



Análise da Retenção de Cobre (Cu), Cromo (Cr) e Arsênio (As) em Postes de Madeira Preservada Com Arseniato de Cobre Cromatado

Matias Rossato Sandri¹, Felipe Dalzotto Artuzo², Odirlei Costa³, Paulo Roberto Bairros da Silva⁴, Rômulo Trevisan⁵

¹ Aluno de Graduação/ CESNORS/ UFSM (matias.sandri@gmail.com))

² Aluno de Graduação/ CESNORS/ UFSM (felipeartuzo1@hotmail.com)

³ Aluno de Graduação/ CESNORS/ UFSM (odirleicosta@yahoo.com.br)

⁴ Técnico de Laboratório/ CESNORS/ UFSM (paulo_bairros@yahoo.com.br)

⁵ Professor Adjunto/ CESNORS/ UFSM (romulo_trevisan@yahoo.com.br)

Resumo

Apresenta-se os resultados de um Projeto de Pesquisa onde foram analisados a retenção dos elementos químicos Cobre, Cromo e Arsênio em poste de madeira do gênero *Eucalyptus sp.* preservado com Arseniato de Cobre Cromatado (CCA), poste este proveniente de uma Rede de distribuição de energia elétrica da Região do Alto Uruguai, após sua vida útil. Avaliou-se, ainda, a possível lixiviação destes elementos químicos para o solo através da análise de amostras de solo de diferentes profundidades retiradas do lado de 6 (seis) postes de madeira tratados com CCA. Realizou-se um total de 72 (setenta e duas) análises em amostras de solo e 47 (quarenta e sete) análises em amostras de madeira tratada. Caracterizou-se a constituição química do poste de madeira tratado com CCA bem como a sua possível lixiviação dos elementos deste para o solo ao seu redor. O método analítico empregada foi a Espectrometria de Energia dispersiva por Fluorescência de Raios-X que é uma técnica multielementar, não destrutiva, que permite a realização de análises quali-quantitativas de elementos.

Palavras-chave: Madeira Tratada. CCA. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Área Temática: Impactos Ambientais

Abstract

*It presents the results of a research project which analyzed the retention of the chemical elements copper, chromium and arsenic in the wood pole *Eucalyptus sp.* preserved with chromate copper arsenate (CCA), this post from a distribution network of electric power in the region of the Upper Uruguay, after its useful life. We assessed also the possible leaching of chemicals into the soil through the analysis of soil samples taken from different depths on the side of 6 (six) wooden posts treated with CCA. We conducted a total of 72 (seventy two) analysis in soil samples and 47 (forty seven) analysis on samples of treated wood. Characterized the chemical constitution of the treated wood poles with CCA and its possible leaching of elements into the soil around them. The analytical method employed was the energy dispersive spectrometry by X-ray fluorescence multielement technique which is a non-destructive, allowing the analysis of qualitative and quantitative elements.*

Key words: Treated Wood. CCA. Fluorescence Spectrometry X-ray

Theme Area: Environmental Impacts



1. Introdução

A madeira é um material de origem orgânica, sendo um recurso natural renovável seu uso é considerado ecologicamente correto para diversos fins. Em função de sua estrutura anatômica e composição química, a madeira sofre deterioração por agentes biológicos como microrganismos (bactérias e fungos), insetos (coleópteros e térmitas) e brocas marinhas (moluscos e crustáceos), sendo que, os fungos apodrecedores são seus maiores inimigos, seguidos pelos térmitas (cupins), que dentre os insetos xilófagos, apresentam-se como os mais severos agentes deterioradores da madeira (Paes & Vital, 2000).

Quando o uso da madeira envolve a possibilidade de ocorrer degradação biológica, torna-se necessário o uso de espécies de alta durabilidade natural ou então de baixa durabilidade, mas que devem ser submetidas ao tratamento preservativo. A escassez de espécies nativas de alta resistência natural à degradação biológica obriga a utilização de outras menos duráveis, principalmente aquelas de rápido crescimento, provenientes de plantios florestais. Atualmente a maioria dos plantios é composta pelos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, que, devido à baixa resistência natural apresentada por estas espécies a organismos xilófagos, ocorre à necessidade de preservá-las, para aumentar a vida útil, reduzindo assim o consumo de madeira e o impacto sobre as florestas nativas remanescentes.

