

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**ESTUDIO SOBRE LAS POSIBILIDADES
DEL NAFTENATO DE COBRE
COMO PRESERVATIVO PARA MADERAS**

T E S I S

QUE PRESENTA EL ALUMNO
FRANCISCO PARADA LARRAÑAGA
PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE QUIMICO

MEXICO, D. F.
M C M X L V I I I

006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis adorados padres
Sr. Rafael Parada Gay
y Sra. Guadalupe Larrañaga
de Parada,
con mi inmensa gratitud*

*A mi querida hermana
Srita. Martha Parada
Larrañaga*

*A mi abuelita
la Sra. Beatriz Gay
Vda. de Parada.
con todo respeto y cariño*

*A la Srita. Martha González
Pérez, con todo mi cariño*

*Al Sr. Ingeniero Químico
Dn. Pedro J. Caballero, a
quien deseo hacer patente mi
agradecimiento, pues con sus
sabios consejos y desintere-
sada ayuda, hizo posible la
realización de este trabajo.*

*A mis maestros
con todo respeto y en
agradecimiento
a sus enseñanzas.*

SUMARIO

- I. Agentes destructores de la madera.
 - II. Preservativos de madera.
 - III. Química del Naftenato de Cobre
 - IV. Estudio sobre la toxicidad, permanencia y corrosividad del Naftenato de Cobre.
 - V. Métodos de aplicación.
- Conclusiones.

CAPITULO I

AGENTES DESTRUCTORES DE LA MADERA

La madera de construcción, en sus diversas formas de aplicación, está sujeta a varios tipos de deteriorización, entre los que se pueden citar:

- A) HONGOS QUE ATACAN A LA MADERA
- B) INSECTOS QUE ATACAN A LA MADERA
- C) CRUSTACEOS Y MOLUSCOS MARINOS TALADRADORES DE MADERA

A) HONGOS LIGNIVOROS.—La madera es frecuentemente invadida por cierta clase de plantas inferiores, comúnmente conocidas como hongos lignívoros.

Los hongos, se diferencian claramente de las plantas superiores, en la forma y método de nutrición, así como por el medio en que se desarrollan y por su naturaleza parásita o suprófita. Se diferencian también, en que los hongos no pueden sintetizar su propio alimento, sino que deben tener materia orgánica adecuada, para la elaboración de las sustancias propias para su nutrición. Dichas sustancias las encuentran almacenadas en las cavidades celulares de la madera en la cual se desarrollan.

Hay muchos hongos que habitan en la madera y se distinguen unos de otros por los efectos que producen, y así tenemos que hay: I) Hongos propiamente lignívoros y, II) Hongos cromógenos.

I) El primer grupo es el más importante y abarca aquellos hongos que son capaces de desintegrar las paredes celulares y por eso cambiar las propiedades físicas y químicas de la madera. Esta desorganización del

material, da por resultado el estado conocido como putrefacción. El hongo cromógeno, usualmente se alimenta de los compuestos orgánicos, fácilmente digeribles, almacenados en la madera y con frecuencia no tiene ningún efecto apreciable en las propiedades físicas o químicas de ella.

Siendo el primer grupo el causante del estado conocido como putrefacción, se enumeran a continuación las causas y características de tal estado:

PUTREFACCION.—Prácticamente toda la madera está expuesta a ser atacada por el hongo destructor de madera o agente de putrefacción. La infección puede tener lugar mientras la madera está en forma de leños o trozos, almacenada para su transportación, después de que ha sido talada, cuando ha sido convertida en tablas, durmientes u otras formas de aplicación, o durante el tiempo en que está en servicio como madera elaborada.

La putrefacción era antes conocida como un proceso espontáneo, como una combustión lenta, que Liebig denominó KREMACAUSIS. Ahora se sabe que dicha putrefacción es debida a la acción de los hongos lignívoros. La infección causada por estos hongos en la madera, es en forma de estructuras filamentosas conocidas individualmente como hifa y colectivamente con el nombre de *micelio*. En condiciones favorables, estos efectos pueden desarrollarse en la superficie de la madera, presentándose en forma de hilos o masas adheridas a ella, de color blanco o ligeramente café, visibles a simple vista.

En la primera etapa de la infección los hongos se extienden en todas direcciones, taladrando poco a poco la madera, la que no sufre más que una pequeña decoloración incipiente en el lugar atacado; sin embargo, esta decoloración sólo se nota en la madera fresca o verde, ya que en las demás se confunde fácilmente con la decoloración química.

A medida que el ataque avanza, es más notable dicha decoloración y comienza la destrucción celular de la madera. Se notan cambios en color, en la estructura y en sus propiedades de resistencia. Lo anteriormente citado, es conocido como la segunda etapa de la putrefacción de la madera.

En la tercera etapa, la madera se vuelve fofa, suave o esponjosa, cacariza o fácilmente desmenuzable, características que dependen de la naturaleza del hongo y de la magnitud de la infección.

Además del color característico causado por la putrefacción, puede presentar la madera el aspecto de líneas coloridas, predominando el negro y el café oscuro. El origen de estas listas coloridas es debido al ataque del hongo, pero su presencia no basta para diagnosticar exactamente.

El alimento propiamente dicho de estos hongos es la sustancia real

de la madera (celulosa y lignina), que existen en la célula, pero los azúcares, féculas y otros compuestos almacenados en dichas células, pueden ser también usados como alimento. Estas sustancias no son directamente asimilables, pero por medio de secreciones exteriores, denominadas enzimas, pueden ser desdoblados estos compuestos y las sustancias resultantes pueden ser aprovechadas.

Una vez que la putrefacción ha empezado en una región dada de la madera, el avance de aquélla depende de las condiciones favorables que encuentren o no, para su desarrollo. Dichas condiciones son las siguientes: *a*) suficientes humedad; *b*) temperatura favorable, y *c*) aire necesario.

La falta de uno de estos factores o condiciones, cualquiera que sea, impide o entorpece el desarrollo de la infección y es así que si de humedad sólo se tiene un 25% o un 30%, el desarrollo será lento; en cambio si sólo se tiene un 20%, el desarrollo será nulo. A veces estando la infección ya desarrollada en la madera, puede sobrevenir una modificación a las condiciones anteriormente citadas y el progreso de dicha infección pasará del estado activo al estado pasivo o latente, en el que pueden durar períodos largos, a veces hasta años, hasta que las condiciones necesarias para el avance de la infección sean nuevamente restablecidas. La duración del estado latente a que pasa la infección por la falta de una o más de las condiciones necesarias, depende de la clase de hongo, del avance de la infección y de la naturaleza de la madera.

a) Las condiciones generales de humedad para un buen desarrollo de la infección, son entre un 25% y un 35%.

La putrefacción erróneamente conocida con el nombre de putrefacción seca, crece en unas condiciones aparentemente desfavorables en contenido de humedad; pero realmente esta putrefacción no se desarrolla como vulgarmente se cree, en maderas secas, ya que, como las demás, necesita de la humedad para su desarrollo, pero se diferencia en que posee la cualidad de poder transportar el agua al punto de ataque, creándose las condiciones necesarias para su desarrollo. La conducción del agua efectuada por los hongos de esta putrefacción, es hecha a través de una serie de poros pequeños parecidos a las raíces.

Este hongo se desarrolla en los almacenes de madera, en las fábricas de papel, de tela y latas y como se supone que en dichos lugares la madera ya está seca, es por eso que vulgarmente se le denomina putrefacción seca.

Una vez que el hongo ha iniciado su desarrollo en la madera húmeda, es capaz de extenderse pudriendo la madera, que de no ser por este ataque, estaría seca.

b) La temperatura influye en el desarrollo del hongo de madera

notable. El desarrollo del hongo es mayor durante el período de las estaciones cálidas, siendo más rápido en la época de los últimos días de primavera y primeros de verano.

La temperatura óptima general obtenida como un promedio de diferentes experiencias efectuadas con diversos hongos y maderas, es de 24° a 32°C.; el mínimo obtenido, en igualdad de circunstancias, es de 20°C. Algunas especies crecen a su máximo cerca de los límites superiores; otras, sin embargo, en los límites inferiores, pero como regla general se puede decir: "A MENOR TEMPERATURA EL DESARROLLO SE DISMINUYE HASTA PASAR DEL ESTADO ACTIVO AL ESTADO LATENTE, SIN QUE POR ESTO EL HONGO MUERA". El caso contrario sucede con el aumento de temperatura que aviva el desarrollo de la infección, pero que, después de pasar del límite máximo, la retarda y la mata.

Es de gran ayuda conocer las temperaturas del desarrollo de las diferentes especies, pues elevándolas a temperaturas mayores que el máximo que soportan se logra la esterilización de la madera; sin embargo, cuando estas temperaturas son desconocidas se puede tener absoluta seguridad de que la madera, al ser expuesta a la acción de la estufa secadora o a los tratamientos por vapor, quedará totalmente esterilizada, ya que ninguno de los hongos destructores sobreviven a las temperaturas alcanzadas por los métodos citados.

c) El aire, como la humedad y como la temperatura, es una de las condiciones indispensables para el desarrollo de la infección. La capacidad de contener agua y aire está condicionada por la densidad de la madera.

