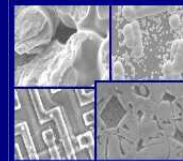




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

PADRONIZAÇÃO DE ENSAIOS PARA IDENTIFICAÇÃO DE PRESERVANTES EM POSTES DE MADEIRA E SOLOS DE ÁREAS CONTROLADAS

HELDIANE SOUZA DOS SANTOS

Licenciada em Química

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: PROF(A). DR(A). CARLA M. NUNES AZEVEDO

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao Projeto: Otimização de Processos de Retratamento e Controle de Postes de Madeira Utilizados em Redes de Energia Elétrica - Fase III

**Porto Alegre,
Agosto de 2010**

*Dinheiro, corpo e tempo,
busca usá-las no bem.
Transfere-se a fortuna de uma
casa a outra casa.
O corpo se desgasta na
passagem do tempo.
Patrimônio que ajuntes,
deixarás entre heranças.
Segundo as leis de Deus, tens
somente o que dás. O que
deres aos outros é o que terás
contigo.
(Emmanuel)*

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Mantovani e a minha filha Thaís pela compreensão das minhas ausências, pelo carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Para conquistar nossos objetivos, muitas pessoas participam dessa caminhada, tendo cada uma delas um importante papel.

Ao professor Marçal Pires pela orientação, apoio e amizade durante todos os anos em que trabalhamos juntos proporcionando-me a oportunidade de crescimento profissional e intelectual.

À professora Carla Azevedo pela co-orientação, dedicação, sugestões, companheirismo e apoio durante a realização do trabalho.

Ao meu marido Mantovani e minha filha Thaís, principalmente pelo amor, paciência, compreensão, carinho e respeito durante todo o decorrer do trabalho.

Aos colegas do LQ-Amb, em especial Suzana Frighetto Ferrarini e Luciana Gampert Miranda, bem como toda a equipe do projeto madeira, pelo apoio às atividades, companheirismo, paciência, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho.

Às professoras Vera e Rosângela do LQ-Amb.

À AES Sul pelo financiamento do projeto.

À empresa Postes Mariani pelas amostras e soluções cedidas.

A tantas outras pessoas não mencionadas, a minha eterna gratidão pela contribuição neste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS.....	13
RESUMO	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS.....	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Características Químicas da Madeira.....	20
3.2. Características Físicas da Madeira.....	21
3.3. Preservação de Madeiras	22
3.3.1.1. Arseniato de cobre cromatado (CCA).....	24
3.3.1.2. CCA e restrições na legislação	25
3.3.1.3. Preservantes à base de boro e flúor.....	26
3.4. Análise Química de Preservantes de Madeira	26
3.4.1. Metodologias de preparo da amostra	28
3.4.2. Preparação da amostra de madeira	31
3.4.3. Análise de fluoreto e boro em amostras de solo e madeira.....	32
3.5. Penetração dos Preservantes na Madeira Tratada	34
4. METODOLOGIA.....	37
4.1. Impregnação de madeira com CCA.....	37
4.2. Impregnação de madeira com boro e flúor.....	39
4.3. Preparação das amostras e amostragem	40

4.3.1. Amostras de postes de madeira	40
4.3.2. Amostras de solos	43
4.3.2.1. Método de extração para fluoreto em solos.....	44
4.3.3. Preparo da amostra de solução preservante contendo CCA 60%	44
4.3.4. Preparo das soluções de preservantes contendo boro e boro/flúor	45
4.3.5. Decomposição da madeira para análise de CCA	47
4.3.5.1. Desenvolvimento da metodologia de decomposição das amostras de madeira tratadas com CCA.....	47
4.3.6. Decomposição da madeira para análise de boro e flúor	48
4.3.6.1. Decomposição da Madeira para análise de boro.....	48
4.3.6.2. Decomposição da Madeira para análise de flúor.....	48
4.4. Análises Físicas	48
4.5. Análises Químicas	49
4.5.1. Análises por espectrometria de absorção atômica	49
4.5.1.1. Análises por geração de hidretos	49
4.5.1.2. Materiais e reagentes	50
4.5.1.3. Preparo das curvas analíticas.....	50
4.5.2. Análise de boro por Espectroscopia de Absorção molecular Ultravioleta/Visível.....	51
4.5.3. Análise de fluoreto por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo	52
4.5.3.1. Materiais e reagentes	52
4.5.3.2. Preparo da curva analítica	52
4.5.3.3. Determinação do fluoreto por potenciometria utilizando eletrodo de íon seletivo	53
4.5.4. Análise do fluoreto por cromatografia iônica.....	53
4.5.5. Análises da madeira por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)	54
4.6. Identificação da presença de CCA – testes colorimétricos.....	55
4.7. Identificação da presença de boro – teste colorimétrico	55
4.8. Tratamento e disposição dos resíduos de laboratório.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. Análises por espectrometria de absorção atômica	56
5.1.1. Curvas Analíticas para cobre, cromo e arsênio	56
5.2. Análise da solução preservante (CCA tipo C).....	59