Entre as diferentes alternativas de preservação da madeira, a preservação química tem por base o uso de produtos, métodos, técnicas e pesquisas destinadas a aumentar, mensurar e analisar a durabilidade da madeira. Nesse sentido, a preservação é dada pela aplicação de produtos químicos visando impedir ou mitigar a degradação biológica da madeira.

2. Revisão Teórica

As concessionárias de distribuição de energia elétrica no estado do Rio Grande do Sul têm grande parte de suas redes de distribuição estruturadas sobre postes de madeira, principalmente na área rural. Diante disso, o aumento da vida útil destes postes torna-se economicamente necessário para as empresas desse setor.

A seleção adequada do preservante a ser utilizado e a escolha do método de aplicação são condições fundamentais para conferir uma boa proteção. Este processo de escolha exige o conhecimento das condições de agressividade biológica a que a madeira estará sujeita além de sua permeabilidade e resistência natural.

Atualmente o Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) é o preservante mais utilizado para o tratamento de postes de madeira. O CCA é composto por óxidos, sendo utilizada uma mistura contendo, em média, 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio e 28% de água e inertes (BENTO, 2004).

As funções dos componentes ativos deste preservante incluem ação fungicida do cobre e inseticida do arsênio, além da ação fixadora do cromo com consequente formação de complexo insolúvel através de ligações químicas com os constituintes da madeira. Os sais sofrem reações de fixação no interior da madeira, gerando compostos insolúveis de difícil lixiviação, isto acontece devido à formação de complexos com os componentes poliméricos da parede celular da madeira (FARIAS, 2003).

A eficiência de um tratamento preservativo é determinada pela profundidade de penetração e pela distribuição e quantidade de produto retido pela madeira (HUNT e GARRATT, 1967). Lepage (1986) afirmou que a penetração e retenção dos produtos na madeira são os parâmetros que fornecem o verdadeiro grau de proteção das peças, sendo considerados de máxima importância no controle da qualidade do tratamento. Para Carvalho (1966) e Lepage (1970; 1986) a eficácia do tratamento depende, além desses parâmetros, da toxidez do produto a organismos xilófagos.

Embora o CCA seja o preservante hidrossolúvel mais utilizado no tratamento da madeira e existam inúmeros registros comprovando a sua eficiência, tem aumentado as



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

restrições quanto ao uso da madeira tratada com o CCA. As restrições quanto à utilização do CCA como preservante da madeira, possuem como base, a perda dos componentes do CCA para o solo ao longo do tempo por lixiviação ou por volatilização, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente. Atualmente, o desafio a ser superado é a disposição final dos resíduos gerados após a vida útil dos postes das redes de distribuição de energia elétrica (REMADE, 2006).

Torna-se necessário portanto a preservação química dos postes de madeira, visando aumentar sua vida útil. Porém, depara-se com o problema da geração de resíduos químicos e a difícil tomada de decisão da correta deposição final, seja em aterros sanitários ou incineração.

3. Metodologia

A preservação dos postes de madeira é uma medida que visa o aumento da vida útil dos mesmos, porém em se tratando de postes preservados com CCA as perdas por lixiviação e por volatilização deve ser levada em consideração, pois acarretam riscos de contaminação ao meio ambiente.

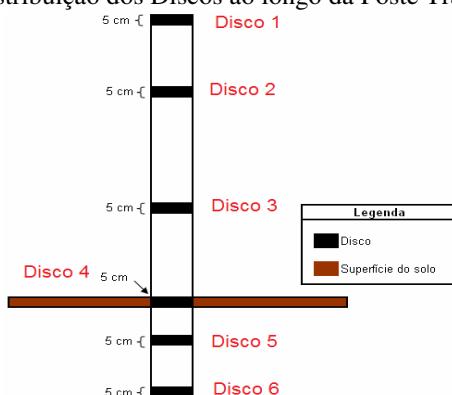
Neste sentido coletou-se 6 (seis) amostras no formato de disco de 1 (um) poste preservado com CCA retirado da rede de distribuição de energia elétrica após sua vida útil, onde analisou-se a retenção de Cu, Cr e As de acordo com as informações obtidas através da placa de identificação do poste, onde encontrou-se o ano em que foi realizado o tratamento bem como o tipo do produto preservante utilizado.