Las cubiertas de metal y de cemento que les ponen a las maderas, ayudan a la putrefacción, pues impiden la sequedad de la misma.

La demanda de aire es muy moderada. Aun en el interior de los árboles y de la madera almacenada, existe en las células la cantidad de aire necesario para el desarrollo de la putrefacción, debe ser de más de 20%. El abastecimiento de aire en la tierra es menor a mayor profundidad.

II) Basadas en sus reacciones químicas sobre la madera y en los efectos de color resultantes, puede haber dos clases de putrefacción, a saber: la denominada putrefacción blanca y la putrefacción café. La primera tiende a remover la *lignina* de la celulosa dejando un residuo blanquizco de celulosa más o menos alterada, al cual debe su nombre. La segunda de éstas ataca a la celulosa dejando un residuo café, fácilmente putreficable de *lignina*, también más o menos alterada.

Muy pocos de estos hongos atacan cualquier clase de madera sin

distinción, esto se explica por las variaciones de las diferentes maderas y por la acción diferente de los enzimas secretados por dichos hongos, algunos atacan cierta clase de bosques y otros sólo determinados árboles.

Así como los hongos destructores de madera, éstos también necesitan para su desarrollo las condiciones favorables de humedad, aire y temperatura.

Efectos de estas infecciones en las propiedades de la madera.—Al irse desarrollando el hongo destructor de la madera, ésta tiende a modificar sus propiedades físicas y químicas. La intensidad de estos cambios dependen, primordialmente, de la extensión de la putrefacción y de la naturaleza del hongo.

El color normal de la madera es modificado y en ciertos casos de putrefacción hay producción de olores peculiares. La fuerza y densidad de la madera pueden ser reducidos drásticamente. Otras propiedades, tales como la conductibilidad del calor y de la electricidad, son afectadas.

En las etapas más avanzadas todos los hongos causan una reducción seria en la fuerza y densidad; sin embargo, en las primeras etapas aparece una notable diferencia en el grado de debilidad producida principalmente por la putrefacción blanca y la putrefacción café.

El *Fomes pini* (la putrefacción más común en las maderas suaves) causa una pequeña o casi nula debilidad en la madera incipiente; mientras que la putrefacción café, tales como *Polyporus schweinitzii*, *Fomes pinicola* y *Fomes laricis* tienen un efecto decididamente debilitador en el primer período de su desarrollo.

Una reducción pronunciada en la resistencia a la flexión, también acompaña a las primeras etapas de la invasión del *Trametes serialis*, que es una putrefacción café que ataca a las maderas de construcción, suave, aunque la madera no cambia mucho en color, densidad y apariencia general.

Efectos similares fueron notados por lo que se refiere a fuerza de compresión, aunque la reducción de ésta no es notoria en las primeras etapas. Otro de los caracteres de la putrefacción incipiente, es un pronunciado lustre de la madera y el material invadido tiende a romperse, bajo el impacto de un golpe.

El rendimiento de acetato de calcio, de alcohol de madera y de otros productos obtenidos por destilación, es menor en la madera atacada.

B) INSECTOS.—El daño causado por esta clase de animales, se presenta en árboles aún no talados, madera recientemente cortada, madera almacenada y otros productos o formas de madera.

En la mayor parte de las veces, el daño causado en la madera por

estos insectos, es cuando se encuentran en estado de larva, la cual mina a través de la madera, buscando alimento y refugio. En algunos casos, sin embargo, la forma adulta desarrolla un importante papel en la destrucción de la madera, tal es el caso de los termites subterráneos, cuyos trabajadores adultos son los destructores *individuales*. Otro ejemplo es el escarabajo, que a menudo penetra en la madera distancias considerables, con objeto de dejar sus huevos y alimento para sus hijos.

Los agujeros o taladros producidos por los insectos, no sólo afectan la apariencia de la madera, sino que también rompen la continuidad de sus fibras, reduciendo así la consistencia estructural de la misma.

Para el propósito de esta discusión, los insectos pueden clasificarse en dos clases:

- I) Aquellos que limitan sus actividades a ciertas clases de maderas antes que éstas sean puestas en uso.
- II) Aquellos que atacan sólo la madera en servicio.

Sin embargo, algunos insectos del primer grupo atacan a la madera no descortezada de las construcciones rústicas, vigas no descortezadas usadas en las minas, etc. De la misma manera algunos del segundo grupo pueden atacar a la madera recientemente cortada y aún no tratada.

El grupo de insectos que ataca a las maderas en servicio es el que mayor importancia tiene en la industria de la conservación de la madera, ya que gran parte de esta pérdida puede ser evitada por medio de un tratamiento adecuado.

Los defectos causados por insectos en la madera, antes de ser usada, pueden clasificarse como: agujeros de alfiler y galerías, distinguiéndose uno de otro principalmente por su tamaño. El primero de ellos es pequeño, redondo, hace agujeros que varían de 1/100 a 1/4 de pulgada de diámetro. El segundo es ovalado, hace agujeros circulares o irregulares de 3/8 a 1 pulgada de diámetro. En estos últimos los agujeros están llenos de polvo de madera, que no se cae aunque el pedazo infectado sea golpeado.

Los agujeros de alfiler son hechos en el corazón de la madera y en la albura de varias maderas duras y blandas, por los escarabajos ambrosia y gusanos, los cuales atacan tanto a los árboles no talados como a los ya talados, madera no tratada, madera construída, etc.

TERMITES.—Los *termites* atacan a la madera de construcción cuando se halla en forma de postes, pilotes, vigas, pilas torres, etc., pero su actividad principal es sobre varios tipos de madera ya construída.

Los *termites* son comunmente conocidos como "hormigas blancas", aunque estos insectos ni son hormigas, ni son blancos. Están más estre-

chamente ligados a las cucarachas.

Son insectos que viven en sociedad y forman colonias en las cuales existen 3 clases: reproductores, soldados y trabajadores.

Los termites invaden la madera con el doble propósito de obtener refugio y para asegurarse el alimento necesario para su desarrollo y mantenimiento de la colonia. Como su alimento dependen principalmente de la celulosa, la cual, junto con la lignina, forma la sustancia real de la madera. Sin embargo, como visto que ese material no es utilizable en esa forma, sino que los pedazos de madera son realmente digeridos por los miles de protozoarios que hay en los intestinos de los termites. Estos pequeños animales unicelulares, se cree que transforman la celulosa en azúcares, y la hacen utilizable para los termites. Además, es probable que las bacterias y los hongos que se encuentran en los espacios interiores de la madera, ayuden a la transformación de la celulosa. Estos hongos se cree sean los que suministren las proteínas necesarias para los termites.

Los termites son habitantes principalmente de regiones boscosas. La mayor parte de sus alimentos los obtienen de árboles y ramas caídas.

TERMITES SUBTERRANEOS.—Los insectos incluidos en este grupo son por naturaleza habitantes de la inmundicia, atacan a la madera desde el suelo y necesitan un constante suministro de humedad para su existencia. Invaden rápidamente tanto la madera seca y sana como la podrida. Cuando trabajan sobre alguna estructura alejada del suelo u otra fuente de humedad, estos insectos forman en la madera una especie de tubos o canales que estarán en contacto con el suelo y por medio de ellos llevan la cantidad de humedad necesaria.

La presencia de estos termites puede no descubrirse sino hasta cuando el ataque está en completo desarrollo y alguna de las piezas sea gravemente dañada. Sin embargo, ciertos indicios tales como agujeros en la madera o en el suelo cercano a la madera, pueden indicar la presencia de estos animales.

Los termites subterráneos hacen galerías características en la madera, que sirven para distinguirlos de los termites de madera seca y los termites de madera húmeda. Dichas características son: su forma ovalada, manchas descoloridas sobre la superficie de la madera, hechas por la secreción de excrementos. Estos termites son los que más daño causan y están representados por ocho o más especies del género *Reticulitermes* y por la *Heterotermes Aureus*.

TERMITES DE MADERA SECA.—Se diferencian de los termites subterráneos en que sólo habitan en la madera y nunca en el suelo; también en que necesitan muy poca humedad para su existencia. Entran

a la madera volando. Cada par de alados busca un agujero, grieta o hendidura en la madera y empieza a horadar, tapando rápidamente, con partículas de madera masticada, el agujero por donde entró. Al excavar sus galerías, estos termites van abriendo temporalmente pequeños orificios, por los cuales arrojan bolitas de excremento. La acumulación de dichas bolitas en la base de las estructuras en las cuales se encuentran, aportan una indicación definitiva de la presencia de estos insectos. Estos insectos pertenecen al género *Kalotermes* y el daño que causan al maderamen de los edificios es más o menos esporádico y puede ocurrir en diferentes lados, tales como vigas, forros exteriores, maderaje de puertas y ventanas, suelos, etc. El ataque puede extenderse a los muebles u otros objetos especiales contenidos dentro de la zona afectada. Las cavidades que hacen son largas e irregulares.

