  $Z_{ijkm}$  representa la respuesta de la m-ésima repetición en el i-ésimo nivel del factor T, j-ésimo nivel de factor HR y k-ésimo nivel de factor t; Z representa una media general,  $T_i$  el efecto que produce el i-ésimo nivel del factor T,  $HR_j$  corresponde al efecto del j-ésimo nivel del factor HR,  $t_k$  corresponde al efecto del k-ésimo nivel del factor t;  $T_i \cdot HR_j$  el efecto adicional (interacción) para la combinación de los niveles i del factor T y j del factor HR;  $T_i \cdot t_k$  el efecto adicional (interacción) para la combinación de los niveles i del factor T y k del factor t;  $HR_j \cdot t_k$  el efecto adicional (interacción) para la combinación de los niveles j del factor HR y k del factor t;  $T_i \cdot HR_j \cdot t_k$  el efecto adicional (interacción) para la combinación de de los niveles i del factor T, los niveles j del factor HR y k del factor t y  $\varepsilon_{ijkm}$  es el error aleatorio asociado a la observación ijk-m-ésima.

Los términos  $\varepsilon_{ijkm}$  que usualmente se suponen normal e independiente distribuidos con esperanza cero y varianza común  $\sigma^2$ .

Se probó si existen o no diferencias significativas entre los valores promedio de R y Z(D0), para lo cual se realizaron primero las pruebas de supuestos de varianza y luego el análisis de la varianza por los métodos conocidos según se cumplan o no los supuestos (Steel y Torrie 1993, di Rienzo *et al.* 2009).

Para el análisis de la influencia de la temperatura, la humedad relativa y el tiempo sobre el proceso de fijación del CCA (Steel y Torrie 1993, di Rienzo *et al.* 2009):

- Se calcularon los promedios y el error absoluto de Z(D1), Z(D2), Z(D3) y Z(D7).
- Se realizó la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis de Z en función de t para cada combinación de T y HR.
- Se analizó gráficamente la influencia de los factores T y HR sobre el proceso de fijación para los tiempos de exposición D1, D2, D3 y D7 y se completó el análisis con el procedimiento procmixed de SAS (Littell *et al.* 1997).

## RESULTADOS Y DISCUSION

El contenido inicial de humedad de la madera utilizada para los ensayos  $H = (11 \pm 1) \%$ , su densidad es  $\rho_w = (0,48 \pm 0,03) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; a  $H = 0 \%$ , su densidad es  $\rho_{w0} = (0,43 \pm 0,03) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La concentración de sólidos totales de la solución concentrada Timberlife fue  $C_{SC} = (70 \pm 5) \%$ , su composición referida a la masa total de de solución en términos de  $CrO_3$ :  $C_{Cr} = (33 \pm 2) \%$ ; de  $CuO$ :  $C_{Cu} = (11 \pm 1) \%$  y de  $As_2O_5$ :  $C_{As} = (24 \pm 1) \%$  y referida a la concentración de sólidos totales  $C_{SC}$ :  $CrO_3$ :  $(C_{Cr})_{ST} = (47 \pm 3) \%$ ;  $CuO$ :  $(C_{Cu})_{ST} = (17 \pm 1) \%$  y  $As_2O_5$ :  $(C_{As})_{ST} = (34 \pm 1) \%$ , lo cual confirmó que se usó CCA tipo C (AWPA P5-07. 2007). La composición de la solución con la que se hicieron los ensayos:  $C_{SC} = (2,0 \pm 0,2) \%$ , referida a la masa total de de solución, como  $CrO_3$ :  $C_{Cr} = (1,3 \pm 0,1) \%$ ; como  $CuO$ :  $C_{Cu} = (0,30 \pm 0,03) \%$  y como  $As_2O_5$ :  $C_{As} = (1,0 \pm 0,1) \%$ .

El promedio general de la retención (Ec. 6) de todas las probetas muestreadas ( $n = 270$ ) fue  $R = (13,4 \pm 0,4) \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Dado que las probetas se impregnaron bajo las mismas condiciones, cabe esperar que no existan diferencias significativas entre los valores promedio de retención  $R$  (Ec. 1) entre los distintos grupos. En la tabla 2 se muestra frecuencia relativa de las retenciones: La retención de la mayoría de las probetas tratadas se encuentra entre 9 y 12  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Frecuencia relativa: 0,33) y de 12 y 15  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Frecuencia relativa: 0,23). Las retenciones menores a 9  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  muestran que las probetas más impermeables son la minoría y que no se presentan probetas totalmente impermeables. Las retenciones mayores a 18  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  muestran que las probetas más permeables son la minoría.

