

Modificaciones ultraestructurales de la madera de *Pinus pinaster* Ait. impregnada con preservantes cupro-cromo-arsenicales

MARÍA LUJÁN LUNA¹ & MARÍA AGUEDA CASTRO²

¹ Cát. Morfología Vegetal. Fac. Cs Nat. y Museo (UNLP). Paseo del Bosque s/n. 1900 La Plata. CIC-BA

² Dto Ciencias Biológicas. Lab. Anat. Veg. FCE y N (UBA). Pabellón II 4º piso. Ciudad Universitaria. 1428 Nuñez

LUNA, MARÍA LUJÁN & MARÍA AGUEDA CASTRO. 1998. Modificaciones ultraestructurales de la madera de *Pinus pinaster* Ait. impregnada con preservantes cupro -cromo-arsenicales. Rev. Fac. Agron., La Plata 103 (1):11-16.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la anatomía de la madera de *Pinus pinaster* Ait. impregnada con CCA, con el fin de evaluar las alteraciones ultraestructurales causadas por el método de impregnación empleado. Se describieron las modificaciones anatómicas respecto del material testigo y se realizó el análisis MEB-EDAX para constatar la presencia y distribución del preservante en la madera. El exceso de preservante se visualizó como depósitos amorfos, electrónicamente densos, recubriendo la superficie interna de la pared secundaria de traqueidas y fibrotraqueidas, sobre la membrana de la puntuación y en los ángulos entre las células. A través del análisis MEB-EDAX se halló la relación de concentraciones [Cr] > [Cu] > [As].

Palabras clave: *Pinus pinaster* - CCA - preservación - pared celular- ultraestructura.

LUNA, MARÍA LUJÁN & MARÍA AGUEDA CASTRO. 1998. Ultrastructural modifications in *Pinus pinaster* Ait. timber impregnated with copper-chrome-arsenical preservatives. Rev. Fac. Agron., La Plata 103 (1):11-16.

The purpose of this work was to study the wood anatomy of *Pinus pinaster* CCA-treated timber to evaluate the effects of the preservative method employed. The ultrastructural changes respect to the proof were described and the SEM-EDXA analysis was carried out to verify both, the preservative existence and its distribution in the wood. The preservative excess was observed as amorphous, electronically dense deposits, covering the inner surface of the tracheids and fiber-tracheids walls, over the pit membrane and in the corners among cells. The SEM-EDXA analysis showed the concentrations ratio [Cr] > [Cu] > [As].

Key words: *Pinus pinaster* - CCA - preservation - cell wall- ultrastructure.

INTRODUCCIÓN

La madera de *Pinus* L. es susceptible al ataque de microorganismos e insectos, "como el taladro del pino (*Hylotrupes bajulus*, Coleoptera) que afecta a construcciones nuevas de Capital Federal, Gran Buenos Aires y Municipi-

pio de la Costa" (Chiani, 1988).

Debido a su escasa durabilidad natural, esta madera debe ser tratada con preservantes antes de su uso en la construcción. La presencia de impregnantes en la madera aumenta significativamente su resistencia al deterioro (Hedley, 1984; Wright *et al.*, 1994).

Recibido: 14/05/97. Aceptado: 09/12/97.

Para la Argentina no se han registrado antecedentes de estudios sobre alteraciones estructurales de maderas impregnadas. La mayor información sobre penetrabilidad de impregnantes en especies de *Pinus* es la proporcionada por Tinto (1967).

Los efectos del tratamiento, tanto sobre características anatómicas como sobre las propiedades físicas y químicas de la madera, han sido abordados por distintos autores.

Avalos & Tardones (1988) señalaron que los preservantes más utilizados en los últimos años en Australia, Nueva Zelanda, Portugal, Estados Unidos y Chile son las sales hidrosolubles cupro-cromo-arsenicales (CCA) y cupro-cromo-bóricas (CCB), siendo el método de impregnación más empleado el sistema Bethell o de vacío-presión.

Conradie *et al.* (1985) analizaron en maderas de *Pinus patula* y *P. radiata*, la relación entre penetrabilidad de CCA y las características estructurales de las especies. Encontraron que la penetración de CCA era más difícil en la dirección tangencial y que la concentración de la sal disminuía desde la albura hacia el duramen. Por otro lado Pizzi (1990 a;b) y Cooper *et al.* (1994) estudiaron las interacciones que se producen entre los aniones de las sales hidrosolubles y los componentes de la pared celular, cuando el preservante se fija a la madera.