TERMITES DE MADERA HUMEDA.—Al igual que los anteriores, estos insectos entran en la madera por el aire y no tienen contacto con el suelo. Estos insectos necesitan de una gran cantidad de humedad para su existencia y desarrollo y es por esto que atacan a la madera podrida; sin embargo, ellos pueden extender sus actividades a las partes sanas de la madera de construcción y ocasionalmente atacan a la madera relativamente seca, cuando la provisión de madera podrida es escasa.

Los únicos insectos de este grupo que tienen una importancia económica pertenecen al género *Zootermopsis*.

Ocasionan serios daños en los tanques de madera destinados al almacenamiento de agua, y a la madera que está en contacto con el suelo húmedo.

Algunas maderas se consideran que son inmunes al ataque de los termites, tales como ciertos pinos resinosos, pues segregan extractos o sustancias tóxicas.

Una inmunidad casi absoluta puede lograrse, por medio de una impregnación adecuada, con preservativos apropiados. Esta inmunidad es lograda hasta en las más susceptibles especies de maderas.

POLILLAS.—Hay algunos insectos que producen en la madera el defecto llamado apollillamiento. La larva de estos insectos taladra a través de la madera, para alimentarse y guarecerse, dejando las partes no digeridas del material en forma de polvo fino. Dicho polvo se cae de la zona infectada por sacudidas o por golpes.

Entre estos insectos que infectan a la madera bajo muy variables condiciones, hay especies que atacan la madera dura así como la blanda, el corazón, como a la albura, a madera recién talada, madera apilada, así como madera tratada.

El más importante de estos insectos desde el punto de vista de fuer-

za y amplitud del mal es el *Lyctus Beetles*. Estos insectos atacan sólo aquellas maderas duras, en las cuales los poros son de suficiente diámetro para recibir sus huevos. El roble, el fresno, el nogal americano, son especialmente expuestos a la deteriorización; sin embargo, otras maderas, incluyendo el maple, nogal, cerezo, olmo, álamo, son también inafectables. La facilidad de la madera al ataque está determinada por el contenido de almidón, ya que el almidón es la sustancia principal de la larva LYCTUS. El daño está limitado a la albura de las especies susceptibles, pero puede tener una marcada variación de la extensión de donde comenzó la infección, dependiendo del grado de sequedad de la madera.

Cuando el secado es retrasado o la madera recién talada es sumergida en agua, las células del parénquima en la albura continúan sus funciones y el contenido de almidón es enteramente transformado en otras sustancias y en este caso la madera quedará inmune a la infección del LYCTUS. Por otro lado, cuando la madera es sazonada o secada rápidamente a grandes temperaturas, las células del parénquima mueren antes de que la provisión de almidón haya sido consumida y consecuentemente están en condiciones óptimas para el ataque.

El maderaje y andamiaje de los edificios, implementos y otros productos hechos de la albura de las especies susceptibles, pueden sufrir un serio mal y si éste dura un período más o menos largo, el deterioro es tal, que prácticamente la deja fuera de uso.

La larva se desarrolla desde la depositación de los huevos hasta la LYCTUS BEETLES en los poros, taladra el interior de la albura y deja sus galerías irregulares llenas de residuos de madera no digerida y pulverizada.

Los agujeros dejados por estos insectos en la madera son entre 1/16 a 1/2 pulgada de diámetro. La infección, bajo condiciones favorables, emerge al final de la primavera, pero cuando es en almacenes, habitaciones u otros lugares que se conservan calientes y secos, la infección comienza mucho antes.

La aparición de agujeros en la superficie de la madera y el amontonamiento de residuos pulverizados al pie de la madera atacada, es una indicación segura de apollamiento.

Después de la fecundación, la hembra ataca otras maderas, a las cuales llega volando, pero generalmente, si la provisión de almidón es suficiente, reinfecta la misma pieza de madera.

HORMIGAS CARPINTERAS.—Grandes o pequeñas, negras o café, las hormigas carpinteras se pueden encontrar en tocones y en leños viejos en los bosques, así como en los árboles que presentan grietas o

aberturas; sin embargo, pueden extender sus actividades a la madera en servicio, cuando la putrefacción o decadencia ha empezado a ablandar el material.

Estas hormigas pueden tener acceso a las maderas construídas, por medio de excavaciones cercanas a la base, directamente por el suelo o al ser introducidas accidentalmente en un pedazo de leño, etc.

Atacan principalmente a las maderas suaves, en busca de alimento. Durante el primer año de infección el daño causado por estos insectos es relativamente pequeño, pero a medida que pasa el tiempo y bajo condiciones favorables, el ataque puede llegar a ser de 2 a 4 pies sobre el nivel del suelo.

Sus galerías se diferencian de las de los termitas, en que son limpias y libres, sin trozos de excrementos ni de madera pulverizada.

C). *PERFORADORES MARINOS*.—Estos animales causan un gran daño en las partes sumergidas de los pilotes marinos, en los muelles o embarcaderos y en general en estructuras de madera que se encuentren sumergidas en el agua.

El número de estos animales es mayor en las aguas saladas que en las dulces, y es tan grande su destrucción que, a menudo, en menos de un año pueden dejar fuera de servicio grandes estructuras marinas.

Hay dos grupos de perforadores marinos, cada uno diferente en su estructura y manera de atacar:

- I) Moluscos perforadores.
- II) Crustáceos perforadores.

I) En las aguas costeras hay entre estos moluscos perforadores tres clases importantes: *Teredo*, *Bunkia* y *Mariesia*. Las dos primeras comprenden algunas especies que son muy parecidas, en su estructura exterior y manera de atacar la madera, a los gusanos, de ahí que reciben el nombre de "gusanos de barcos". Los del género *Mariesia*, por otra parte, tienen semejanza con las ostras.

GUSANOS DE BARCOS.—Se reproducen por huevos, los cuales germinan dentro de la hembra. De cada huevo nace una larva, la cual nada libremente a través de la pieza de madera sumergida. A los 30 días más o menos, a partir de su nacimiento, la larva está en aptitud de comenzar el ataque. La primera etapa del ataque consiste en que la larva encuentre una hendidura por la cual penetre en la madera y comienza a taladrarla. Estas larvas tienen una especie de casco, el cual puede encerrar al animal en caso de ataque. La segunda etapa comienza cuando la larva ya ha logrado introducirse en la madera, cuando esto sucede, la

larva crece rápidamente de tamaño y desarrolla la forma de gusano; después de aumentar de tamaño comienza a agrandar su madriguera con objeto de tener mayor facilidad de movimientos. La excavación de sus galerías es hecha por medio del casco bivalvar que se encuentra en la cabeza. Estas valvas tienen hileras de dientes parecidos a una escofina.

El agua necesaria para su respiración y alimentación es llevada por medio de un tubo conocido como tubo "incurrente". Es expelida al exterior llevando las partículas de deshecho y alimentos no usados por medio del tubo "excurrente".

Estos "gusanos" son los más destructivos. Su poder destructor varía dependiendo de la clase de animal, intensidad de la infección, abundancia de comida, salinidad y temperatura del agua.

Bajo condiciones favorables los "gusanos de barco" alcanzan frecuentemente una longitud de 1 a 4 pies y más de una pulgada de diámetro. Cuando el número de atacantes es muy grande, en una pieza de madera, aquéllos sólo alcanzan algunas pulgadas de largo y entre $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro.

La característica principal de este ataque es la pérdida de la fuerza estructural y resistencia de la madera.

MARTESIA.—Los moluscos tienen parecido estructural con pequeñas ostras, ya que su cuerpo se encuentra cubierto por una concha o envoltura bivalvar. Sus actividades dentro de la madera son muy parecidas a las de los "gusanos de barcos".

Las larvas taladran la madera produciendo unas aberturas de $\frac{1}{8}$ de pulgada en la superficie. Una vez dentro excavan la madera para dar una mayor comodidad a su cuerpo aprisionado.

A pesar de ser relativamente pequeño, generalmente $2\frac{1}{2}$ pulgadas de largo y 1 pulgada de espesor, causan un daño considerable en las estructuras marinas.

II) Los crustáceos taladradores de madera se distinguen de los moluscos en su método de ataque y de destrucción, de su estructura general, así como de su apariencia.

A diferencia de los "gusanos de barco" y de la *Martesia*, estos taladradores no se aprisionan en la madera, sino que son capaces de moverse libremente, especialmente en su edad madura. Tanto los jóvenes como los adultos, excavan la madera, haciendo galerías, que rara vez son más profundas de la superficie. Pero atacan la madera en tan gran número que la capa exterior de los puntos de ataque tiene la apariencia de un enjambre. Las pequeñas porciones que separan las galerías son quebradas por la acción mecánica del agua y de las partículas flo-

tantes, dejando así una nueva superficie para el ataque. Esta destrucción es profundizada paulatina y constantemente y el espesor de una madera dada, es reducido tan considerablemente, que la pieza de madera pierde la fuerza suficiente para soportar la carga impuesta.