Figura 1 – Extração dos Discos de Madeira Tratada com CCA



As seis (6) amostras do poste foram respectivamente: Da base, na superfície do solo, logo abaixo e acima da superfície do solo, no meio, do topo e logo abaixo do topo.

Figura 2 – Distribuição dos Discos ao longo da Poste Tratado com CCA





3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Na análise das amostras do poste os discos foram divididos em secções de 2 (dois) cm onde realizou-se uma repetição em cada secção totalizando 47 (quarenta e sete) análises.

Considerando a possibilidade de perdas de CCA dos postes para o solo por meio do processo de lixiviação coletou-se amostras de solo de diferentes profundidades, ou seja, 15 cm, 30cm, e 50 cm retiradas do lado de 6 (seis) postes, e a 5 (cinco) metros em direção aleatória dos mesmos postes a uma profundidade de 15 cm, agindo esta como testemunha, lembrando que postes eram igualmente preservados com CCA.

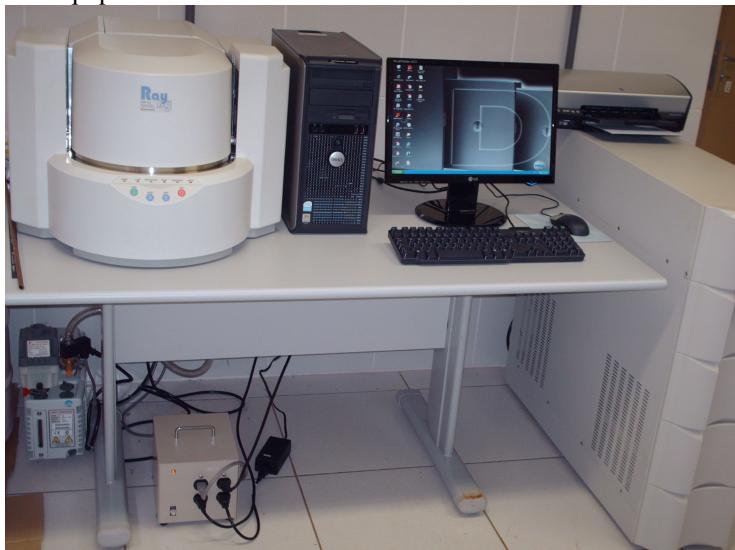
Figura 3 – Extração das Amostras de Solo próximas a Postes tratados com CCA



Após a coleta as amostras de solo passaram por um processo de secagem através de uma estufa laboratorial, posteriormente as amostras foram moídas utilizando-se para tanto um moinho de facas laboratorial. As amostras foram analisadas em triplicata, totalizando portanto 72 (setenta e duas) análises.

A técnica analítica utilizada em ambos os casos foi a análise quali-quantitativa das amostras do poste e de solo através da Espectrometria de Fluorescência de Raios - X. A análise por espectrometria de fluorescência de raios - X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios - X detectados por unidade de tempo) dos raios - X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

Figura 4 – Equipamento EDX-720 Shimadzu do CESNORS utilizado nas Análises



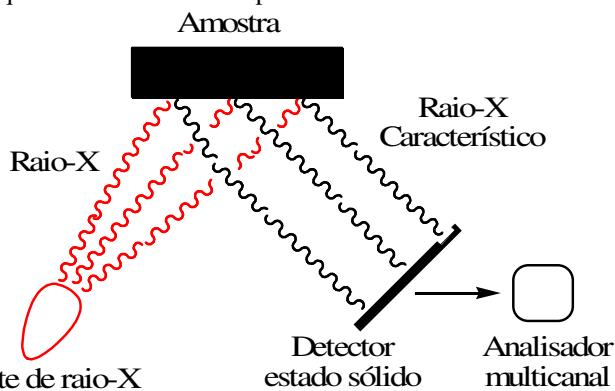


3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Quando um elemento de uma amostra é excitado pelo feixe de Raios-X, este tende a ejectar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de Raio-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por Fluorescência de Raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos Raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses Raios-X (Nascimento, 1999).