**Tabla 2.** Frecuencia relativa de la retención de la muestra de probetas

Límite inferior de Retención [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	Límite superior de Retención [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	Frecuencia relativa
0,0	3,0	0,00
3,0	6,0	0,01
6,0	9,0	0,13
9,0	12,0	0,33
12,0	15,0	0,23
15,0	18,0	0,15
18,0	21,0	0,09
21,0	24,0	0,05
24,0	27,0	0,01
27,0	30,0	0,00

Para realizar el análisis de la varianza de la retención de los grupos destinados a los ensayos de fijación, se verificó primero los supuestos de la varianza. La prueba de normalidad de residuos de Shapiro Wilks ( $W^* = 0,94$ ,  $p < 0,0001$ ) y la prueba de homogeneidad de varianzas de Levene ( $F = 3,39$   $p = 0,001$ ) muestran que los supuestos de la varianza no se cumplen. El análisis de la varianza se realizó por la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis la cual resultó  $H = 139,60$  con  $p < 0,0001$ , lo que significa que existen diferencias significativas entre los promedios al menos dos grupos. En la tabla 3 se presenta la comparación de a pares de acuerdo a la prueba antes mencionada. (Steel y Torrie 1993, di Rienzo *et al.* 2009).

La diferencia significativa de retención entre los grupos se puede atribuir tanto a la propia variabilidad de la madera. Ello significa que no se puede adoptar una media común de R para todos los grupos, sino que hay que tratarlos por separado.

**Tabla 3.** Comparación de a pares de R de acuerdo a la prueba de Kruskal Wallis.

Tratamiento	N	R [kg.m <sup>-3</sup> ]	Rango
6	30	9,2 ± 0,7	56,57 A
8	30	10,5 ± 0,8	85,00 A B
5	30	11,5 ± 0,8	102,75 B
3	30	11,3 ± 0,6	103,53 B
1	30	12,3 ± 0,7	124,15 B
9	30	12,3 ± 0,7	124,15 B
7	30	15,6 ± 1,4	176,20 C
2	30	18,2 ± 1,1	217,65 D
4	30	19,0 ± 1,0	229,50 D

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ )*

Al concluir la impregnación el promedio del contenido de humedad de las probetas oscila entre  $124 < H_{D0} [\%] < 203$ .

El promedio general de la relación de masa lixiviada de  $Cr(VI)$  por masa de madera anhidra (Z) de todas las probetas muestreadas al salir del autoclave de impregnación ( $n = 81$ ) fue  $Z(D0) = (8,2 \pm 0,5)$  mg.g<sup>-1</sup>. Como en el caso de la retención, las probetas se impregnaron bajo las mismas condiciones, cabe esperar no existan diferencias significativas entre los valores promedio de  $Z(D0)$  (Ec. 2) entre los distintos grupos. La prueba de normalidad de residuos de Shapiro Wilks ( $W^* = 0,94$ ,  $p < 0,00073$ ), y la prueba de homogeneidad de varianzas de Levene ( $F = 13,33$ ,  $p = 0,0001$ ) muestran que los supuestos de la varianza no se cumplen. El análisis de la varianza realizado por la prueba no paramétrica de Kruskal Wallis resultó  $H = 70,22$  con  $p < 0,0001$ , es decir que existen diferencias significativas entre

los promedios de al menos dos grupos. En la tabla 4 se presenta la comparación de a pares de acuerdo a la prueba antes mencionada. (Steel y Torrie 1993, di Rienzo *et al.* 2009).