Los ataques de estos taladradores están concentrados entre el nivel medio de la pieza, donde la acción de horadación de las olas y el de los escombros flotantes es mayor. El daño causado por estos taladradores marinos es menos espectacular y serio que el causado por los "gusanos de barco", no solamente porque es más evidente a la inspección, sino también porque el excavamiento de la madera es más lento.

Bajo condiciones favorables estos taladradores necesitarían un año para destruir un pilote de 14 pulgadas, mientras que a los "gusanos de barco" les bastarían sólo unos pocos meses.

En este grupo de animales son encontrados 3 géneros: LIMNORIA, SPHAEROMA y CHELURA. Los dos primeros pertenecen a la orden ISOPODA que está relacionada con los "piojos de madera" o "cucarachas". La Chelura pertenece al orden ANFIPODA, a la cual también pertenecen las "pulgas de arena".

LIMNORIA.—De los taladradores crustáceos ésta es la más importante: tiene el cuerpo segmentado, con 7 pares de patas con garras encorvadas, lo que le permite adherirse firmemente a la madera atacada. Tiene un par de fuertes mandíbulas dentadas con las cuales roe la madera que le sirve de alimento. Sus galerías son poco profundas, por la inhabilidad de renovar el agua requerida para su respiración, desde distancias muy grandes de la superficie. La limnoria mide entre $\frac{1}{8}$ a $\frac{1}{4}$ de pulgada de largo.

SPHAEROMA.—Son más largos y fuertes que los anteriores, miden $\frac{1}{2}$ pulgada de largo. Sus galerías alcanzan una profundidad hasta de 4 pulgadas y hasta $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro. Son menos numerosos que la Limnoria.

CHELURA.—Esta especie, a diferencia de las dos anteriores, que viven en aguas tropicales y subtropicales, se halla en las costas norte de Europa. Es más grande y menos abundante que la Limnoria.

CAPITULO II

PRESERVATIVOS DE MADERA

Los preservativos para madera son substancias químicas que a medida que se van aplicando a la madera, le van dando una mayor resistencia al ataque de hongos, insectos y taladradores marinos. El efecto protector consiste en hacer a la madera repelente o venenosa para los organismos destructores, que de otra manera la atacarían. Los preservativos varían grandemente en carácter, efectividad y adaptabilidad al uso bajo diferentes condiciones de trabajo.

Requisitos de un buen preservativo.—Como condiciones principales que deberá llenar una substancia para ser preservativo de madera tenemos las siguientes: tóxico a los agentes destructores de madera, permanencia, gran penetración, seguridad en su manejo y uso, que no ataque a la madera ni al metal y que sea abundante y económica.

Para la preservación de maderas ya elaboradas, el preservativo deberá ser limpio, incoloro, inodoro, resistente al fuego, que sea impermeable, que no hinche la madera; si no reúne todas estas condiciones deberá tener cuando menos unas semejantes.

La efectividad de un preservativo depende principalmente de su toxicidad. Algunos materiales, sin embargo, parecen ser por naturaleza inmunes al ataque de los insectos, pero para la protección contra los hongos el empleo de los preservativos es indispensable. En teoría, es posible proteger la madera seca contra el ataque de los hongos por medio de materiales impermeabilizantes, los cuales impiden la absorción de la humedad, pero en la práctica esto no es del todo exacto. Un tratamiento para retardar o impedir la absorción de la humedad no es suficientemente efectivo para impedir la putrefacción de la madera cuando ésta se encuentra en contacto con el suelo. El agua es absorbida a través de los mejores de estos tratamientos y con el tiempo llega a podrirse. La pintura que

aparentemente protege a la madera, no es eficaz cuando no posee sustancias protectoras que obren como verdaderos preservativos.

La necesidad de la permanencia en un preservativo es obvia. La madera tratada necesita dar un servicio entre 40 ó 50 años, o tal vez más,

Un preservativo que se evapora de la madera en pocos años o que sufre cambios químicos en un corto tiempo, que lo transforman en sustancias inefectivas, no puede ser usado como tal. Hay numerosas sustancias, entre las cuales se encuentran el benzol y el ácido cresílico, las cuales son suficientemente tóxicas para ofrecer protección, pero son demasiado volátiles y no permanecen en la madera por mucho tiempo. Otras sustancias son tóxicas al principio, pero son químicamente inestables y cambian demasiado rápidamente, transformándose en productos que se evaporan rápidamente o en productos que no tienen ningún poder tóxico. Un ejemplo del tipo anterior lo tenemos en el cresilato de calcio, el cual por combinación con el CO_2 del aire se transforma en ácido cresílico volátil y en carbonato de calcio, él que no tiene ningún poder tóxico.

Todos los preservativos sufren cambios en el largo período que se encuentran expuestos a la intemperie, pero el grado de cambio deberá ser muy lento, particularmente el cambio químico, para que los resultados sean buenos.

Un preservativo debe ser capaz de ser inyectado dentro de la madera a una profundidad considerable, si se quiere que la protección que preste sea mayor. Una protección superficial no es suficientemente efectiva porque es fácilmente eliminada o consumida por el uso, o en el sazamiento de la madera. Es por esto que los materiales sólidos o de gran viscosidad no son apropiados por su dificultad para penetrar en la madera.

La seguridad en el manejo y en su uso es necesaria para un preservativo. Llenando estas necesidades podrá ser aplicado por los métodos ordinarios de preservación.

Todos los preservativos que hasta ahora han tenido éxito son venenosos para el hombre en mayor o menor grado, si son ingeridos en suficiente cantidad causan graves daños e incluso la muerte. Solamente cuando un preservativo ofrece un especial riesgo, es necesario considerarlo inseguro. Las sales de Pb, por ejemplo, pueden llegar a ser peligrosas porque su carácter venenoso las hacen tóxicas, no sólo para los trabajadores de las plantas de tratamiento, sino también a aquellos que pueden estar en contacto con esa madera. El cloruro mercuríco que tiene un gran efecto contra la podredumbre, tendría un mayor uso si no fuera tan venenoso para el hombre y es de carácter corrosivo.

Los preservativos que contienen solventes altamente inflamables necesitan usarse con precauciones especiales, para prevenir incendios y así aumentar el grado de seguridad. También necesitan cuidados especiales en su manejo y su almacenamiento para prevenir explosiones. Si la porción inflamable del preservativo se evapora rápidamente de la madera, el peligro se reduce sólo a las plantas de impregnación o a la madera recién impregnada.

La no corrosividad es otra de las condiciones indispensables de un preservativo de madera. Si un preservativo es corrosivo puede atacar a las partes metálicas del equipo de tratamiento, así como a las agarra-deras, montajes u otros objetos metálicos que son puestos en la madera en servicio. Los productos que son marcadamente ácidos corroen el fierro y los fuertemente básicos destruyen el aluminio y el zinc. El sulfato de Cu y el cloruro mercuríco atacan al fierro y no pueden ser aplicados por equipos metálicos.

Los preservativos que por corrosividad destruyen la madera en mayor o menor grado, se salen del fin para el cual son usados.

Algunas sustancias, tales como la creosota, que aparentemente no tienen ningún efecto debilitante sobre la madera y que no reducen las propiedades de duración, pueden influir desfavorablemente en su resistencia general. Los preservativos pueden ser dañinos en soluciones muy concentradas pero inofensivos en soluciones de baja concentración. El cloruro de zinc, por ejemplo, tiene un efecto destructor a grandes concentraciones, pero en soluciones diluídas es usado en el tratamiento comercial de la madera y su efecto destructor es nulo o casi nulo.

La carencia de color, olor y facilidad de aplicación en la madera, son requisitos indispensables cuando la madera va a ser usada en tapi-cerías interiores, suelos, puertas, ventanas y madera de adorno. La ausencia de olor es indispensable también en carros refrigeradores, carros de flete y otros lugares donde los alimentos sensibles al olor son almacenados.

La madera usada en pisos, muebles y productos similares es preferible que sea secada y trabajada antes del tratamiento. De otra manera el preservativo será removido de la madera durante el corte, cepillado, torneado y operaciones análogas.

Hasta la fecha ningún preservativo se ha desarrollado hasta el grado de ser "universal", es decir, que llene todos los requisitos. El carácter de la madera por tratar, y el servicio a que se destine es lo que determina la clase de preservativo y las propiedades que debe reunir.