Figura 5 – Esquema Básico de um Espectrômetro de Fluorescências de Raios-X



Fonte: WASTOWSKI et al (2010)

Em uma amostra excitada por um feixe primário de raios-X, os elementos presentes na amostra absorvem os fôtons de Raios-X, decaem e emitem fluorescência característica, a fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e “classificada” de acordo com sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência (comprimento de onda versus Intensidade). A partir do espectro de fluorescência são obtidas informações sobre concentrações de elementos na amostra, presença ou não de determinado elemento, perfis de profundidade de filmes finos, mapeamento químico (análise localizada da concentração de elementos na amostra), e várias outras informações ((Tasch & Damiani, 2000)).

4. Resultados

Ao observarmos as Tabela 2 referente aos discos retirados de postes tratados com CCA notamos que o elemento químico Arsênio aparece somente nos bordos da madeira e sua mobilidade se dá no sentido das fibras da madeira, concentrando-se em maior grau na base do poste de madeira do que no seu topo o que pode indicar a mobilidade deste elemento em direção ao solo com o passar do tempo. O Cobre concentra-se de forma mais intensa nas bordas do disco retirados do poste do que no centro deste e sua mobilidade se dá no sentido das fibras e para o interior da madeira.

O elemento químico Cromo concentra-se de forma mais intensa nos bordos e por ser um elemento ligante que auxilia na fixação dos demais elementos do tratamento não apresenta mobilidade ao longo da estrutura do Poste tratado com CCA. A hipótese de que o Cromo não lixivia ao longo dos anos dos postes de luz para o solo é confirmada na Tabela 1. Pois observa-se que sua variância é mínima nas distintas amostras o que descaracteriza a influência tratamento do poste com CCA na presença de cromo no solo.

A extração de resultados por meio de análise estatísticas dos dados das amostras de solos próximos a postes tratados com CCA pela Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, são apresentados a seguir:

Tabela 1 – Resultado Final das Análises de Solo coletados ao lado de Postes Tratados com CCA



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

Elementos	Média Final das Amostras						Diferença (5m - média)
	15cm	30cm	50cm	5m	Média (Profundidade 15/30/50cm)		
Fe	106023,317	108214,136	119324,710	109984,679	111187,388	-1202,708	
Si	57334,341	55605,008	59461,078	57573,803	57466,809	106,994	
Al	33852,472	32952,407	33502,124	33318,524	33435,668	-117,144	
Ti	13124,456	13401,347	15541,281	13263,262	14022,362	-753,099	
Ca	3298,462	2714,836	2322,500	3388,369	2781,933	606,436	
Ba	6333,291	6309,248	7234,194	7270,256	6625,577	644,679	
K	1541,975	1253,356	1077,503	1344,734	1290,945	53,789	
P	1374,998	1303,266	1331,022	1491,573	1336,428	155,145	
Mn	296,329	2387,263	2567,534	1656,498	2417,042	-760,544	
S	869,244	881,399	1027,706	927,893	926,116	1,777	
V	850,820	873,023	993,428	941,186	905,757	35,429	
Zr	345,390	344,099	394,280	361,929	361,256	0,673	
Cu	296,629	291,376	321,854	307,410	303,287	4,123	
Zn	112,479	112,602	119,384	110,931	114,822	-3,891	
Cr	77,026	77,375	80,058	78,045	78,153	-0,108	
Sr	42,517	24,132	33,738	40,574	33,462	7,112	
Y	42,065	40,332	41,297	38,797	41,231	-2,434	
Nb	33,713	34,478	41,434	34,116	36,542	-2,426	
O	77,230	77,376	75,470	114,893	76,692	38,201	

A extração de resultados por meio de análise estatísticas dos dados das amostras de madeira tratada com CCA pela Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, são apresentados a seguir:

Tabela 2 – Resultado da análise de Discos ao longo de um Poste Tratado com CCA

Disco 1								
REPETIÇÕES								
ELEMENTOS	1	2	3	4	5	6	7	Soma / Média
As	34975,000	0,000	0,000	0,000	26459,900	61426,700	30119,04	
Cu	31819,500	161980,900	77014,910	68733,440	75665,970	312770,100	109042,150	
Cr	300845,500	0,000	0,000	0,000	302021,300	602870,500	304398,5	
Ca	23121,670	573955,500	550049,200	732946,900	608724,500	420158,000	59088,830	297434,600
K	8080,200	54895,810	61424,920	38789,860	98213,350	19570,000	39964,740	497037,880
Fe	81987,240	38244,670	46352,820	68334,500	95465,070	11379,720	39174,520	65299,9
Mn	55457,460	70597,490	93573,900	62431,900			30240,630	75605,21
Er	41967,230						41967,230	41967,230
Co	29795,880	42930,380	39943,390	37999,240			150668,890	37667,22
Si		109329,400			151143,000		260471,400	130236,7
S			13303,010				13303,010	13303,01
Sr				26635,990	23578,770		50214,760	25107,38
Tm					10266,400	10266,400		10266,4
Tb						0,000	0	
Al						0,000	0	
Ti						0,000	0	
Zn						0,000	0	
Ba						0,000	0	
Sc						0,000	0	

Disco 2								
REPETIÇÕES								
ELEMENTOS	1	2	3	4	5	6	7	Soma / Média
As	305990,000	0,000	0,000	0,000	0,000	267120,900	66114,400	30000,7
Cu	307975,500					53130,660	33818,010	69567,000
Cr	27974,500	35459,150	34965,570	58666,370	0,000	15845,830	46146,100	25145,700
Ca	2685,680	31262,200	40408,400	40929,400	310851,300	48952,800	27750,500	42161,140
K	14981,440	8336,190	33441,420	4222,0	80034,094	18621,990	25367,050	3424,054
Fe	10451,980	137465,700	17446,300	16595,690	16595,690	269556,200	27432,800	105404,970
Mn	19761,940	17902,710	49658,440	53232,260	18390,420	19243,250	20789,010	45351,5
Er							0,000	0
Co		23966,130					49424,610	26571,310
Si	51427,390	352637,000	24054,500	159503,400	163171,800	171938,200	30384,700	82910,200
S	5700,119	61425,850	64903,020	42233,550	34653,870	22361,370	26966,260	530,263
Sr						10181,650		10181,650
Tm				44544,100			44544,100	44544,10
Tb					53910,050		53910,050	538,755
Al						0,000	0	
Ti						0,000	0	
Zn					30346,860		30346,860	30346,86
Ba						5495,649	5495,649	5495,649
Sc						0,000	0	

Disco 4								
REPETIÇÕES								
ELEMENTOS	1	2	3	4	5	6	7	Soma / Média
As	321675,600	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	48463,860
Cu	304293,600	55452,400	60142,650	59276,150	78151,880	6698,232	14597,410	5970,740
Cr	276528,900	28531,220	72154,150	0,000	32344,060	0,000	16158,400	25185,840
Ca	31278,940	37307,300	330198,900	64987,700	540827,200	12381,500	169520,000	15453,700
K	4122,415	54577,770	23464,040	12720,850	66651,500	7801117	14533,690	19594,620
Fe	19364,240	12029,000	13351,800	8479,090	63576,280	14992,500	14097,000	142651,800
Mn	26035,700	18280,420	480,2230	4899,173	7863,517	9916,407	9281,867	165264,411
Er							0,000	
Co		22762,080	11068,210					33845,290
Si	33446,160	282526,100	29845,500	10572,100	14768,900	40820,600	353769,600	69929,440
S	5777,366	36501,940	47326,380	10445,710	20770,990	29747,350	5686,365	17282,200
Sr				17093,900		3089,194		20183,094
Tm							0,000	0
Tb							0,000	0
Al							24682,300	234087,300
Ti							28034,770	25629,220
Zn	3512,614			15740,020				19253,534
Ba							8029,604	8025,604
Sc							0,000	0