**Tabla 4.** Comparación de a pares de  $Z(D0)$  de acuerdo a la prueba de Kruskal Wallis

Tratamiento	N	$Z(D0)$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Rango	
3	9	$5,2 \pm 0,1$	11,22	A
8	9	$5,2 \pm 0,1$	11,67	A
6	9	$5,8 \pm 0,4$	24,00	A B
5	9	$5,8 \pm 0,1$	27,11	A B
2	9	$7,6 \pm 0,3$	41,00	B C
4	9	$10,1 \pm 0,6$	57,28	C D
9	9	$10,7 \pm 0,5$	62,89	D
7	9	$11,1 \pm 0,4$	65,94	D
1	9	$12,0 \pm 1,0$	67,89	D

*Letras distintas indican diferencias significativas ( $p \leq 0,05$ )*

La diferencia significativa de  $Z(D0)$  entre lotes entre los grupos se puede atribuir tanto a la propia variabilidad de la madera. Ello significa que no se puede adoptar una media común de  $Z(D0)$  para todos los grupos, sino que hay que tratarlos por separado.

La relación de masa lixiviada de  $\text{Cr(VI)}$  por masa de madera anhidra ( $Z$ ) por cada tratamiento de exposición se presenta en la tabla 5.

**Tabla 5.** Relación de masa lixiviada de  $Cr(VI)$  por masa de madera anhidra ( $Z$ ) por cada tratamiento de exposición

		T [°C]		
		T1: 20 ± 3	T2: 30 ± 3	T3: 40 ± 3
HR [%]	HR1:	Trat. 1:	Trat. 2:	Trat. 3:
	55 ± 5	$Z(D1) = 3,74 \pm 0,09$	$Z(D1) = 3,01 \pm 0,17$	$Z(D1) = 1,79 \pm 0,22$
		$Z(D2) = 2,53 \pm 0,17$	$Z(D2) = 1,31 \pm 0,17$	$Z(D2) = 1,38 \pm 0,19$
		$Z(D3) = 2,41 \pm 0,13$	$Z(D3) = 0,68 \pm 0,11$	$Z(D3) = 1,01 \pm 0,07$
		$Z(D7) = 1,88 \pm 0,19$	$Z(D7) = 0,24 \pm 0,06$	$Z(D7) = 0,25 \pm 0,06$
	HR2:	Trat. 4:	Trat. 5:	Trat. 6:
	70 ± 5	$Z(D1) = 5,67 \pm 0,45$	$Z(D1) = 2,35 \pm 0,06$	$Z(D1) = 1,14 \pm 0,07$
		$Z(D2) = 4,54 \pm 0,58$	$Z(D2) = 0,96 \pm 0,06$	$Z(D2) = 0,19 \pm 0,01$
		$Z(D3) = 2,31 \pm 0,26$	$Z(D3) = 0,66 \pm 0,06$	$Z(D3) = 0,04 \pm 0,02$
		$Z(D7) = 0,34 \pm 0,04$	$Z(D7) = 0,26 \pm 0,02$	$Z(D7) = 0,01 \pm 0,00$
	HR3:	Trat. 7:	Trat. 8:	Trat. 9:
	80 ± 5	$Z(D1) = 5,12 \pm 0,13$	$Z(D1) = 2,39 \pm 0,07$	$Z(D1) = 0,92 \pm 0,11$
	$Z(D2) = 3,04 \pm 0,17$	$Z(D2) = 1,25 \pm 0,07$	$Z(D2) = 0,11 \pm 0,04$	
	$Z(D3) = 2,64 \pm 0,09$	$Z(D3) = 0,77 \pm 0,06$	$Z(D3) = 0,03 \pm 0,01$	
	$Z(D7) = 0,34 \pm 0,04$	$Z(D7) = 0,25 \pm 0,06$	$Z(D7) = 0,01 \pm 0,00$	

En la tabla 5 se observa que  $Z$  disminuye con el factor  $t$  (tiempo) para todos los tratamientos. En este caso las probetas se expusieron en la cámara climatizadora bajo distintas condiciones de temperatura y humedad relativa, cabe esperar entonces que existan diferencias significativas entre los valores promedio de  $Z$ . La prueba de normalidad de residuos de Shapiro Wilks ( $W^* = 0,83$ ,  $p < 0,00073$ ), y la prueba de homogeneidad de varianzas de Levenne ( $F = 7,2$ ,  $p < 0,0001$ ) muestran que los supuestos de la varianza no se cumplen

La prueba no paramétrica de Kruskal Wallis, indicada en la tabla 6 confirma que el factor  $t$  influye significativamente en la disminución de  $Z$  en todos los tratamientos experimentados. Este hecho se debe a las reacciones químicas (etapas inicial y principal) de los componentes del CCA con los componentes de la madera (Ec. 1 y 3).