5.3. Desenvolvimento de metodologia de decomposição para amostras de madeira	59
5.3.1. Influência da temperatura de moagem para madeira	60
5.3.2. Influência do tempo de decomposição	60
5.3.3. Influência da quantidade de amostra.....	62
5.3.4. Influência da temperatura de decomposição	63
5.4. Análise da madeira preservada.....	64
5.4.1. Análise da madeira impregnada com CCA.....	64
5.4.2. Análise de postes preservados novos	68
5.4.3. Análise de postes retirados de serviço	69
5.4.4. Análise de mourões da Área de Teste Controlada	70
5.5. Curvas Analíticas para o elemento boro	72
5.5.1. Análises de bastonete de boro e boro/flúor	73
5.6. Análises por espectroscopia de absorção molecular	74
5.6.1. Teste da Azometina-H	74
5.7. Análises potenciométricas utilizando eletrodo seletivo de fluoreto	75
5.8. Análises por cromatografia iônica.....	76
5.8.1. Análise de bastonete de boro/flúor	76
5.8.2. Mourões da Área de Teste Controlada e madeira impregnada.....	77
5.8.3. Solos	79
5.9. Aplicação de testes colorimétricos	80
5.9.1. CCA	80
5.9.2. Boro	81
5.10. Considerações finais sobre os testes colorimétricos	81
6. CONCLUSÕES	84
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	86
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXOS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura da celulose (Adaptado de Klock <i>et al.</i> , 2005)	21
Figura 3.2. Esquema das etapas de preparação da madeira para análises químicas. (Adaptada Klock <i>et al.</i> , 2005).....	32
Figura 3.3. Aplicação de diferentes corantes em amostra de madeira sem tratamento e em amostras de madeira com diferentes níveis de retenção. Adaptada de Solo-Gabriele (2002).....	35
Figura 3.1. Esquema de um poste novo destacando as diferentes regiões onde as amostras foram coletadas em relação à base do poste.....	38
Figura 3.2. Aparatos para impregnação a vácuo; (A) dessecador para vácuo; (B) béquer para tratamento; (C) blocos de madeira para teste; (D) contra peso; (E) solução de tratamento; (F) tubos de silicone; (G) válvula de fechamento de três vias; (H) frasco contendo solução de tratamento; (I) válvula de controle de pressão; (K) frasco para armadilha de vácuo; (L) válvula de fechamento de ar; (M) linha para fonte de vácuo. Fonte: AWWA E10 – 08 (2008).....	39
Figura 3.3. Área de Teste Controlada em Canoas/RS.....	41
Figura 3.4. (A) Descrição do comprimento dos mourões, assim como a altura dos cortes feitos. (B) Comprimento dos mourões e a forma como foram feitos as divisões e cortes gerando corpos de prova para testes mecânicos.	42
Figura 3.5. Esquema de coleta de amostras dos discos dos mourões da Área de Teste Controlada.....	43
Figura 3.6. Esquema de coleta de amostras de solos na Área de Teste Controlada.....	44
Figura 3.7. (A) Preparo da solução de bastonete de boro, (B) Preparo da solução de bastonete de boro/flúor. FAAS*: Espectrometria de absorção atômica, EIS*: Eletrodo íon seletivo.....	46
Figura 5.1. Curva de calibração do elemento Cu obtida por FAAS para (a) altas concentrações (0 – 800 mg L ⁻¹) e (b) baixas concentrações (0 – 10 mg L ⁻¹).....	57
Figura 5.2. Sistema montado para impregnação dos blocos de madeira in natura segundo AWWA E10-08 (2008).....	65

Figura 5.3. Curva analítica obtida por FAAS para o elemento boro.....	73
Figura 5.4. Curva de calibração para fluoreto obtida por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo.	76
Figura 5.5. Aplicação de teste colorimétrico para identificar a presença de Cu em poste de madeira (novo) tratado com CCA. Corante 1: PAN e corante 2: cromo azurol S.	81
Figura 5.6. Teste colorimétrico para presença de boro em mourões da Área de Teste Controlada de Canoas, retirados do solo e analisados em janeiro de 2009.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Composição química elementar da madeira.....	20
Tabela 4.1. Pontos da curva multielementar a partir dos padrões comerciais Titrisol® Merck.	51
Tabela 5.1. Comparação entre as absorvâncias para curvas monoelementares e multielementares obtidas por FAAS em diferentes dias.	58
Tabela 5.2. Análise do produto comercial Tanalith® (CCA tipo C) por espectrometria de absorção atômica.....	59
Tabela 5.3. Teste de moagem utilizando amostras de madeira de postes retirados de serviço, obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As.	61
Tabela 5.4. Teste de decomposição utilizando amostras de madeira impregnada com CCA (3,5% m/m).	61
Tabela 5.5. Teste da quantidade de massa utilizando amostras de madeira impregnada com CCA (3,5% m/m), obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As.....	63
Tabela 5.6. Teste de temperatura utilizando amostra de poste madeira (1765/1868) retirado de serviço, obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As.....	64
Tabela 5.7. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As da impregnação das espécies <i>C.Citriodora</i> , <i>E. Grandis</i> , <i>E. Saligna</i> com CCA 1% realizada em laboratório.	66
Tabela 5.8. Comparação entre os resultados obtidos por decomposição em estufa por FAAS - PUCRS e IPT – Com adaptação de norma AWPA A11-93 e BSI (Padrões Britânicos) BS 5666: Parte 3 (1991) por AAS.....	66
Tabela 5.9. Comparação entre diferentes técnicas analíticas instrumentais: FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As (decomposição em estufa); XRF (amostra sólida).....	68
Tabela 5.10. Retenção de óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para postes novos preservados com CCA	69
Tabela 5.11. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para amostras de postes retirados de acordo com seu estado de conservação.....	70