MÉTODOS PARA DETERMINAR LA EFECTIVIDAD DE UN PRESERVATIVO.—Algunas de las propiedades requeridas en un pre-

servativo pueden ser medidas o determinadas por métodos de laboratorio. La toxicidad, el poder de penetración, propiedades químicas, corrosividad, etc., pueden ser estudiadas en el laboratorio para determinar si una sustancia es o no aceptable como preservativo. Cierta información puede obtenerse acerca de su estabilidad química y permanencia, pero los datos del laboratorio son generales y no permiten conclusiones definitivas.

Dichas reacciones sirven para indicar las posibilidades que tiene o no una sustancia como preservativo de madera. En caso de que las pruebas de laboratorio indiquen posibilidades a alguna sustancia, ésta será sometida a un serie de operaciones más exactas con objeto de confirmarlas.

DETERMINACION DE LA TOXICIDAD.—La toxicidad, que usualmente es la propiedad fundamental y por ende la primera en considerarse, puede ser medida en el laboratorio bajo el control de condiciones apropiadas, tales como el crecimiento de hongos por medio de cultivos que contengan diferentes cantidades del preservativo que se quiere estudiar. De esta manera la concentración mínima requerida para matar a los hongos puede ser determinada. Esta concentración expresada en por ciento del peso final del preservativo, incluyendo el peso del mismo, se designa como *punto o concentración letal* del preservativo. Una concentración un poco menor que la concentración mortal, que previene el crecimiento de los hongos sin causarles la muerte, es conocida como *punto de total inhibición*. Estos dos puntos son interesantísimos y no deben confundirse.

Un preservativo usualmente tiene diferentes *puntos de mortalidad* cuando se trata de diferentes hongos o cuando las condiciones de la reacción son variadas en una u otra forma. El valor de la toxicidad, por consiguiente, es enteramente relativo. El punto de mortalidad de diferentes preservativos es comparable, directamente, sólo cuando ha sido determinada con el mismo organismo y exactamente bajo las mismas condiciones de reacción. Con el fin de tener una reacción *standard*, en los E. U. los investigadores están de acuerdo en que el *Fomes annosus* (Madison Nº 517), sea considerado como tipo de hongo destructor, por tener características tales como: crecer tanto en cajas de Petri como en matraces Erlenmeyer y por ser uno de los más resistentes al ataque de los preservativos. No es de gran importancia como destructor de maderas, pero es un excelente organismo para ser usado en reacciones comparativas. Sin embargo, otros hongos pueden ser usados en dichas reacciones.

En Europa, los investigadores prefieren hacer las reacciones de toxicidad en pequeños bloques de madera tratada con diferentes concentra-

ciones del preservativo y colocarlos en la superficie de un vigoroso cultivo, contenido en un matraz Kollé.

Los bloques generalmente se ponen por pares, uno tratado y otro sin tratar o a veces dos tratados y uno no tratado. El efecto del hongo sobre el bloque, es determinado al final del período de reacción, ya sea por observación visual o por comparación del peso del bloque seco antes y después del ataque. La efectividad del preservativo es expresada en los términos siguientes: la mínima cantidad de preservativo encontrada para ofrecer completa protección a la madera, es decir, la mínima cantidad de preservativo que causa la muerte del organismo atacante y la máxima cantidad o concentración del preservativo que permite el desarrollo del mismo organismo.

Una discusión, con respecto a establecer cuál es el mejor medio de determinar la efectividad de un preservativo, ha tenido lugar entre los que proponen el método del agar en cajas Petri y los que proponen el método de las cajas Kollé. Por un lado se dice que el primero de ellos tiene la ventaja de su simplicidad, rapidez y conveniencia. Por el otro, los que proponen el método europeo alegan que es mejor y más rápido medir en esa forma la toxicidad, que esperar los resultados de las maderas tratadas puestas en servicio. Ambos procedimientos son puramente empíricos y dan diversos resultados al ser empleados hongos diferentes o cuando hay alguna variación en los detalles de la manipulación. Ninguno de los datos obtenidos de esta manera, puede tomarse como invariable y exacto. Sin embargo, ambos métodos dan una información comparativa de la relativa toxicidad del material estudiado.

Las investigaciones encaminadas a determinar la toxicidad de una sustancia química han originado que los investigadores no sólo hayan usado hongos como agentes atacantes a una muestra dada de madera, sino que hayan usado bacterias, fermentos y mohos, sin que ninguno de ellos haya podido ser considerado como el agente destructor tipo. Con el mismo objeto han sido variadas las condiciones de cultivo, usando pan tostado, gelatina y combinaciones de malta y agar en diferentes proporciones. Hasta ahora se ha encontrado que, como agente destructor, el que da mejores resultados es el Madison N° 517 y como medio de cultivo la combinación de malta y agar, así como los bloques de madera de pino. Una publicación reciente, sin embargo, describe un nuevo procedimiento en el cual los bloques de madera son colocados dentro de pequeños jarros tapados, en los cuales hay abundante suministro de agua. Dichos jarros no tienen otro medio de cultivo que la madera misma de los pequeños bloques. Se dice en esa publicación que dicho método es superior al método americano de las cajas Petri y al

europeo de los matraces Kollé. Sin embargo, su superioridad no se encuentra suficientemente demostrada.

Para que un preservativo sea tóxico a los organismos atacantes, debe ser suficientemente soluble en los cuerpos flúidos que dichos organismos secretan. Ya que estas secreciones son en su mayor parte agua, el preservativo deberá ser cuando menos parcialmente soluble en agua. La creosota de alquitrán de hulla es considerada como insoluble en agua, sin embargo, ciertas sustancias que entran en su composición son capaces de ser solubles y ejercer un efecto venenoso. Un preservativo puede ser potencialmente muy tóxico y, sin embargo, al ser insoluble en agua ejercerá sobre el organismo atacante apenas un efecto que impida su desarrollo, pero sin matarlo.

El difenil-nafteno, es un ejemplo clásico de este tipo. Sin embargo, hay preservativos, como el pentaclorofenol, que siendo muy poco solubles, la pequeña cantidad disuelta, dado su alto poder tóxico, es suficiente para causar la muerte a los organismos atacantes.

La acidez o alcalinidad de los flúidos o excreciones producidas por los organismos destructores, influye considerablemente en la toxicidad del preservativo. Se ha podido observar que un preservativo insoluble en agua, es sin embargo, suficientemente soluble como para producir la muerte, en estas secreciones, cuando éstas son ligeramente ácidas o alcalinas.

A continuación se citan en la siguiente tabla, las concentraciones mortales de varios de los más importantes preservativos. Estas concentraciones han sido estudiadas en el hongo MADISON N° 517:

NOMBRE	FORMULA	CONCENTRACION MORTAL
		Porcentaje en peso
Arseniato de Cobre	$Cu_2(A_3O_4)_2$	0.04 a 0.05
Sulfato de Cobre	$Cu SO_4 \cdot 5H_2O$	0.064
Cloruro Mercúrico	$Hg Cl_2$	0.005 a 0.006
Fluoruro de Sodio	$Na F$	0.25
Cloruro de Zinc.	$Zn Cl_2$	0.35
Creosota de alquitrán de hulla		0.07
Solución al 50% de creosota de alquitrán de gas de agua.		0.5 a 3.0 depende de los aceites usados.
Pentaclorofenol.	C_6Cl_5OH	0.002
Tetraclorofenol.	C_6HCl_4OH	0.002

TOXICIDAD DEL CLORURO DE ZINC Y DEL FLUORURO DE SODIO EN VARIAS ESPECIES DE HONGOS

	PORCENTAJE DE SUBSTANCIAS EN EL MEDIO DE CULTIVO			
	CONCENTRACION DE TOTAL INHIBICION		CONCENTRACION LETAL	
	Fluoruro de sodio	Cloruro de zinc	Fluoruro de sodio	Cloruro de zinc
Coriophora Cerebella	----	0.25 a 0.3	----	0.3
Madison N° 517	0.2 a 0.25	0.3	0.25	0.35
Fomes Pinicola	0.15 a 0.2	0.075 a 0.1	0.2	0.1
Poria Incrasata	Abajo de 0.1	0.2	Abajo de 0.1	0.25
Trametes Pini	0.2 a 0.25	0.075	0.25	0.15
Polyporus Schweinitzii	0.15	0.1	0.25	Ar. de 0.6

REACCIONES PARA DETERMINAR LA PERMANENCIA.—

No hay reacciones standard para determinar la permanencia de un preservativo en el laboratorio, sin embargo, se pueden emplear ciertas reacciones de lixiviación, tales como sumergir pequeños pedazos de madera tratada en agua corriente o en agua que es frecuentemente cambiada, por largos períodos de tiempo y observar después la pérdida del preservativo. Otras veces una serie o ciclo de reacciones es efectuada y en el cual el calentamiento y el mojamiento o humedecimiento toman parte activa, para inducir a que haya una pérdida del preservativo en la madera, ya sea por evaporación o por lavado. Otras veces se hacen pruebas exponiendo pedazos de madera ya tratada a la intemperie. Después de un cierto tiempo de exposición se efectúan análisis para determinar la cantidad de preservativo retenido en las maderas.