**Tabla 6.** Comparación de a pares de  $Z(D1)$ ,  $Z(D2)$ ,  $Z(D3)$  y  $Z(D7)$  para cada combinación T y HR de acuerdo a la prueba de Kruskal Wallis

T [°C]	HR [%]	T [día]	H	p	Rango
20	55	7			5,94 A
20	55	3	27,90	< 0,0001	16,67 B
20	55	2			19,39 B
20	55	1			32,00 C
30	55	7			5,22 A
30	55	3	32,52	< 0,0001	13,78 A B
30	55	2			23,00 B C
30	55	1			32,00 C
40	55	7			5,00 A
40	55	3	29,77	< 0,0001	14,67 A B
40	55	2			24,00 B C
40	55	1			30,33 C
20	70	7			5,11 A
20	70	3	31,02	< 0,0001	13,89 A B
20	70	2			24,33 B C
20	70	1			30,67 C
30	70	7			5,00 A
30	70	3	32,52	< 0,0001	14,00 A B
30	70	2			23,00 B C
30	70	1			32,00 C
40	70	7			5,00 A
40	70	3	32,84	< 0,0001	14,00 A B
40	70	2			23,00 B C
40	70	1			32,00 C
20	80	7			5,00 A
20	80	3	31,54	< 0,0001	15,00 B
20	80	2			22,00 B
20	80	1			32,00 C
30	80	7			5,00 A
30	80	3	32,84	< 0,0001	14,00 A B
30	80	2			23,00 B C
30	80	1			32,00 C
40	80	7			5,00 A
40	80	3	31,80	< 0,0001	14,78 B
40	80	2			22,22 B C
40	80	1			32,00 C

Haciendo la comparación para cada día de exposición se observa a: a)  $AD1$  y HR 55 %  $Z$  disminuye relativamente poco con T; pero a HR 70 % y HR 80 % lo hace mas acentuadamente. b)  $AD2$  las tendencias son similares. c)  $AD3$  y HR 55  $Z$  aumenta levemente con T pero a HR 70 % y HR 80 % lo hace más acentuadamente. d)  $AD7$  las tendencias son similares al anterior. Este comportamiento sugiere que el factor HR se hace más importante a temperaturas mayores tal como lo afirman Kaldas y Cooper (1996), Ung y Cooper (1996), Ai Long y Cooper (1999).

El hecho general que  $Z$  disminuya con el aumento de  $T$  significa que la temperatura favorece: a) la formación de productos tanto de la etapa inicial (Ec. 1) como de la etapa principal (Ec. 3) de las reacciones de fijación, lo cual está diciendo que las reacciones de fijación son termodinámicamente endotérmicas ( $\Delta H_{\text{reac}} > 0$ ) y b) la velocidad de las reacciones debido al aumento de las constantes de velocidad de ambas etapas de las reacciones de fijación (Ec. 3, 4 y 5). En particular a la combinación de  $T$  40 °C y HR 80 % se produce la máxima fijación y también la máxima velocidad de las reacciones (Kaldas y Cooper 1996, Ung y Cooper 1996, Ai Long y Cooper 1999, Levine 1996).

En la figura 2, se representa  $Z = f(T; HR)$  para los tiempos  $D1$ ,  $D2$ ,  $D3$  y  $D7$ , sugiere que la interacción es significativa. El análisis mediante el procedimiento "Proc-mixed" (Littel *et al.* 1997), que se muestra en la tabla 7, confirma que la interacción de los factores  $T$  y  $HR$  es significativa en el proceso de fijación del CCA-C en la madera *Pinus elliotti*, idénticamente a lo que observaron Cooper y Ung (1992), Cooper y Ung (1993), Ung y Cooper (1996), AiLong y Cooper (1999), en las investigaciones sobre fijación del CCA en *Pinus resinosa*.