Tabela 5.12. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para amostras de mourões da Área de Teste Controlada.	71
Tabela 5. 13. Concentrações de boro para mourões da Área de Teste Controlada obtidas por espectroscopia de absorção molecular	74
Tabela 5.14. Concentrações de flúor (mg kg^{-1}) para os mourões da Área de Teste Controlada obtidas por EIS.	77
Tabela 5.15. Comparação da concentração de flúor (mg kg^{-1}) obtida por eletrodo íon seletivo e cromatografia iônica.	79
Tabela 5.16. Concentrações de flúor (mg kg^{-1}) para os mourões nº 3 e 5 da Área de Teste Controlada de Canoas/RS.	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Parâmetros para classificação dos postes referentes ao seu estado de conservação.....	40
Quadro 3.2. Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.	49
Quadro 3.3. Parâmetros instrumentais do HG-AAS.....	50
Quadro 3.4. Reagentes utilizados para a preparação das soluções padrão e de trabalho.	54

LISTA DE SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AWPA	American Wood Preserver's Association
CCA	Arseniato de Cobre Cromatado
CCB	Borato de Cobre Cromatado
CI	Cromatografia Iônica
FAAS	Espectrometria de Absorção por Chama
FCAP	Preservante a base de flúor, cromo, arsênio e fenóis
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HG-AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica com Geração de Vapor Hidreto
M	Molar
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia por Dispersão de Energia
pH	Potencial Hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoroetileno
XRF	Espectrometria de Fluorescência por Raios-X
TBTO	Tributil-estanho

RESUMO

SANTOS, Heldiane S. **Padronização de Ensaio para Identificação de Preservantes em Postes de Madeira e Solos de Áreas Controladas**. Porto Alegre. 2010. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Atualmente o arseniato de cobre cromatado (CCA) é o preservante mais utilizado para o tratamento de postes de madeira. O CCA é composto por uma mistura contendo, em média, 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio, 28% de água e inertes. A utilização de novos preservantes de madeira à base de boro e flúor também é uma alternativa em processos de retratamento preventivo de postes em serviço, garantindo uma sobrevida de até dez anos para essas estruturas. Neste contexto, o objetivo desse trabalho é otimizar uma metodologia para a determinação de preservantes à base de Cr, Cu e As em postes de madeira novos e em serviço. Pretende-se ainda, avaliar preservantes de madeira menos agressivos ao meio ambiente, à base de boro e flúor, verificando aspectos relacionados à sua retenção ao longo do tempo em condições locais e o impacto em solos de áreas controladas.

Palavras chave: absorção atômica, CCA, madeira, retratamento, solo.

ABSTRACT

SANTOS, Heldiane S. **Standardization of Assays for the Identification of Wood Preservatives wood poles and Soil Areas Controlled.** Porto Alegre. 2009. Work plan. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Currently, chromate copper arsenate (CCA) is the most widely used preservative for the treatment of wood poles. The CCA is composed of a mixture containing, on average, 34% chromium oxide, 13% cupric oxide, 25% of arsenic pentoxide, 28% of water and inert is used. The use of new wood preservatives based on the boron and fluorine is also an alternative in cases of preventive retreatment of poles in service, ensuring an extended lifetime of up to ten years for those structures. In this context, the objective of this work is to optimize a methodology for the determination of preservatives based on Cr, Cu and As in new wood poles and in those already in use as well. This project also aims to evaluate wood preservatives which are less harmful to the environment, based on boron and fluorine, verifying aspects of their retention over time in local conditions and the impact on soils from controlled areas.

Key-words: atomic absorption, CCA, wood, retreatment, soil.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A madeira é um material de origem biológica com grande utilização em diversas áreas e, por ser considerado um recurso renovável, possui inúmeras vantagens em relação a outros materiais como metal e concreto. Uma das suas aplicações é a utilização em postes para eletrificação e telefonia (Bento, 2004). As concessionárias de distribuição de energia elétrica do estado do Rio Grande do Sul têm grande parte de suas redes de distribuição estruturadas sobre postes de madeira. Na AES Sul Distribuidora Gaúcha de Energia S.A., detentora da concessão de distribuição de energia elétrica na região Centro-Oeste do Rio Grande do Sul, atualmente, a maioria dos postes utilizados são de madeira. Diante disso, a ampliação do ciclo de vida útil dos postes torna-se muito atrativa para as empresas do setor elétrico, uma vez, que o processo de produção, substituição e disposição final dos resíduos gerados demanda custos significativos. A AES Sul possui cerca de 750 mil postes em serviço e com uma substituição anual em torno de 22 mil postes, dessa forma, torna-se necessário diagnosticar o estado de conservação dessas estruturas e avaliar a sua real durabilidade na rede. (Pires, 2009)

Por se tratar de um material orgânico, a madeira está sujeita à ação de organismos biodeterioradores (fungos e insetos). No Brasil, um país de clima tropical, onde a média de temperatura é de 25 °C e com uma grande biodiversidade, os processos naturais de biodeterioração da madeira podem ocorrer rapidamente. (Brazolin *et al*, 2001)

Segundo Lelis e colaboradores (2001), biodeterioração é um termo utilizado para designar alterações indesejáveis produzidas, direta ou indiretamente, por seres vivos, em diversos materiais utilizados pelo homem. Em alguns aspectos, é um processo indesejável, pois causa prejuízos ao homem, tanto por ataque de fungos como por ataque de insetos em componentes de madeira.