Estas reacciones además de requerir mucho tiempo son demasiado costosas y no son aceptadas como standard y por consiguiente los datos así obtenidos no pueden considerarse como exactos. Los períodos irregulares de humedad, sequedad, enfriamiento, deshielo y exposición a la luz solar, así como la variedad de sustancias químicas y hongos presentes en el suelo, hacen que sea casi imposible poder reproducir de una manera artificial estas condiciones en el laboratorio. Es por esto que hasta hoy no se ha podido tomar ninguna de las reacciones aseveradas de permanencia como tipo. La reacción que más se acerca a

las reacciones sufridas por la madera en servicio es la que consiste en enterrar pequeñas estacas de madera ya tratada, en lugares especialmente favorables al ataque de los hongos y de insectos (o en agua de mar si la protección deseada es contra los taladradores marinos).

Sin embargo, ésta no es sólo una reacción de permanencia, ya que el resultado depende de la toxicidad del preservativo.

Si estas estacas están en forma de pequeñas cruces y tienen una gran superficie por unidad de volumen, una rápida lixiviación y volatilización del preservativo, se favorece y el tiempo requerido para la destrucción de estas estacas es mucho más corto que el tiempo requerido por la madera de tamaño comercial.

A pesar de que esta prueba aporta una valiosa información, no puede considerarse todavía como un sustituto completo de las reacciones efectuadas en la madera en servicio.

PRUEBAS EN SERVICIO.—Las pruebas en servicio para ser concluyentes deben ser hechas en las formas de madera comercial usadas bajo las más variables condiciones de exposición.

Es obvio que el record del tratamiento, instalación y comportamiento de la madera, deben ser exactos y completos, con objeto de que la prueba tenga un mayor valor.

DETERMINACION DEL PODER DE PENETRACION.—La facilidad de un preservativo para penetrar en la madera, puede ser medido con suficiente exactitud para todos los propósitos prácticos. Hay que tener cuidado en la selección de las especies de madera adaptables y en la standardización de las condiciones de tratamiento, para que los resultados así obtenidos sean estrictamente comparables. Las determinaciones de penetración pueden ser hechas en materiales impregnados bajo presión o tratados por procesos en los cuales no se impregnan a presión, pero en cualquier caso los resultados sólo son comparables cuando todas las condiciones de la reacción son las mismas. La profundidad de la penetración de un preservativo como la creosota, que tiene un color distinto al de la madera, es determinada fácilmente haciendo un corte en la pieza de madera tratada. Cuando se trata de preservativos tales como el fluoruro de sodio o el cloruro de zinc, que prácticamente son incoloros, se hace un corte y se les pone reactivos que hacen dar al preservativo un color determinado. Hoy preservativos que no tienen un color diferenciable al de la madera, ni dan sustancias coloridas al reaccionar con otras; a estos preservativos se les disuelven ciertos pigmentos con objeto de poder observar la profundidad a que llega el preservativo; sin embargo, esta prueba no es exacta, ya que a veces el poder de penetración de los pigmentos es mayor o menor que el poder de penetración del preservativo.

CAPITULO III

QUIMICA DEL NAFTENATO DE COBRE

Siendo el naftenato de cobre un compuesto que se obtiene por el tratamiento de los ácidos nafténicos con una sal de cobre, es conveniente hablar, aunque sea de una manera general y superficial, sobre las propiedades y obtención de dichos ácidos.

Los ácidos nafténicos se encuentran en el petróleo crudo, en una proporción que varía entre los límites de 0.1% a 3%. Esta variación depende de la región petrolífera de que se trate; así tenemos que los petróleos de Rusia, conteniendo un 3% de ácidos nafténicos, son los más ricos; en algunos lugares de California, E. U., se encuentran petróleos de igual porcentaje, los de Alemania son también ricos en estos ácidos. En México los petróleos más ricos en estos ácidos, los encontramos en la región de Las Choapas, El Burro y Filisola, al norte de Poza Rica. Se sabe que, según datos de Pyhala, los petróleos destilados tienen un contenido 12 veces mayor.

Varias teorías han sido emitidas acerca de la formación de estos ácidos, siendo la más aceptable la que dice que los ácidos nafténicos son originados por la oxidación de ciertas cicloparafinas, fácilmente oxidables durante la destilación. Esta teoría día a día es más confirmada por innumerables pruebas y de llegar a confirmarse del todo, se podrá obtener un mayor porcentaje de ácidos nafténicos.

EXTRACCION DE ACIDOS NAFTENICOS.—Pueden ser extraídos de los petróleos crudos o de los destilados por el empleo de soluciones acuosas de NaOH, formándose los naftenatos sódicos.

En el tratamiento ácido que se sigue en la refinación de muchos destilados del petróleo, se usa ácido sulfúrico concentrado, con objeto de remover los residuos asfálticos o compuestos sulfurados. La cantidad de

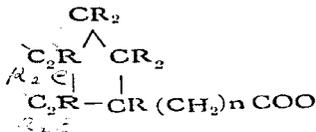
H_2SO_4 es variable de acuerdo con los productos destilados. El aceite es después sometido a un baño alcalino con objeto de eliminar residuos ácidos y productos sulfonados. Las lejías del tratamiento ácido, dejan gran cantidad de ácidos nafténicos libres. Estos ácidos así obtenidos contienen un gran número de impurezas, todas como hidrocarburos, los cuales sólo son removibles por procedimientos especiales, tales como destilación al vacío, etc.

PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS.—Las propiedades físicas son variables, dependiendo del grado de purificación y del método de obtención. Las químicas son más uniformes.

- 1) Su color es generalmente oscuro y olor desagradable.
- 2) Son destilados entre 200° - $300^\circ C$.
- 3) Su viscosidad aumenta con el peso molecular.
- 4) La tensión superficial disminuye con el aumento del peso molecular.
- 5) Su densidad es menor que 1.
- 6) Son insolubles en agua.
- 7) Solubles en derivados volátiles del petróleo, en disolventes orgánicos como alcohol etílico, éter, tetracloruro de carbono.
- 8) Reaccionan con H_2SO_4 concentrado, pero reprecipitan con H_2O
- 9) Sus índices de acidez a 4 mm. son:

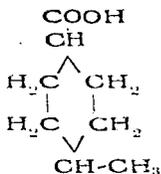
a 180°	— 187
a 190°	— 174.4
a 200°	— 160
- 10) No se combinan con los halógenos.
- 11) Con los alcoholes alifáticos esterifica, teniendo como catalizador H_2SO_4 ó HCl
- 12) Tienen altas propiedades antisépticas que se cree sean debidas a la presencia del anillo ciclopentanoico. El 1% de estos ácidos ejerce un efecto en los organismos patógenos, igual al ejercido por una solución al 3% de fenol.
- 13) Son corrosivos para el zinc, cobre, plomo, pero no para el aluminio.

Los ácidos más importantes exhiben las fórmulas generales: $C_n H_{2n-2} O_2$, $C_n H_{2n-4} O_2$, $C_n H_{2n-6} O_2$, que corresponden a estructuras sin saturar o cíclicas y que no tienen las reacciones características de las olefinas. Los ácidos de 8 a 12 átomos de carbón, conteniendo la fórmula tipo, son derivados altamente alcalinizados del ciclopentano, a los cuales el grupo ácido va unido por medio de una cadena parafínica lateral, de acuerdo con la fórmula:



en la cual n es 1, pero puede llegar a ser 5, excepcionalmente es 0.

Los ácidos nafténicos no pertenecen de una manera exclusiva a los ciclopentanos, sino también pueden ser de los ciclohexanos, como se ve en la fórmula siguiente:



APLICACION.—Manufactura de jabones, detergentes, como solventes para el hule vulcanizado, resinas y gomas para anilinas, para mejorar la fluidez de las tintas, como clarificadores de aceites. La sulfonación con ácido clorosulfónico, da agentes secadores muy usados en pintura. Esta fué una de las primeras aplicaciones que tuvo.

OBTENCION DE LOS NAFTENATOS.—Un método general para la preparación de naftenatos consiste en hacer reaccionar una solución acuosa de un naftenato alcalino con una solución de una sal de Cu ó de

$$2 \text{RCOO Na} + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca} (\text{R COO})_2 + 2 \text{NaCl}$$

PROPIEDADES.—Las propiedades de los naftenatos son muy parecidas, tanto a las propiedades químicas como a las físicas de los ácidos nafténicos y sólo varían de acuerdo con las propiedades propias de cada metal.

Entre los principales naftenatos y sus principales usos en la industria y el comercio tenemos:

- a) *Naftenato de Cobre.*
- b) *De Plomo,* de gran solidez, transparentes y resinosos. Usados como agentes secadores de barnices.
- c) *De Mercurio,* que reducen la deteriorización de los aceites lubricantes.

- d) *De Cobalto y Manganeso*, como secadores en pinturas.
 e) *De Cromo y Niquel*, son verdes y pueden ser usados como pintura. Los de Cromo son violeta a 40°C, pero por calentamiento pasan al color verde.