**Tabla 7.** Procedimiento "Proc-mixed" (Littell *et al.* 1997)

Efectos	Grados de libertad de los tratamientos	Grados de libertad del error total	Valor F	Pr>F
Día 1				
T	2	72	711,63	p < 0,0001
HR	2	72	3,76	0,028
T x HR	4	72	89,3	p < 0,0001
Día 2				
T	2	72	330,71	p < 0,0001
HR	2	72	14,15	p < 0,0001
T x HR	4	72	53,8	p < 0,0001
Día 3				
T	2	72	433,55	p < 0,0001
HR	2	72	14,15	p < 0,0001
T x HR	4	72	50,89	p < 0,0001

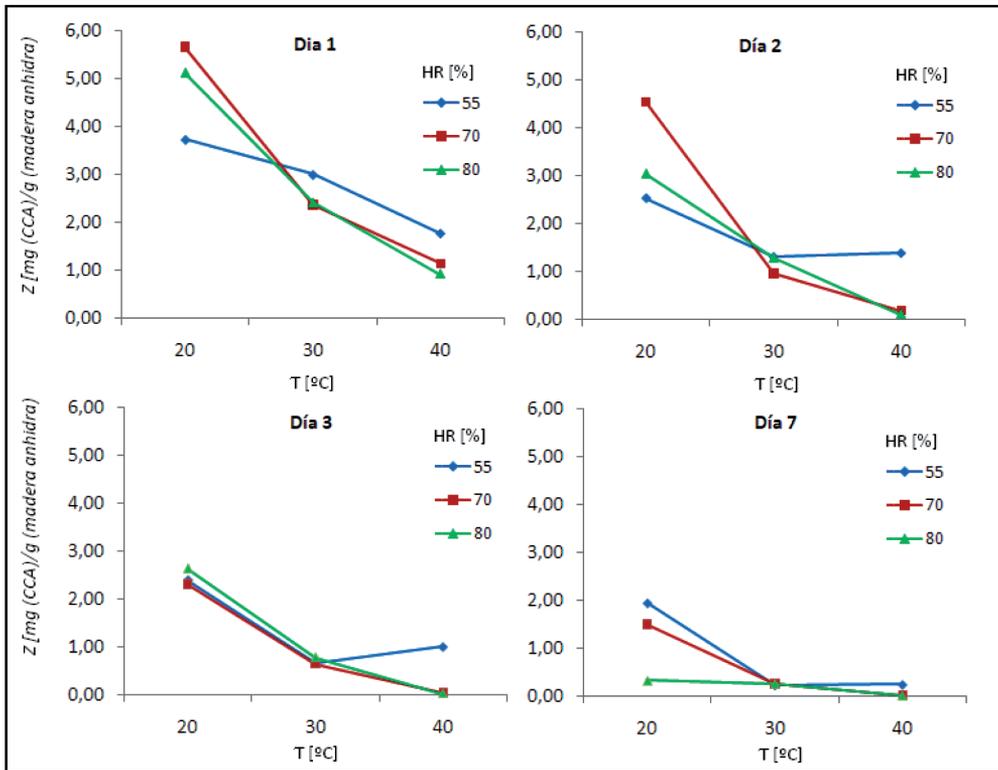


Fig. 2: Z promedio en función de T y HR para D1, D2, D3 y D7.

Cuando las probetas impregnadas salen del autoclave e ingresan a la cámara climatizadora, tal como se representa en la figura 3, donde la probetas se secan por convección forzada, el contenido de humedad promedio de las mismas oscila entre  $124 < H_{D0} [\%] < 203$ , el cual es muy superior al punto de saturación de las fibras, por lo que se asume que la temperatura de la superficie ( $T_s$ ) de las probetas es aproximadamente igual la temperatura de bulbo húmedo ( $T_{BH}$ ) del equipo. Desde este punto de vista es  $T_{BH}$  la que influye directamente sobre las reacciones de los componentes del CCA con los de la madera.

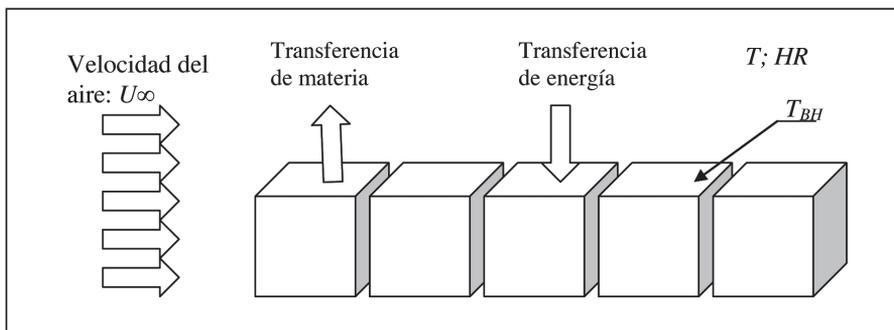


Figura 3. Esquema de las probetas dentro de la cámara climatizadora

En la tabla N° 8 se indican la temperatura de bulbo húmedo y la diferencia  $T - T_s$  para cada combinación de T y HR (Siau 1984, AiLong y Cooper 1999).