Para atenuar ou até mesmo impedir a deterioração da madeira, algumas medidas tem sido adotadas, como a introdução de alterações químicas permanentes na estrutura dos componentes da madeira ou ainda, a incorporação de substâncias que lhe confirmam maior resistência, como preservantes ignífugos e acabamentos superficiais. (Revista da Madeira, 2005).

Os preservantes utilizados na proteção da madeira são substâncias químicas tóxicas principalmente aos fungos, bactérias e insetos xilófagos. A toxicidade desses produtos e os possíveis impactos ao meio ambiente e à saúde da população são aspectos importantes a serem considerados. Além dos testes de laboratório, os ensaios desses preservantes de madeira devem contemplar situações idênticas àquelas encontradas na aplicação em campo. Além disso, para a escolha do produto mais adequado às necessidades das empresas do setor, é fundamental que as variáveis ambientais sejam corretamente analisadas.

Dentre os produtos destinados ao tratamento preservante, atualmente disponíveis no mercado, os do tipo CCA (arseniato de cobre cromatado) são considerados de alta eficiência, conferindo longa durabilidade à madeira tratada (Freitas, 2002). Dentro desse contexto, sendo o preservante hidrossolúvel CCA o mais utilizado em um grande número de países para o tratamento da madeira, torna-se necessário um estudo detalhado do mesmo em sua estrutura. Estes compostos são altamente efetivos sendo fixados na madeira pela formação de compostos insolúveis. As soluções deste produto não têm odor, não são corrosivos aos metais e são quimicamente estáveis à temperatura ambiente (Wilkinson, 1979).

A utilização de novos preservantes de madeira à base de boro e flúor também é uma alternativa para uso em processos de retratamento preventivo de postes em serviço, garantindo uma sobrevida de até dez anos para essas estruturas. O boro tem sido utilizado por possuir baixa volatilidade e baixa toxicidade em mamíferos, suas soluções aquosas são incolores, inodoras e não corrosivas; inseticidas e fungicidas à base de boro são eficazes e de baixo custo. (Nunes, 1997; Yalinkilic et al. 1999a)

Estudos em áreas controladas indicaram uma migração significativa do flúor para o solo próximo aos postes retratados, enquanto que os níveis de boro apresentaram-se próximos ao nível de solos de áreas não controladas (nível de

fundo). Cabe destacar a maior toxicidade do flúor comparado ao boro, que é considerado um micronutriente em solos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo otimizar uma metodologia para a determinação de preservantes à base de Cr, Cu e As em postes de madeira novos e em serviço. Serão também avaliados, preservantes de madeira menos agressivos ao meio ambiente, a base de boro e flúor, verificando aspectos relacionados à sua retenção ao longo do tempo em condições locais, bem como o impacto em solos de áreas controladas.

2.1. Objetivos Específicos

- Estabelecer procedimento de amostragem e preparação da amostra de solos e de postes de madeira.
- Otimizar os métodos de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) para Cu, Cr e B e geração de hidretos (HG-AAS) para As visando a determinação dos elementos presentes na madeira preservada e nas soluções dos preservantes, comparando-as com métodos diretos de análise.
- Determinar a concentração de fluoreto na madeira, no solo e no preservante, através da técnica potenciométrica por eletrodo íon seletivo (EIS) e cromatografia iônica (CI), bem como verificar a possível contaminação do solo pelo uso de preservantes de madeira a base de flúor.
- Determinar a concentração de boro na madeira através da técnica de espectrometria molecular no UV-Vis com a utilização do reagente colorimétrico azometina H.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Características Químicas da Madeira

Segundo Klock e colaboradores (2005), a composição química elementar das espécies de madeira tanto coníferas como folhosas não diferem entre si, os principais elementos são Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O) e em quantidades menores Nitrogênio (N). Além desses elementos encontram-se pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros. A Tabela 3.1 apresenta a composição química elementar média típica da madeira.

Tabela 3.1. Composição química elementar da madeira.

Elemento	Percentual (%)
C	49 – 50
H	6
O	44 – 45
N	0,1 -1

Adaptado de Klock *et al.*,2005

Os principais componentes moleculares da madeira são a celulose, a hemicelulose e a lignina. As proporções de lignina e polioses (hemiceluloses) diferem em coníferas e folhosas, enquanto que a celulose é um componente uniforme da madeira.

De acordo com Oliveira (1997), a hemicelulose é um conjunto de componentes poliméricos amorfos presentes em vegetais fibrosos constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais.

A lignina é um composto aromático de alta massa molar exercendo a função de cimento ou adesivo, dando rigidez e dureza aos conjuntos de cadeia de celulose. A celulose é o principal componente da parede celular da madeira, pode

ser caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose. A estrutura da celulose é constituída pela união de moléculas de β -glucose através de ligações β -1,4-glicosídicas (Fig. 3.1). Sua hidrólise completa produz glicose. A celulose é um polímero de cadeia longa de peso molecular variável, com fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n=200$.