Estudios sobre ultraestructura de maderas de *Pinus* sp. impregnadas con distintos preservantes fueron realizados por De Groot *et al.* (1986) y Singh *et al.* (1992). Estos autores observaron que los preservantes se distribuían principalmente sobre la superficie interna de la pared secundaria y sobre la membrana de la puntuación, tanto en traqueidas como en fibrotraqueidas. Parameswaran *et al.* (1985) detectaron, a través del análisis MEB-EDAX, la distribución uniforme de pentaclorofenol en las paredes de las traqueidas de *Pseudotsuga mensiezii*. Salamah Selemat *et al.* (1991) determinaron, para distintas especies de Angiospermas impregnadas con CCA, que la re-

lación de concentraciones de elementos de la sal era $[Cr] > [Cu] > [As]$.

El presente trabajo se realizó con el propósito de evaluar, desde el punto de vista anatómico, los efectos que el tratamiento de impregnación empleado provoca en el leño de *Pinus pinaster*. Se describen las modificaciones ultraestructurales respecto del material testigo y se constata la presencia y distribución del preservante en la madera a través de microscopía electrónica de barrido provisto de equipo para análisis de dispersión energética de rayos X (MEB-EDAX).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de *P. pinaster* analizadas provinieron de un ensayo de impregnación con preservantes cupro-cromo-arsenicales (CCA) utilizando el método Bethell (vacío-presión). Los parámetros aplicados en el ensayo fueron: vacíos inicial y final de 760 mmHg durante 15' y presión de 3 Kg/cm² por espacio de 10'. Las probetas seleccionadas, provenientes de las zonas más externas de las trozas, presentaban grado de penetración total y valores de retención de 7.5 kg/m³ (5.8 kg/m³ - 9.6 kg/m³).

Para este estudio se extrajeron muestras a partir de probetas de 2 x 2 x 10 cm, con el eje mayor orientado en sentido axial. A los efectos de asegurar el flujo vertical del preservante fueron selladas con barniz epoxi las cuatro caras longitudinales, dejando libres las transversales. Se utilizó, de igual modo, material testigo sin impregnar

El estudio de los caracteres anatómicos se realizó a través de observaciones con microscopía óptica (MO) y electrónica de transmisión (MET).

La presencia y distribución de la sal en la madera se determinó a través de observaciones con MEB-EDAX.

Las muestras destinadas al estudio ultraestructural al MET fueron fijadas con gluta-

aldehído 3% en buffer fosfato PH 7,4 (0,1 M), a temperatura ambiente durante 2-4 horas. El material fue postfijado en O_4Os 1,5% en buffer, por espacio de 2 horas a temperatura ambiente. Por último se deshidrató en serie

ascendente de acetona y fue embebido en resina Spurr. Los cortes se realizaron con un ultramicrotomo SORVAL MT 2 B equipado con cuchilla de diamante. Los mismos fueron contrastados con MnO_4K -Reynolds y examinados