**Tabla 8.** Temperatura de bulbo húmedo (TBH) para las condiciones de climatización y diferencia  $T - T_{BH} \approx T - T_s$  (Siau 1984)

	T = 20 °C	T = 30 °C	T = 40 °C
HR = 55 %	$T_{BH} = 14$ °C	$T_{BH} = 23$ °C	$T_{BH} = 32$ °C
	$T - T_s = 6$ °C	$T - T_s = 7$ °C	$T - T_s = 8$ °C
HR = 70 %	$T_{BH} = 16$ °C	$T_{BH} = 25$ °C	$T_{BH} = 35$ °C
	$T - T_s = 4$ °C	$T - T_s = 5$ °C	$T - T_s = 5$ °C
HR = 80 %	$T_{BH} = 18$ °C	$T_{BH} = 27$ °C	$T_{BH} = 37$ °C
	$T - T_s = 2$ °C	$T - T_s = 3$ °C	$T - T_s = 3$ °C

La máxima  $T_{BH}$  está dada por la combinación T 40 °C y HR 80 %, lo que explica que la mayor velocidad de las reacciones de fijación tiene lugar a estas condiciones.

El calor por unidad de tiempo y superficie intercambiado entre la atmósfera de la cámara climatizadora y la superficie de la probeta está dado por la ecuación 9 (Özişik 1985)

$$q = h \cdot (T - T_s) \quad (9)$$

Donde:  $q$  [ $kJ \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$ ]: Calor neto transferido por unidad de tiempo y superficie;  $h$  [ $kJ \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ]: Coeficiente medio de transferencia de calor;  $T_s$  [K]: temperatura de la superficie de la probeta.

Relacionando la diferencia  $T - T_s$  con los valores de la tabla 8, se deduce que la combinación que permite el máximo calor neto transferido desde la atmósfera de la cámara por unidad de tiempo y superficie ( $q$ ) está dado por la combinación T 40 °C y HR 55 %, y el mínimo por la combinación T 20 °C y HR 80 %.

La masa neta transferida de vapor de agua por unidad de tiempo y superficie transferida desde las probetas a la atmósfera de la cámara climatizadora es (Welty *et al.* 1996):

$$n_v = k \cdot \frac{p_{vs}}{\left(\frac{R}{M_{vs}}\right) \cdot T} \cdot \left(1 - \frac{HR}{100}\right) \quad (10)$$

Donde:  $n_v$  [ $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ]: Masa neta transferido de vapor por unidad de tiempo y superficie;  $k$  [ $m \cdot s^{-1}$ ];  $k$  Coeficiente medio de transferencia de masa;  $R$  constante general de los gases;  $M_{vs}$  masa molar del agua;  $p_{vs}$  [ $kPa$ ]: presión parcial del vapor de agua saturado a la temperatura  $T$ .

Relacionando la HR con los valores de la tabla 8, se deduce que la combinación que permite la máxima masa neta transferida desde las probetas a la atmósfera de la cámara por unidad de tiempo y superficie ( $n_v$ ) está dado por la combinación T 40 °C y HR 55 %, y el mínimo por la combinación T 20 °C y HR 80 %.

Teniendo presente que el análisis del Cr(VI) lixiviado se realizó a partir del aserrín de las probetas tratadas, y teniendo en cuenta que la relación superficie expuesta a volumen de las partículas de aserrín es mucho mayor que en cualquier pieza de madera de mayor volumen, la masa de Cr(VI) lixiviado por masa de madera anhidra (Z) siempre va a ser mayor que si se hubieran lixiviado piezas de mayor tamaño. Desde este punto de vista, es razonable asumir que una vez que el proceso de fijación se ha completado, la lixiviación posterior de CCA, que pudiera tener lugar en piezas de dimensiones comerciales de la madera de *Pinus elliottii* (Engelm.), puesta en servicio en contacto con el ambiente sea insignificante o nula, similarmente a lo que han confirmado las investigaciones de Lebow *et al.* (2000), Schultz *et al.* (2002), Kennedy (2004), Solo-Gabriele *et al.* (2004) y Lebow *et al.* (2004).