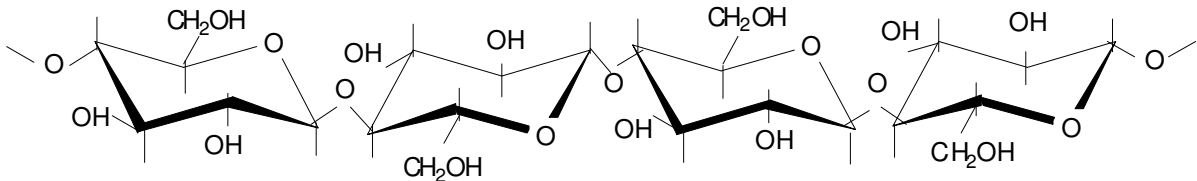


Figura 3.1. Estrutura da celulose (Adaptado de Klock *et al.*, 2005)

3.2. Características Físicas da Madeira

Como a madeira é um material higroscópico, a relação água-madeira é muito importante em vários campos da tecnologia. Os resultados das análises são usualmente relatados como teor de umidade. O teor de umidade da madeira corresponde à relação entre a massa da água nela contida e a massa da madeira seca, dada por:

$$\%U = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100$$

(3.1)

onde:

m_i : massa inicial da madeira, em gramas;

m_s : massa da madeira seca, em gramas.

Segundo a NBR 7190:1997, a determinação do teor de umidade serve para orientar a escolha de métodos preservativos para a preservação da madeira. O mais simples, rápido e frequentemente utilizado é o método de secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até atingir massa constante (NBR 7190:1997). O valor da umidade em temperaturas acima de 60°C pode volatilizar os elementos preservantes contidos na madeira tratada, em especial o elemento As. O método da secagem a vácuo em

dessecador com anidrido fosfórico, geralmente fornece resultados mais precisos, mas apresenta a desvantagem de requerer períodos muito longos (Klock, 2005).

A densidade é uma das propriedades físicas mais importantes na caracterização da madeira, visto que sua variação afeta a resistência mecânica e a estabilidade dimensional da madeira. Em termos químicos, é reflexo da porcentagem dos diferentes constituintes, ou seja, celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (Arganbright, 1971). Foekel e colaboradores (1971) relatam que a densidade é um importante fator na determinação das propriedades físicas e mecânicas que caracterizam diferentes espécies de madeiras, diferentes árvores de uma dada espécie e diferentes regiões de uma mesma árvore.

Dependendo da condição de umidade da amostra, a densidade pode ser descrita de várias formas. As duas mais usuais são a densidade básica e a densidade aparente. A primeira forma relaciona a massa da madeira completamente seca em estufa, com seu respectivo volume saturado. A massa seca é determinada mantendo-se os corpos de prova em estufa a 105 ± 2 °C até que a massa do corpo de prova permaneça constante. O volume saturado é determinado em corpos de prova submersos em água até atingirem peso constante. A segunda é feita com determinação de massa e volume a um mesmo valor de umidade, que para condições internacionais é de 12% (Oliveira, 1997).

Segundo Logsdon (1998), apesar da densidade da madeira poder ser determinada a qualquer porcentagem de umidade, os resultados obtidos são tão variáveis que a padronização é necessária para fins de comparação. A norma brasileira NBR 7190:1997 adota a umidade de referência de 12%. Além disso, a norma brasileira de retenção e penetração (NBR 6232:1973), expressa as quantidades mínimas de preservante na madeira em kg/m^3 , tornando a densidade uma medida imprescindível para a determinação das mesmas.

3.3. Preservação de Madeiras

Algumas medidas vêm sendo constantemente adotadas para atenuar ou até mesmo impedir a deterioração da madeira. A introdução de alterações químicas permanentes na estrutura dos componentes da madeira ou ainda, a incorporação de

substâncias na madeira que lhe confirmam maior resistência, como preservantes, ignífugos e acabamentos superficiais são os meios promissores mais utilizados para este fim (Revista da Madeira, 2005).

Os preservantes para a proteção da madeira são substâncias químicas tóxicas principalmente aos agentes biológicos de degradação. Dentre esses agentes, cabe destacar os fungos degradadores da madeira que em sua maioria pertencem à classe dos Basidiomicetos podendo provocar a podridão branca quando atacam a parede secundária e a lignina presente na madeira ou a podridão parda quando os fungos nutrem-se dos hidratos de carbono presentes na parede celular causando o escurecimento. Alguns dos fungos xilófagos podem ser observados já nas florestas de eucalipto antes da produção e tratamento de produtos como os postes.

Segundo Brazolin e colaboradores (2003), atualmente o eucalipto, espécie mais utilizada para tratamento de madeiras, tem sido usado na sua forma roliça (postes, mourões e em casas de alto padrão – “log homes”), onde o alburno - porção permeável - é totalmente impregnado com esses produtos. Entretanto, os cerne das espécies de eucalipto são impermeáveis ao tratamento preservativo, podendo ser facilmente deteriorados por organismos xilófagos em condições extremas de uso, como por exemplo, em contato com o solo.

No Brasil, a madeira de *C. citriodora* tem consagrado sua utilização para produção de postes, sendo muito pequena sua utilização na construção civil. Já o *E. grandis* vem aumentando seu espaço neste setor, devido à sua grande disponibilidade. Porém, outras espécies de eucalipto ainda são praticamente desconhecidas do setor madeireiro em função de sua baixa disponibilidade e desconhecimento de suas propriedades (Revista da Madeira, 2001).