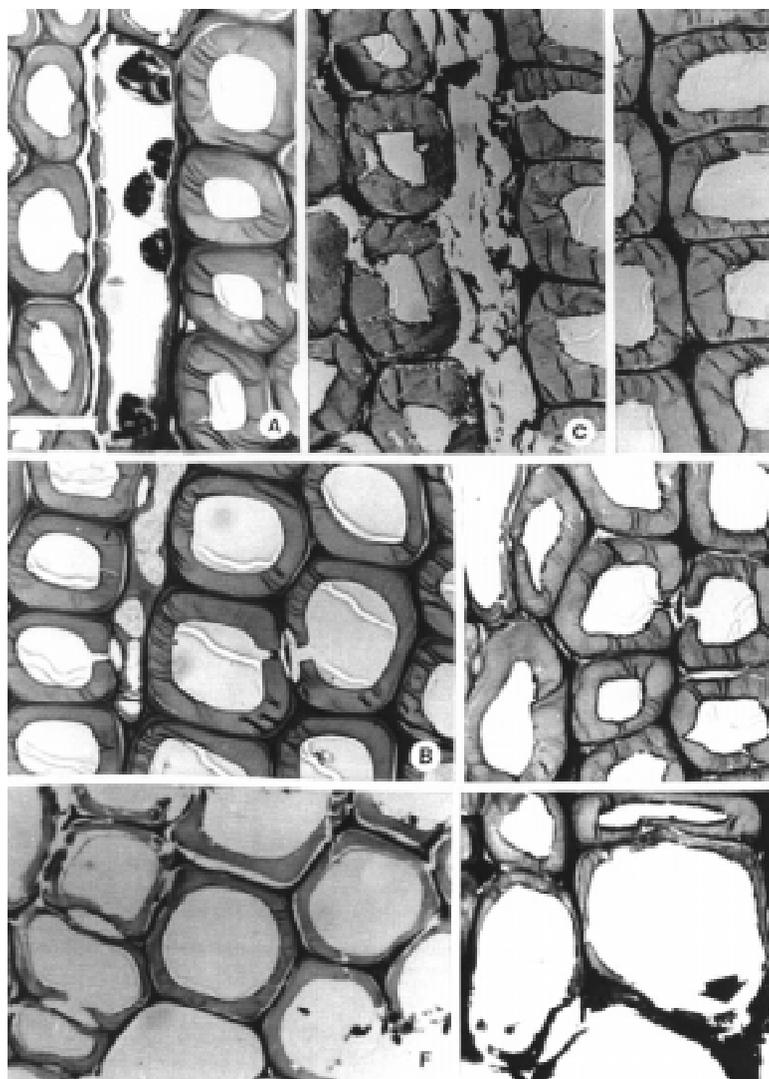


Figura 1. Fotomicrografías con MO: A-E, fibrotraqueidas: A-B, testigo sin impregnar; C-E, madera impregnada con CCA: C, parénquima radial destruido; D-E, depósitos oscuros (flechas); F-G, traqueidas: F, testigo sin impregnar; G, madera impregnada con CCA: paredes rotas y deshidratadas. Esc. A-G= 25 μ .

Light microscopy micrographs: A-E, fibre-tracheids: A-B, non-preserved timber; C-E, CCA-treated timber: C, disintegrated radial parenchyma; D-E, dark deposits (arrows); F-G, tracheids: F, non-preserved timber; G, CCA-treated timber: broken and dehydrated walls. Scale bar A-G= 25 μ .

en un microscopio Philips 300. Se obtuvieron así mismo cortes gruesos de 1 μ de espesor, los cuales fueron coloreados con fucsina-azul de toluidina y observados en un microscopio

Nikon modelo AFX II.

Con respecto al análisis MEB-EDAX, los especímenes fueron montados sin tratamiento previo con el fin de evitar el lixiviado de la