## CONCLUSIONES

Las combinaciones de mayor temperatura y mayor humedad relativa favorecen tanto las reacciones de fijación como la velocidad de las mismas.

En particular a la combinación de T 40 °C y HR 80 % se produce la máxima fijación y también la máxima velocidad de las reacciones.

La interacción de los factores temperatura y humedad relativa es significativa sobre el proceso de fijación del preservante CCA en la madera de *Pinus elliotti* (Engelm.).

## REFERENCIAS

- Ai Long, G.; Cooper, P.A. 1999.** Effect of post treatment and humidity conditions on fixation performance of CCA-C treated red pine and southern pine. *Journal of Forestry Research*. 10 (3): 141-146
- AWPA . 2007.** Standard for Waterborne Preservatives. American Wood Protection Association. AWPA P5-07. 7p
- AWPA. 2007.** Analysis of Water-borne Preservatives and Fireretardant Formulations. American Wood-Preservers' Association). St. A2-07. 13 p.
- Clausen, C. A. 2010.** Wood Handbook, Chapter 14. Biodeterioration of wood. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 14-1 - 14-16. Chapter 14.46 p. (En línea) [Consulta 9 de Julio de 2010] [http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter\\_14.pdf](http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter_14.pdf)
- Cooper, P.A.; Ung, T. Y. 1992.** Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Product Journal* 42 (9): 27-32.
- Cooper, P.A.; Ung, T. Y. 1993.** A simple quantitative measure of CCA fixation. *Forest Products Journal* 43 (5): 19-20
- di Rienzo, J.A.; Casanoves, F.; Balzarini, M.G.; Gonzalez, L.; Tablada, M.; Robledo, C.W. 2009.** InfoStat versión 2009. Grupo InfoStat, FCA, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina
- EPA. 2008.** Reregistration Eligibility Decision (RED) for Chromated Arsenicals (Case 0132). United States Environmental Protection Agency. Office of Prevention, Pesticides And Toxic Substances

(7510P) EPA 739-R-08-006. 90 p. (En línea) [Consulta 9 de Julio de 2010 [http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/REds/cca\\_red.pdf](http://www.epa.gov/oppsrrd1/reregistration/REds/cca_red.pdf)]

**Fornés, L. F. 2000.** Estabilidad dimensional, densidad básica y productividad en orígenes de *Pinus elliottii* var. *elliottii* y *Pinus taeda*. Proyecto Forestal de Desarrollo. SAGyA. Proyecto de Investigación Aplicada 38/96. Informe final. 53p.

**I.R.A.M. 9532. 1973.** (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales). Método de determinación del contenido de humedad.

**I.R.A.M. 9544. 1973.** (Instituto Argentino de Racionalización de Materiales). Método de determinación de densidad aparente.

**Jorge, F.S.; Santos, T.M.; Jesus, J.P.; de Banks, W.B. 1999.** Reactions between Cr(VI) and wood and its model compounds. Part I: A qualitative kinetic study of the reduction of hexavalent chromium. *Wood Science and Technology* 33: 487-499

**Kaldas, M.L.; Cooper, P.A. 1996.** Effect of wood moisture content on rate of fixation and leachability of CCA-treated red pine. *Forest Products Journal* 46 (10): 67-71

**Kazi, F.K.M.; Cooper, P.A. 2000.** Kinetic model of CCA fixation on wood. Part I: The initial reaction zone. *Wood and Fiber Science and Technology* 32(3): 351-361.

**Kazi, F.K.M.; Cooper, P.A.; Chen, J. 2000.** Kinetic model of CCA fixation on wood. Part II: The main reaction zone. *Wood and Fiber Science and Technology* 32(4): 442-449.