3.3.1. Classificação dos preservantes de madeira

Comumente os preservantes são classificados em duas categorias: oleossolúveis e hidrossolúveis. Os oleossolúveis incluem o alcatrão, creosoto, óleo de antraceno, pentaclorofenol, naftenatos, quinolinolato de cobre, e óxido de bis (tributil-estanho) – TBTO. Os mais importantes desta lista são o creosoto e o pentaclorofenol, ambos indicados para o tratamento de madeiras em contato direto

com o solo, não sendo mais utilizados em nosso país devido a restrições na legislação e a elevada toxicidade quando comparados com hidrossolúveis.

Os preservantes de madeira hidrossolúveis são normalmente uma associação de vários sais solúveis em água, compostos por substâncias químicas com ação inseticida e fungicida. Para a introdução das soluções aquosas destes sais na madeira, emprega-se industrialmente um processo de vácuo – pressão onde 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 (Lepage, 1986; Vidor, 2003).

Esta classe de preservante envolve um número maior de substâncias, porém, no Brasil, quatro destes preservantes merecem destaque: CCA (à base de cromo*, cobre e arsênio); CCB (a base de cromo, cobre e boro); FCAP (a base de flúor, cromo, arsênio e fenóis) e preservantes à base de boro e flúor.

3.3.1.1. Arseniato de cobre cromatado (CCA)

O arseniato de cobre cromatado (CCA, do inglês Chromated Copper Arsenate) é atualmente o preservante utilizado em maior escala gerando, conseqüentemente, um volume considerável de madeira tratada no mundo inteiro (Revista da Madeira, 2006).

Esse preservante quando aplicado na madeira, reage tornando-se insolúvel e protegendo-a contra o apodrecimento por fungos, ataque por insetos e furadores marinhos, sendo constantemente empregados em dormentes, postes, mourões, construções residenciais e comerciais, estacas e outros (Revista da Madeira, 2006).

A função dos ingredientes ativos que fazem parte deste produto são:

- cobre – ação fungicida;
- arsênio – atua principalmente como inseticida, porém também se destaca como complementar na ação fungicida do cobre;
- cromo - atua como fixador com a conseqüente formação de complexo insolúvel através de ligações químicas com os constituintes da madeira.

**Sinônimo de crômio (Cr), elemento químico metálico pertencente à classe dos metais de transição, número atômico 24 e massa atômica 51,9961.*

A introdução do preservante na madeira, normalmente é realizada através de processo de vácuo-pressão e, basicamente, consiste nas seguintes etapas:

1. Secagem preliminar
2. Colocação da madeira na autoclave
3. Vácuo para a extração da seiva
4. Enchimento da autoclave com o preservante CCA diluído em água
5. Pressão para adequada penetração do produto na madeira
6. Retirada do líquido remanescente da autoclave
7. Novo vácuo para retirada do excesso de produto
8. Secagem

3.3.1.2. CCA e restrições na legislação

As restrições quanto à utilização do CCA como preservante da madeira, tem sido impostas principalmente pela Comunidade Européia para móveis de jardinagem e decoração onde existe o contato direto com os mesmos. Possuem como base, a perda dos componentes do CCA ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente (Revista da Madeira, 2006). Segundo Ramos (2003) alguns países europeus já proibiram o uso de CCA (Alemanha, Áustria, Suíça, Suécia, Noruega), substituindo-as por formulações inorgânicas sem arsênio. Prevê-se também que a utilização de cobre terá restrições no futuro. No Brasil, não há restrições semelhantes para o uso da madeira tratada com CCA.

Nos Estados Unidos, a United States Environmental Protection Agency (EPA) anunciou que a partir de 31 de dezembro de 2003 foi suspensa a produção de peças de madeira tratada com CCA destinadas para uso residenciais, ou seja, deques, mesas de piquenique, jardinagem, paisagismo, gazebos, cercas residenciais, pátios e passarelas/plataformas. É importante destacar que esta suspensão foi uma decisão voluntária da indústria produtora de madeira preservada nos Estados Unidos (EPA, 2009).

3.3.1.3. Preservantes à base de boro e flúor

O processo de tratamento curativo (retratamento) para postes de madeira em serviço é uma forma alternativa para intervir na biodegradação da madeira, que pode ocorrer devido à ação de agentes biológicos neste caso, os fungos são os principais degradadores. Assim, a utilização de preservantes a base de boro e/ou flúor é uma alternativa complementar ao tratamento tradicional baseado na impregnação da madeira com metais (cobre, cromo e arsênio), (Lepage, 1986).

Atualmente no Brasil, existem dois métodos para o retratamento, um externo que utiliza uma bandagem e um interno que utiliza bastonetes, ambos possuem os preservantes na concentração de 124 g kg^{-1} de boro e 110 g kg^{-1} de flúor. Existe ainda o bastonete contendo somente boro na concentração de 147 g kg^{-1} de boro em octaborato de sódio tetrahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), desenvolvidos pela empresa Preschem. De acordo com o fabricante (Preschem, 2010), a bandagem é um preservante de madeira sólido de liberação gradual pré-formado em faixa de polietileno impermeável. Ele é aplicado na região exterior ao nível do solo em postes de madeira para controlar o apodrecimento de cor marron, branca e macia, bem como o ataque de cupins. Já os bastonetes apresentam-se na forma de bastões sólidos também com liberação gradual dos elementos preservantes utilizados para o controle da deterioração por fungos e cupins no cerne da madeira. Em presença de umidade, o tratamento corretivo contido nestes preservantes dissolve-se lentamente liberando os elementos ativos boro e flúor. Estes difundem livremente pela madeira protegendo-a dos organismos biodegradadores, além de fornecer proteção contra novos ataques.