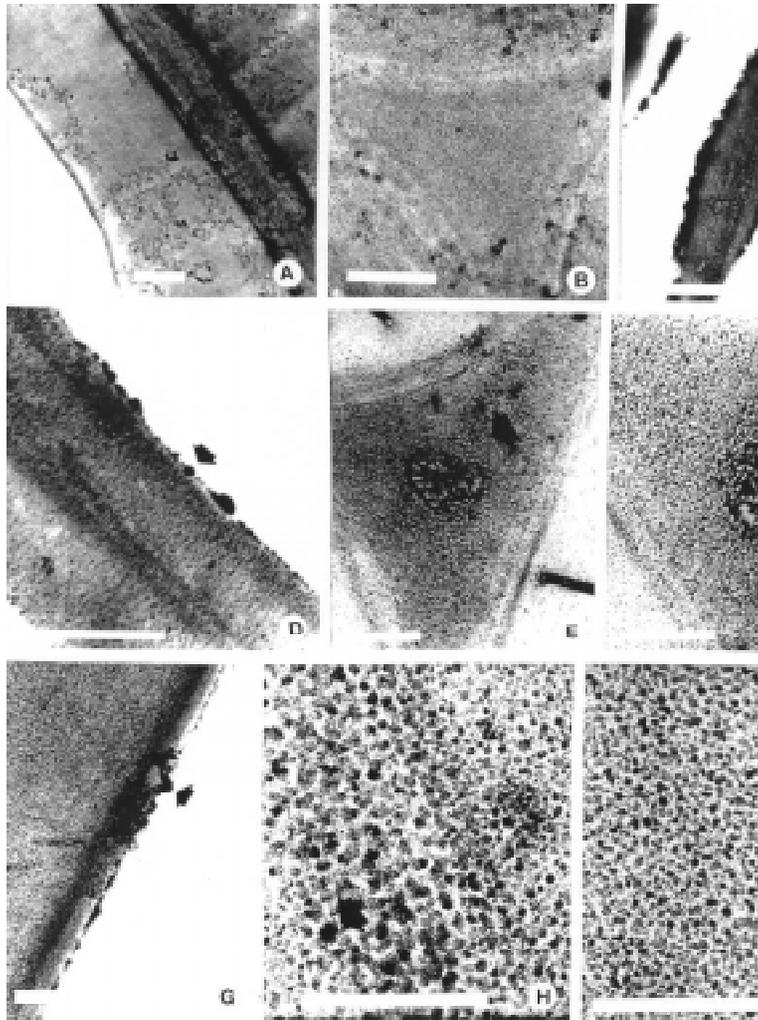


Figura 2. Fotomicrografías con MET: A-B, fibrotraqueidas, testigo sin impregnar: A, pared secundaria y laminilla media; B, ángulo entre células; C-I, madera impregnada con CCA; C-F, traqueidas: C, torus con depósitos electrónicamente densos (flecha); D, pared secundaria con depósitos (flecha); E-F, depósitos electrónicamente densos en ángulo entre células; G-I, fibrotraqueidas: G, depósitos en pared secundaria (flecha); H-I, detalle pared, depósitos electrónicamente densos (flecha). Esc. A-F= 1 μ ; G-I= 0.5 μ .

TEM micrographs: A-B, fibre-tracheids, non-preserved timber: A, secondary wall and middle lamella; B, angle among cells; C-I, CCA-treated timber; C-F, tracheids: C, torus with electronically-dense deposits (arrow); D, deposits in secondary wall; E-F, electronically-dense deposits in the angle among cells; G-I, fibre-tracheids: G, deposits in secondary wall, general aspect; H-I, wall detail: electronically-dense deposits (arrow). Scale bar A-F= 1 μ ; G-I= 0.5 μ .

sal. El material fue metalizado con oro-paladio y examinado en un microscopio Philips modelo 515 EDAX 9100.

OBSERVACIONES Y DISCUSIÓN

El estudio estructural y ultraestructural de las muestras tratadas permitió observar, respecto del testigo, las modificaciones del leño causadas por el vacío y la presión aplicados durante el ensayo de impregnación, como así también la distribución del preservante en la madera.

En corte transversal (CT) el testigo muestra la sección regular de los elementos y la textura uniforme de las paredes (Fig. 1: A, B, F). En muestras tratadas se observa la clara contracción del tejido. Las traqueidas y fibrotraqueidas presentan contorno cuadrangular a subrectangular respectivamente y un deterioro parcial de la pared con roturas aisladas (Fig. 1: C-E, G). Se observan además depósitos oscuros recubriendo la superficie interna de la pared (Fig. 1: D).

Las células del parénquima radial, con paredes secundarias delgadas y contenidos celulares (resinas) claramente visibles en el material testigo (Fig. 1: A), se desintegran totalmente en muestras impregnadas (Fig. 1: C).

Observado con MET el material testigo presenta una clara zonación de las paredes y una textura regular, mientras que los pectatos de la laminilla media se ven homogéneos (Fig. 2: A-B). En el material preservado se detecta la presencia de CCA como depósitos oscuros amorfos, electrónicamente densos, distribuidos principalmente sobre la superficie interna de la pared secundaria y entre las microfibrillas (Fig. 2: D, G, H-I).

Así mismo, en el ángulo entre varias células, la laminilla media muestra gran cantidad de sal (Fig. 2: E-F). Es notable la concentración de éstos depósitos especialmente sobre el torus y tapizando la cámara de la puntuación (Fig. 2: C). Observaciones semejantes

han sido mencionadas por Singh *et al.* (1992) en maderas de *P. radiata* impregnadas con CCA.

La presencia de excesos del preservante como depósitos amorfos, electrónicamente densos, distribuidos principalmente sobre la superficie interna de la pared secundaria, indicaría una mayor retención de sales en esta zona. Las descripciones realizadas por De Groot *et al.* (1986) para maderas de *Pinus* sp. impregnadas con pentaclorofenol mencionan que el incremento de los valores de retención se traduce en un aumento proporcional del preservante en la capa S_3 .