**Kennedy, M. J. 2004.** Depletion of Copper-Based Preservatives from Pine Decking and Impacts on Soil-Dwelling Invertebrates. Environmental Impacts of preservative - Treated Wood. February 8 – 11, 2004, Orlando, Florida, USA. 124 – 145. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] <<http://www.ccaresearch.org/ccaconference/pre/pdf/Kennedy.pdf>>

**Lebow, S.T.; Lebow, P. K.; Foster, D. O. 2000.** Environmental impact of preservative treated wood in a wetland boardwalk. Part I. Leaching and Environmental Accumulation of Preservative Elements. Res. Pap. FPL–RP–582. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 126 (On line) [Consulta 8 de Julio de 2010]. <<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fplrp582.pdf>>

**Lebow, S.T.; Foster, D. O.; Evans, J. 2004.** Long-Term Accumulation of Chromium, Copper and Arsenic Adjacent to Preservative –Treated Wood. *Environmental Contamination and Toxicology* 72. 225-232. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] <[http://www.woodweb.com/knowledge\\_base/fpl\\_pdfs/fpl\\_2004\\_lebow004.pdf](http://www.woodweb.com/knowledge_base/fpl_pdfs/fpl_2004_lebow004.pdf)>

**Lebow, S.T. 2010.** Wood Handbook, Chapter 15: Wood Preservation. Publication: General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 15-1 - 15-28. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] [http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter\\_15.pdf](http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter_15.pdf)

**Levine, I. N. 1996.** “Fisicoquímica. Volumen 2.” 4º Edición. Mc Graw – Hill. Madrid.

**Littell, R.C.; Milliken, G.A.; Stroup, W.W.; Wolfinger, R.D. 1997.** SAS system for mixed models. SAS Institute, Cary, NC.

**Özişik, N. 1985.** *Heat transfer. A basic approach.* McGraw-Hill Company. New York.

**Pizzi, A. 1982.** The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. Part IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science* 20: 739-764.

**Rodier, J. 1998.** Análisis de aguas. Capítulo: Elementos y compuestos considerados como tóxicos. Ediciones Omega S.A. Barcelona.

**Sánchez, M.; Vera, L. 2005.** Situación foresto-industrial de Argentina al 2005. (Ejemplo de una cadena forestal). III Simposio Iberoamericano de Gestión y Economía Forestal. Ubatuba San Pablo. Brasil. 25 p. (En línea) [Consulta 9 de Julio de 2010] <http://www.inta.gov.ar/concordia/info/documentos/Forestacion/Sanchez%20A%20costa%20Situacion%20for%20ind%20Argentina%202005%20final.pdf>

**Schultz, T. P.; Nicholas, D.; Pettry, E. 2002.** Depletion of CCA-C from ground contact wood: results from two field sites with significantly different soils. *Holzforschung* 56 (2):125-129. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] <<http://www.reference-global.com/doi/abs/10.1515/HF.2002.021>>

**Siau, J. F. 1984.** *Transport Processes in Wood.* Springer Verlag. Berlin

**Solo-Gabriele, H.M.; Townsend, T.G.; Cai, Y. 2004** Environmental Impacts of CCA-Treated Wood Within Florida. Environmental Impacts of preservative - Treated Wood. February 8 – 11, 2004, Orlando, Florida, USA. pp 57 – 70. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] <<http://www.ccaresearch.org/ccaconference/pre/pdf/SoloGabriele.pdf>>

**Steel, R.G.D.; Torrie, J.H. 1993.** *Bioestadística. Principios y Procedimientos.* 2ª Edición. 1ª Edición en español. Ed. McGraw-Hill. México.

**Ung, Y.T.; Cooper, P.A. 1996.** Feasibility of drying CCA-treated red pine poles during fixation. *Forest Product Journal* 46 (6): 46-50

**Welty, J.; Wicks, C.; Wilson, R. 1996.** *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa.* Ed. Limusa, Noriega Editores, Mexico.

**West, D. C. 2004.** Health effects of preserved wood: Relation between CCA-treated wood and incidence of cancer in United States. Environmental Impacts of preservative - Treated Wood. February 8 – 11, 2004, Orlando, Florida, USA. pp 189 – 195. (On line) [Consulta 9 de Julio de 2010] <<http://www.ccaresearch.org/ccaconference/pre/pdf/West.pdf>>

**Wiemann, M. C. 2010.** Wood Handbook. Chapter 02. Characteristics and Availability of Commercially Important Woods. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: 2-1 - 2-45. Chapter 2. 46 p. (En línea) [Consulta 9 de Julio de 2010] <[http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter\\_02.pdf](http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgtr/fplgtr190/chapter_02.pdf)>