Como estes preservantes são hidrossolúveis, torna-se necessário analisar não só a difusão destes na madeira, mas também a difusão dos mesmos no solo que envolve o poste em retratamento.

3.4. Análise Química de Preservantes de Madeira

Várias técnicas instrumentais podem ser empregadas para a determinação de metais em madeira, as mais comuns são a espectrometria de absorção atômica por chama - FAAS (Baerthaler, 2006), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado - ICP-MS (Helsen, 1997), a espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP OES (Rybak, 1999) e a cromatografia

iônica – CI (Mitra, 2003), utilizadas para as análises dos extratos após a decomposição da amostra. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR (Tjeerdsma, 2005), a microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS (Bento, 2004) e a espectrometria de fluorescência por raios-X – XRF (Rãmõ, 2001) são métodos diretos utilizados na amostra de madeira sólida sem a necessidade de decomposição da mesma.

A técnica de FAAS destaca-se entre as demais, uma vez que é rápida, eficiente, de fácil utilização e relativamente barata. O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica por chama envolve a medida da intensidade de absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. A FAAS utiliza este fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, metalóides, e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos, ambientais, alimentos, geológicos e tecnológicos (Krug, 2001 e 2006).

Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador. A atomização das amostras pode ser realizada através da chama, em tubo aquecido acoplado a um gerador de hidretos, através da geração de vapor frio e eletrotermicamente em forno de grafite, ou ainda em outros sistemas alternativos (Krug, 2001 e 2005).

Devido à grande sensibilidade, a técnica de geração de hidretos acoplada à espectrometria de absorção atômica tem sido amplamente utilizada para a determinação do elemento arsênio. Elementos como arsênio, antimônio e selênio são de análise difícil por FAAS devido à dificuldade de redução dos compostos destes elementos (especialmente os de estado de oxidação mais elevado) ao estado gasoso atômico. Os compostos do elemento arsênio podem ser convertidos a hidretos voláteis com boro-hidreto de sódio como agente redutor. O hidreto formado dissocia-se em um vapor atômico em temperaturas relativamente moderadas da chama ar-acetileno (Vogel, 2008). O método possui boa sensibilidade, eliminando interferências espectrais comumente encontradas nas soluções analisadas diretamente por espectrometria de absorção atômica (Chanthai *et al.*, 2007).

Em um espectrômetro com atomização por chama, a solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível

gasoso, e levada à chama onde ocorre a atomização. Na chama vários processos complexos inter-relacionados podem ocorrer. Em um primeiro momento, ocorre a dessolvatação, ou seja, a eliminação do solvente com a produção de partículas sólidas extremamente pequenas. A dissociação da maior parte dessas partículas resulta em um gás atômico. Alguns dos átomos que aí se formam se ionizam gerando cátions e elétrons. A quantidade de radiação absorvida pelas espécies atômicas é então medida e relacionada com a concentração via calibração externa (Krug, 2001 e 2006).

De acordo com Silva (2002), a espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica analítica multielementar e não destrutiva usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios-X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. Essa tecnologia tem capacidade de identificar e quantificar a concentração dos metais adicionados para a preservação da madeira, tendo vantagem sobre outros métodos de identificação já existentes, por ser um método direto e geralmente portátil (Block *et al.*, 2007).

A cromatografia iônica é utilizada para a determinação dos íons dos extratos aquosos da madeira preservada contendo flúor. É um método moderno de separação de íons em que essas separações são executadas em uma coluna, constituída de materiais a base de poliestireno e/ou poliacrilato e empacotada por estireno e divinilbenzeno responsáveis pela troca iônica. A retenção está baseada na atração entre os íons do soluto e os sítios carregados ligados à fase estacionária. Esta técnica é considerada uma ferramenta indispensável em laboratórios analíticos, podendo determinar cátions e ânions na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ (Fritz and Gjerde, 2000).

3.4.1. Metodologias de preparo da amostra

A maioria das técnicas analíticas requer a dissolução completa das amostras, envolvendo assim, a transformação de amostras sólidas em soluções para a posterior análise. Para tanto, são utilizados vários processos de decomposição, sendo os mais tradicionais os de decomposição por via úmida, por via seca e por fusão (Krug, 2006).

Decomposição por via úmida

De forma geral, a decomposição de diferentes materiais por via úmida, implica na oxidação da parte orgânica da amostra em fase aquosa, geralmente por aquecimento, em presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de misturas de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Se o procedimento e a escolha dos reagentes forem adequados, é possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e próprias para a análise (Krug, 2006).

A decomposição por via úmida possui grande utilidade para a determinação de baixas concentrações de metais em vários tipos de amostra, uma vez que estes metais são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis que permanecem no meio ácido. As decomposições ácidas são, freqüentemente, realizadas em sistemas abertos ou em sistemas fechados (bombas de digestão revestidas com politetrafluoroetileno (PTFE) ou recipientes de quartzo de alta pressão (Alvarado, 1988). A maioria dos métodos de decomposição ácida, tais como a decomposição total, geralmente realizada na presença de ácido fluorídrico combinado com outros ácidos, que permitem a solubilização de todos os elementos presentes na amostra, envolvem o uso de alguma combinação de cinco ácidos (nítrico, clorídrico, perclórico, fluorídrico, sulfúrico) e peróxido de hidrogênio.