El análisis MEB-EDAX permitió corroborar la presencia de cromo (Cr), cobre (Cu) y arsénico (As) en maderas tratadas con CCA (Fig. 3). Desde el punto de vista cualitativo se observa una distribución uniforme de la sal a través del tejido. La relación de concentraciones hallada fue $[Cr] > [Cu] > [As]$. Esta relación se mantiene constante tanto en el leño temprano como en el tardío y coincide con la detectada por Selamat *et al.* (1993).



Figura 3. Análisis MEB-EDAX donde se observa el espectro de energía característico de los elementos Cr, Cu y As.

SEM-EDXA analysis showing the characteristic energy spectrum of Cr, Cu and As elements.

CONCLUSIONES

Si bien a través del análisis MEB-EDAX se detectó la presencia y proporciones relativas de los elementos constitutivos de la sal, el estudio anatómico permitió identificar y visualizar su distribución en la madera. El exceso de la misma se observó en forma de depósitos oscuros, amorfos, electrónicamente densos, ubicados principalmente sobre la superficie interna de la pared celular, membrana de la puntuación y ángulos entre las células. Por otro lado, las alteraciones estructurales descritas para el leño preservado podrían afectar el comportamiento futuro de la madera. En tal sentido sería interesante completar este estudio con ensayos físico-mecánicos y de durabilidad en maderas impregnadas.

AGRADECIMIENTOS

A los Ingenieros Forestales Ismael Andía, Marcelo Otaño y Gabriel Keil por la provisión del material y al Dr W.F. Kirchbaum por su valiosa colaboración en las observaciones al TEM. A la Dra. Elena Ancibor por sus valiosas sugerencias y el aporte de recursos para la elaboración de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Avalos, R. M. & S. Tardones.** 1988. La industria de la impregnación en Chile. Ciencia e Investigación Forestal. INFOR Chile.
- Conradie, W. E., A. Pizzi & A. Jansen.** 1985. The penetration characteristics of CCA preservatives in wood. Part 1: radial/tangential, process and species effects. Proceedings Symposium on forest products research international-achievements and the future, Pretoria, South Africa, Volume 1 Paper N° 4-10, 16 pp.
- Cooper, P. A. & R. N. Roy.** 1994. Interaction of wood-protecting anions with the wood cell wall. Wood Fiber Science 26 (3): 323-332.
- Chiani, R. G.** 1988. Protección biológica de la madera. Vetas Año VIII n° 73: 52-54.
- De Groot, R.C. & T. A. Kuster.** 1986. SEM X-ray microanalysis of tracheid cell walls in southern yellow pine sapwood treated with water-dispersible pentachlorophenol. Wood Fiber and Science (1986) 18 (1): 58-67.
- Hedley, M. E.** 1984. Treatability and durability of radiata pine heartwood. Reprint New Zealand Forest Service n°1564, 14pp.
- Parameswaran, N., W. W. Wilcox & W. A. Côte.** 1985. Transmission electron microscopy and X-ray microanalysis of pentachlorophenol in treated Douglas fir. Holzforschung 39 (5): 259-266.
- Pizzi, A.** 1990 a. Chromium interactions in CCA/CBB wood preservatives. Part I: Interactions with wood carbohydrates. Holzforschung 44 (5): 373-380.
- Pizzi, A.** 1990 b. Chromium interactions in CCA/CBB wood preservatives. Part II: Interactions with lignin. Holzforschung 44 (6): 419-424.
- Selamat, S. & Z. Said.** 1991. Copper-chrome-arsenic distribution in selected Malaysian timbers after full cell process. Journal of Tropical Forest Science 4 (1): 1-6.
- Singh, A. P., M. E. Hedley, D. R. Page, D. R. Han & K. Atisongkroh.** 1992. Microbial degradation of CCA-treated cooling tower timbers. IAWA Bulletin 13 (2): 215-231.
- Tinto, J. C.** 1967. Penetrabilidad de maderas de especies cultivadas. Notas Técnicas Forestales n° 25. Ad Nac Bosques, Buenos Aires.
- Wright, J. A. & W. E. Ladrach.** 1995. Ten-year field performance of CCA-treated pine, cypress and eucalypt poles and fenceposts in Colombia. Forest Products Journal 44 (4): 69-71.