Disco 5								
REPETIÇÕES								
ELEMENTOS	1	2	3	4	5	6	7	Soma / Média
As	316303,800	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	32921,400
Cu	257317,300	135515,200	77028,640					64957,920
Cr	37551,600	34600,060	38281,490	240,000	0,000	65826,510	38945,190	279981,600
Ca	24007,230	652224,500	378807,100	46959,800	52027,500	63497,120	23318,310	214192,160
K	4287,837	105917,300	49496,780	50099,400	35729,180	36936,500	11231,640	293688,537
Fe	56932,630	107198,700	91450,210	80745,790	5177,243		386607,925	64434,64
Mn			45390,810	57413,430	69707,610			17251,950
Er						0,000	0	
Co						42526,190	47351,930	
Si			217192,300	13536,000	140525,700			89878,120
S	3934,655			35328,630	2730,039			495,24,000
Sr							66603,315	22011,11
Tm							0,000	0
Tb							0,000	0
Al							0,000	0
Ti							0,000	0
Zn							0,000	0
Ba							0,000	0
Sc							10515,790	10515,79



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

5. Conclusão

Aparentemente pode-se concluir que o Arsênio, assim como o Cobre, lixívia em direção ao solo em postes de madeira utilizados nas redes de distribuição elétrica e sua presença ocorre apenas nas partes externas do poste, região correspondente aos vasos lenhosos da madeira, o que era de se esperar, pois a fixação do CCA no poste se da pela técnica de substituição de seiva. Já o Cromo, elemento ligante e de fixação dos demais não sofre mobilidade ao longo da estrutura do poste de madeira.

Há perspectiva de estudos futuros, no Grupo de Pesquisa de Gerenciamento Ambiental e Manejo e Recursos Hídricos, relativos a este assunto já que ainda podem-se caracterizar qual o grau de contaminação que o uso de CCA pode causar e qual o melhor descarte possível para a madeira tratada no fim de sua vida útil.

6. Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Mourões de madeira preservada para cercas, NBR 9480. Rio de Janeiro, 1986. 18 p.

BENTO, F.R., MASCARO, L. H., SALES, A. Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada com Produtos Hidrossolúveis. Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba/PR, 2004.

CARVALHO, A. Impregnação de madeira para construções rurais. Lisboa: Direção Geral dos Serviços Florestais e Agrícolas, 1966. 98p. (Estudos e Informação, 227).

FARIAS SOBRINHO, D. W. 2003. Viabilidade técnica e econômica do tratamento preservativo da madeira de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw) D.C.), pelo método de substituição da seiva. Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Brasil. 52 p.

HUNT, G.M.; GARRATT, G.A. Wood preservation. 3. ed. New York, Mc Graw-Hill, 1967. 433p.

LEPAGE, E.S. Métodos de análises químicas empregados em preservação de madeira. Preservação da Madeira, v. 1, n. 2, p. 49-65, 1970.

LEPAGE, E.S. et al. Métodos de tratamento. In: LEPAGE, E.S., (Coord.). Manual de preservação de madeiras. São Paulo: IPT, 1986. v. 2. p. 343-419.

LEPAGE, E.S. Preservativos e sistemas preservativos. In: LEPAGE, E.S. (Coord.). Manual de preservação de Madeiras. São Paulo: IPT, 1986. v. 1. p. 279-342.

NASCIMENTO, Virgilio F: (1999). *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Disponível em: <<http://scholar.google.com.br/scholar?Virgilio+Nascimento>>, Acessado em: 16/06/2010.

PAES, J.B.; VITAL, B.R. Resistência natural da madeira de cinco espécies de eucalipto a cupins subterrâneos em testes de laboratório. Revista Árvore, V. 24, (1), pp. 1-6. 2000.

Revista da Madeira. Postes de eucalipto tratado. São Paulo: n.97, ano XVI, Jun. 2006.



3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 25 a 27 de Abril de 2012

TASCH, Peter; DAMIANI, Furio: (2000). *Técnicas de Análise e Caracterização de Materiais: XRF - X Rays Fluorescence Spectroscopy.* Disponível em: <<http://dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XRF.pdf>>, Acessado em: 16/06/2010

WASTOWSKI, Arci Dirceu et al (2010). ‘Caracterização dos Níveis de Elementos Químicos em Solo, Submetidos a diferentes Sistemas de uso e manejo, utilizando Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF)’. In: *Química Nova*. São Paulo/BRA: SBQ