Estos naftenatos tienen además del poder tóxico de los ácidos nafténicos, el poder tóxico del metal. De acuerdo con la serie de toxicidad de Eisenderg tenemos que:



Así podemos deducir que el Naftenato de cobre es más tóxico que el calcio, plomo y zinc, ya que el cobre es más tóxico que esos metales.

NAFTENATO DE COBRE.—Es la sal de cobre de los ácidos nafténicos obtenidos del petróleo crudo. Tiene como la mayoría de los naftenatos, las propiedades secantes en pinturas, pero su uso principal es la aplicación de su alto poder tóxico.

El naftenato de cobre comercial, que contiene aproximadamente 101/2% de cobre metálico, *es una masa verde, de olor característico, viscoso, soluble en gasolina, impregnaol y otros derivados volátiles del petróleo.*

El naftenato de cobre puede ser elaborado por los métodos comerciales. Los ácidos nafténicos usados en su manufactura deberán ser del grupo de los ácidos carboxílicos ciclopentanos que se encuentran en el petróleo y deberán tener un número de acidez no menor de 180.

El naftenato de cobre es *altamente tóxico* para los agentes destructores de madera, tales como hongos o insectos. Esta efectividad es mucho menor en el tratamiento a presión, cuando se trata de taladradores marinos, como los del género *Teredo* y *Limnoria*, pero se ha comprobado, que una mezcla de creosota y de naftenato de cobre en solución de petróleo, puede ser más efectiva que cualquiera de los preservativos que la componen.

La *permanencia* del naftenato de cobre es indicada por su *tensión de vapor de .001 mm. a 212° F* y por razón de que es *relativamente insoluble en agua*. Después de una sumersión que duró 21 días la solubilidad siguió siendo *15 partes por millón a 77° F*.

Es seguro para su manejo, ya que no es tóxico en ninguna concentración, para el organismo humano. Ningún riesgo o peligro industrial es agregado en las plantas de tratamiento al ser usado el naftenato, así como no hay ningún peligro para los trabajadores que usan la madera ya tratada.

No es corrosivo para el metal de las plantas de tratamiento. No tiene sustancias explosivas y no habrá peligro de incendio cuando se

tenga el cuidado de seleccionar derivados de petróleo, que no sean incendiables, para usarlos en las soluciones.

Las seguridades, en su manejo, son muy parecidas a las de la creosota.

ANALISIS DEL NAFTENATO DE COBRE.—El control del naftenato de cobre, se lleva a cabo, en el laboratorio, por medio de la determinación cuantitativa del cobre. Para tal objeto, se efectúa de la siguiente manera:

- 1) La muestra es calentada con objeto de eliminar la materia volátil.
- 2) El calentamiento se continúa hasta hacer arder el carbono.
- 3) A continuación, el residuo es tratado con HNO_3 y H_2SO_4 , oxidar cualquier residuo de carbono.
- 4) Se calienta hasta la aparición de humos blancos.
- 5) La solución es neutralizada con NH_4OH .
- 6) Se filtra.
- 7) Al filtrarse se le acidula con H_2SO_4 .
- 8) El cobre se cuantea iodométricamente.

USOS Y APLICACIONES DEL NAFTENATO DE COBRE.

- 1) En la química orgánica, como catalizador en la preparación de alcoholes de gran peso molecular, provenientes de grasas, aceites o ácidos grasos.
- 2) Como agente tóxico en el control de: bacterias, hongos.
- 3) Como preservativo, en la rama marítima en: cuerdas, redes para pescar, defensas de trozos de cable puestos en los barcos para impedir rozamientos, pilotes, muelles, escobenes, palletas.
- 4) Pintura y barnices, como secador.
- 5) Como estabilizador de gasolinas, aceites lubricantes, aceites minerales, etc.
- 6) En la industria de plásticos, como estabilizador en las composiciones de ésteres o éteres de la celulosa.
- 7) En los ferrocarriles, como agente tóxico en la impregnación de maderas, tales como: durmientes, plataformas, carros refrigeradores, carros de carga, postes, pilotes.
- 8) En textiles, en preparaciones para impedir el ataque de hongos, humedad.

CAPITULO I V

ESTUDIO SOBRE LA TOXICIDAD, PERMANENCIA Y CORROSIVIDAD DEL NAFTENATO DE COBRE

1) TOXICIDAD

Como anteriormente se ha dicho, la prueba siguiente, no es invariable ni exacta, es solamente una ayuda en la investigación sobre las posibilidades del Naftenato de Cobre como preservativo de maderas.

Para la prueba de toxicidad se usó el siguiente material y aparatos:

- 1) Cajas de Petri de 8 cm. de radio.
- 2) Tablas de madera de pino de las siguientes medidas: largo 1.5 cm.; ancho 1 cm.; espesor 0.5 cm. El corte de la madera fué longitudinal.
- 3) Medio de cultivo de Sabourand.
- 4) Incubadora.
- 5) Alambre de platino.
- 6) Lámpara de alcohol.

El hongo usado como tipo de agente destructor fué el *Madison* N° 517

La impregnación de los trocitos que habían de ser expuestos al ataque se efectuó a 50°C. durante 1 hora y 30 minutos. La impregnación fué hecha por sumersión en una solución de naftenato en gasolina. Los trocitos fueron secados en la estufa, con objeto de eliminar la gasolina.

Una vez que el hongo había sido sembrado, por medio del alambre de platino previamente flameado, en las cajas Petri que contenían el medio de cultivo, se dejó incubar hasta la aparición de un abundante desarrollo. Acto seguido se depositaron en su superficie las tablitas impregnadas y se mantuvo la temperatura a 37°C., de una manera cons-

tante y continua, en la estufa de cultivo. Los resultados obtenidos se enumeran en la siguiente tabla.

Caja	Peso de 3 tablitas	Peso después de la impregnación	Peso de naftenato depositado	Peso de cobre depositado	Dilución en % de Naftenato	% de Cu con respecto al peso de la madera	Desarrollo de los Hongos	% de Cu en la Solución
1	0.5395	—	Madera sin tratar			—	Total	—
2	0.5225	—	G A S O L I N A			—	Total	—
3	0.5382	0.5386	0.0004	0.000032	0.2	0.006	Abundante	0.016
4	0.5382	0.5392	0.0012	0.000096	0.237	0.011	Abundante	0.018
5	0.5382	0.5398	0.0016	0.000128	0.38	0.02	Escaso	0.03
6	0.5196	0.5386	0.0921	0.00152	0.52	0.27	Nulo	0.041
7	0.5270	0.5689	0.0419	0.00335	0.795	0.62	Nulo	0.063
8	0.5061	0.5982	0.0921	0.00736	1.5	1.4	Nulo	0.120
9	0.5179	1.0970	0.5791	0.04632	4.6	8.9	Nulo	0.368
10	0.4430	0.9725	0.5205	0.04236	7.2	9.5	Nulo	0.576
11	0.5211	0.9686	0.4475	0.0388	100	0.68	Nulo	8.00

Nota:—Las tablas correspondientes al número 2 fueron impregnadas de gasolina, para observar si ésta ejercía algún poder o inhibitorio sobre el *Madison* N° 517.

Dados los resultados de esta prueba, podemos decir que el *punto de total inhibición* es de 0.02% de cobre, con respecto al peso de las 3 tablitas o de una solución conteniendo 0.030% de cobre, *la concentración mortal* podemos considerarla como de 0.27% de cobre, con respecto al peso de las tablitas, o como una solución que contenga 0.041% de cobre.

Basándose en estos datos, podemos decir que el naftenato de cobre posee un alto poder tóxico para el *Madison* N° 517. Las posibilidades de este producto como preservativo para maderas, desde el punto de vista de su toxicidad, son bastantes.

2) CORROSIVIDAD

Se determinó la corrosividad del naftenato de cobre sobre un alambre de cobre, alambre de hierro y rebaba de un riel de acero.

Estas pruebas tuvieron una duración de 30 días y se mantuvo la temperatura a 37°C.

I.—ALAMBRE DE COBRE

Peso del alambre de cobre antes del ataque: 0.6638 grs.

Peso del alambre de cobre después del ataque: 0.6634 grs.

Diferencia de peso: 0.0004 grs.

Se puede considerar no corrosivo al cobre.

II.—ALAMBRE DE FIERRO

Peso del alambre de hierro antes del ataque: 0.3846 grs.

Peso del alambre de hierro después del ataque: 0.3843 grs.

Diferencia de peso: 0.0003 grs.

Se puede considerar no corrosivo al hierro.

III.—REBABA DE UN RIEL DE ACERO

Peso del crisol: 14.9848 grs.

Peso del crisol más rebaba: 15.8210 grs.

Peso de la rebaba antes del ataque: 0.8362 grs.

Peso de la rebaba después del ataque: 0.8361 grs.

Diferencia de peso: 0.0001 grs.

Se puede considerar no corrosivo a la rebaba de un riel de acero.

3) PERMANENCIA

Con respecto a la permanencia, sobre madera en servicio, del naf-tenato de cobre, podemos tomar como datos útiles, los reportados por el Depto. de Agricultura y del Laboratorio Forestal de los Estados Unidos. Estos datos fueron obtenidos haciendo pruebas sobre estacas, cuyas dimensiones fueron de $2 \times 4 \times 10$ pulgadas. Dichas estacas fueron en-terradas el 28 de octubre de 1941 y el 12 de febrero de 1942 en los Estados de Wisconsin y Mississippi, respectivamente. En tales condicio-nes han estado en observación, hasta el último informe, un período de 61 meses, al cabo del cual se efectuó la inspección, obteniéndose los re-sultados que se resumen en la siguiente tabla:

NAFTENATO DE COBRE	LUGAR	CONDICIONES DE LAS ESTACAS															
		Número de estacas		BUENAS		Absorción de la solución	MUESTRAN ALGO DE:					DESTRUIDAS POR:					
		Número	%	Libras x pie cúbico	PODREDUMBRE		PODREDUMBRE	Ataque de Termitas	Ataque de Termitas	Podredumbre y ataque de Termitas	PODREDUMBRE		TERMITAS		PODREDUMBRE Y TERMITAS		
						No.					%	No.	%	No.	%	No.	%
Solución al 17.5% (2% Cu metálico) con brocha.....	Miss	10	0.5	2	20	4	40	4	40
DUPLICADO.....	Wiss	10	2	10.0	0.5	7	70	1	10	--
Solución al 17.5% (2% Cu metálico) sumergidas 3 ms.	Miss	10	0.7	1	10	4	40	4	40	1	10
DUPLICADO.....	Wiss	10	6	60.0	0.8	3	30	1	10	--
Solución al 1% (0.11% de Cu metálico) A presión.....	Miss	10	8	80.0	10.3	2	20	1	10	1	10	--
DUPLICADO.....	Wiss	10	9	90.0	10.3	1	10	--
Solución al 2.5% (0.29 de Cu metálico) A presión.....	Miss	10	10	100.0	10.2	--
DUPLICADO.....	Wiss	10	10	100.0	9.6	--
Solución al 0.5% (0.5% de Cu metálico) A presión.....	Miss	10	10	100.0	10.6	--
DUPLICADO.....	Wiss	10	10	100.0	10.6	--
Solución al 7.5% (0.8% de Cu metálico) A presión....	Miss	10	10	100.0	9.6	--
DUPLICADO.....	Wiss	10	10	100.0	9.8	--
SIN TRATAR.....	Miss	10	10	100.0	3	30	7	70
SIN TRATAR.....	Wiss	10	10	100.0	4	40	6	60	--

CAPITULO V.

METODOS DE APLICACION.

Para la impregnación de la madera existen dos métodos, a saber: 1) a la presión atmosférica y 2) a presión elevada.

1) En esta clase de impregnación existen diferentes variedades, pero todas están basadas en la impregnación de la madera por alguno de los métodos siguientes:

- a) inmersión de ésta en un baño caliente y frío del preservativo.
- b) usando el preservativo como pintura.
- c) inmersión en el preservativo a cierta temperatura y por cierto tiempo.

2) Esta clase de impregnación tiene sobre los métodos anteriores grandes y numerosas ventajas, tales como:

- a) mayor penetración del preservativo en la madera.
- b) mayor uniformidad en la absorción.
- c) mayor control en las condiciones de impregnación, las cuales pueden ser modificadas de acuerdo con el uso a que se destinará la madera por impregnar.

El inconveniente de estos procedimientos es el alto costo del equipo, pero para una impregnación en gran escala los resultados obtenidos son incomparablemente mejores.

Los procedimientos de este tipo de impregnación difieren entre sí en pequeños detalles, pero en general el fundamento de ellos es el mismo. El tratamiento se efectúa en cilindros o retortas cerradas de 6 a 9 pies de diámetro y hasta de 150 pies de largo. Están construídos para soportar presiones de 200 libras por pulgada cuadrada. La madera por

impregnar es conducida dentro y fuera de la retorta por medio de vagonetas que se mueven sobre rieles.

Los principales métodos de presión elevada son: a) proceso de celdilla llena y b) proceso de celdilla vacía.

El primero de ellos tiene por objeto el llenar en su totalidad, las celdillas de la madera, con el preservativo, para tal objeto se efectúan las siguientes operaciones:

- a) se hace un vacío inicial de 50 mm.
- b) la retorta es llenada con el preservativo.
- c) elevación de la presión hasta 200 libras por pulgada cuadrada.
- d) la temperatura durante el proceso será de 85 a 90° C., para preservativos oleaginosos y de 55 a 60° C., para preservativos acuosos.
- e) se efectúa un vacío final con objeto de eliminar el preservativo no absorbido.

El segundo procedimiento, el de celdilla vacía, tiene por objeto la impregnación de la superficie de la celdilla. Hay dos clases de procedimientos de este tipo de impregnación: el de Lowry y el de Rüpping. En el primero de ellos, después de haber colocado la madera dentro de la retorta, se inyecta aire a la presión atmosférica. En el segundo, el aire es inyectado a presión, de 40 a 90 libras por pulgada cuadrada. El aire así inyectado, en ambos procesos, tiene por objeto el llenar la celdilla de aire, para que cuando el preservativo sea absorbido, impregne únicamente las paredes, ya que el sobrante será expulsado por el aire que ahí se encuentra.

En ambos procesos, después de haberse efectuado la operación anterior, se continúa de la siguiente manera:

- a) la retorta es llenada con el preservativo.
- b) se aumenta la presión a 180 libras por pulgada cuadrada.
- c) la temperatura se mantiene en los mismos términos que en el proceso de celdilla llena.
- d) se efectúa un vacío final para eliminar el preservativo no absorbido.

Estos métodos son generales, y están sujetos a las modificaciones que sean requeridas por las diferentes clases de maderas y por el uso a que se van a someter.

Tanto el naftenato de cobre, como las mezclas de éste con creosota pueden aplicarse por cualquiera de los métodos antes descritos, teniendo en cuenta que la temperatura durante el ciclo de presión puede ser reducida como máximo a 150° F.

DOSIFICACION DEL NAFTENATO DE COBRE.

- 1) 0.5% de Cu metálico (aproximadamente 5% de naftenato de cobre).

6.25	libras de COPPERTREAT:
93.75	„ „ disolvente.
<hr/>	
100.00	„ „ solución.

- 2) 0.75% de Cu metálico (aproximadamente 7.5% de naftenato de cobre).

9.375	libras de COPPERTREAT.
90.625	„ „ disolvente.
<hr/>	
100.00	„ „ solución.

- 3) 1.00% de Cu metálico (aproximadamente 10% de naftenato de cobre).

12.5	libras de COPPERTREAT.
87.5	„ „ disolvente.
<hr/>	
100.00	„ „ solución.

Los disolventes usados para hacer las soluciones de naftenato de cobre y las mezclas de éste con creosota, deben tener ciertas condiciones especiales para asegurar un mayor rendimiento y una mejor impregnación. En términos generales estas condiciones son:

- temperatura mínima de inflamación de 190° F.
- estabilidad a las temperaturas alcanzadas durante el proceso.
- mínimo contenido de sedimento y de agua.
- ser miscible con la creosota.

Las soluciones anteriores pueden ser comparadas de la siguiente manera:

Solución 1, equivalente a una solución de creosota de 40% en 60% de disolvente.

Solución 2, equivalente a una solución de creosota de 60% en 40% de disolvente.

Solución 3, equivalente a la creosota.

CONCLUSIONES.

Siendo el objeto de este trabajo la determinación y el estudio de las posibilidades del naftenato de cobre como preservativo en el tratamiento de maderas y habiendo obtenido en las pruebas efectuadas para tal objeto, los siguientes resultados:

- a) muy tóxico para el Madison No. 517.
- b) de gran permanencia.
- c) no corrosivo para la madera ni para el acero.
- d) soluble en derivados del petróleo y, por consiguiente, de fácil aplicación y manejo, se puede concluir que el naftenato de cobre sí puede ser usado con éxito como preservativo en el tratamiento de las maderas.

En vista de los resultados anteriores, de la escasez de creosota y de que en los petróleos mexicanos hay considerable cantidad de ácidos nafténicos, es de tomarse en cuenta, el naftenato de cobre, pues podría crearse una industria subsidiaria a la del petróleo, de gran importancia.



BIBLIOGRAFIA

- 1) CARLETON ELLIS.....**The Chemistry of Petroleum Derivates
1934.**
- 2) FIESER AND FIESER.....**Organic Chemistry - 1944.**
- 3) HUNT AND GARRAT.....**Wood Preservation - First Edition 1938.**
- 4) THOMAS C. GREGORY... ..**Uses and Applications of Chemical and
Related Materials.**