As decomposições por via úmida em forno microondas, citadas na literatura, são utilizadas para diferentes tipos de amostras. Para amostras de madeira, alguns trabalhos são relatados, nos quais os autores utilizam diferentes misturas ácidas e programas de aquecimento para obter a completa decomposição da amostra. Entre as misturas mais utilizadas podem ser citadas: ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, ácido nítrico, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido fluorídrico, ácido nítrico, ácido fluorídrico e peróxido de hidrogênio (Baernthaler, 2006; Curdová, 2004; Górecka, 2006).

Decomposição por via seca

Neste tipo de decomposição a fração orgânica da amostra é queimada a elevadas temperaturas pelo oxigênio do ar (que atua como agente oxidante),

obtendo-se um resíduo inorgânico na forma de cinza solúvel em ácido diluído (Krug, 2006).

Na decomposição por via seca a queima da amostra normalmente é realizada em forno mufla, no entanto, esta queima é inadequada quando o analito é um elemento volátil que pode ser perdido total ou parcialmente devido às altas temperaturas envolvidas. Essas temperaturas podem variar de 450-550 °C. Para evitar estas perdas, podem-se utilizar temperaturas menores, mas, em contrapartida, corre-se o risco da amostra não ser decomposta e dar origem a resultados não exatos.

É usual também a utilização de reagentes auxiliares de queima antes da decomposição da amostra. Estes reagentes podem acelerar a oxidação, prevenir a volatilização de certos componentes das cinzas e evitar reações entre os componentes da cinza e o material do cadinho. Ácidos concentrados como o ácido nítrico e o ácido sulfúrico são utilizados, além de hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, carbonatos de metais alcalinos, nitrato de metais alcalinos terrosos e acetato de magnésio (Krug, 2006).

Decomposição por fusão

Este procedimento de decomposição consiste de uma reação heterogênea entre o fundente e o material da amostra, executada a altas temperaturas. Como resultado, um mineral original ou fases refratárias, são convertidos em formas sólidas diferentes que são facilmente dissolvidas em ácidos, bases ou água.

A decomposição por fusão é uma alternativa aos procedimentos de dissolução com ácidos, sendo indicada para materiais de difícil dissolução em ácidos (cimentos, aluminatos, silicatos, minérios de Ti e Zr, óxidos de Cr, Si e Fe, entre outros) e para materiais que dão origem a soluções ácidas instáveis que possuem componentes facilmente precipitáveis, como a sílica (Curdová, 2004).

Neste procedimento, um eletrólito ácido ou básico é adicionado à amostra finamente dividida, sendo esta mistura aquecida até a obtenção de um líquido claro

que, posteriormente, é solubilizado com água ou ácido diluído (Alvarado, 1988). Os fundentes mais utilizados são: metaborato e tetraborato de lítio, utilizados para amostras com alto teor de sílica (granito, argila e cinzas); carbonato de sódio, para amostras de silicatos e outros compostos refratários; hidróxido de sódio ou de potássio, para materiais contendo silicatos, aluminosilicatos ou carbetos de silício; peróxido de sódio, para sulfetos e ligas metálicas insolúveis em ácidos; sulfato ácido de potássio e pirossulfato de potássio, para óxidos metálicos de Al, Be, Fe, Cr, Mo, Te, Ti, Zr, Nb e Ta; ácido bórico, para silicatos; carbonato de cálcio e cloreto de amônia, para a extração de metais alcalinos em silicatos, entre vários outros (Krug, 2006; Mitra, 2003).

Baerenthaler e colaboradores (2006) utilizaram a decomposição por via seca utilizando para tanto uma temperatura de 550 °C seguida pela decomposição por fusão com metaborato de lítio para a determinação de elementos majoritários em amostras de casca de madeira.

3.4.2. Preparação da amostra de madeira

De forma geral, para propósito de análise química, a madeira precisa ser moída, para assegurar a retirada de porções homogêneas e assim utilizar partes representativas.

O primeiro passo é a transformação da madeira em cavacos, ou operações semelhantes com serras (ou outras) que transformem a madeira em partículas pequenas. A redução posterior pode ser obtida por moagem em equipamentos apropriados como moinhos de martelo, de disco, etc. O aquecimento deve ser evitado para minimizar perdas, bem como a produção de partículas muito finas. Como o tamanho das partículas após a moagem não é homogêneo, a mesma deverá ser peneirada (classificada) para uniformizar a amostra. O material mais grosso deve ser moído novamente.

Não há regra geral para o tamanho das partículas para uso na análise da madeira, porém uma faixa entre 40 e 80 mesh, ou dimensões entre 0,05 e 0,4 mm são usuais (Klock, 2005). A Figura 3.2 mostra um esquema de preparação da madeira para análises químicas.

3.4.3. Análise de fluoreto e boro em amostras de solo e madeira

O flúor é analisado por potenciometria utilizando um eletrodo de íon seletivo que mede a atividade do íon fluoreto. A análise, de fácil aplicação, utiliza um eletrodo de íon seletivo acompanhado de um eletrodo de referência. Para evitar a interferência de outros íons que podem reagir com o fluoreto em solução, utiliza-se uma solução tampão que ajusta a força iônica e o pH (Harris, 2001).

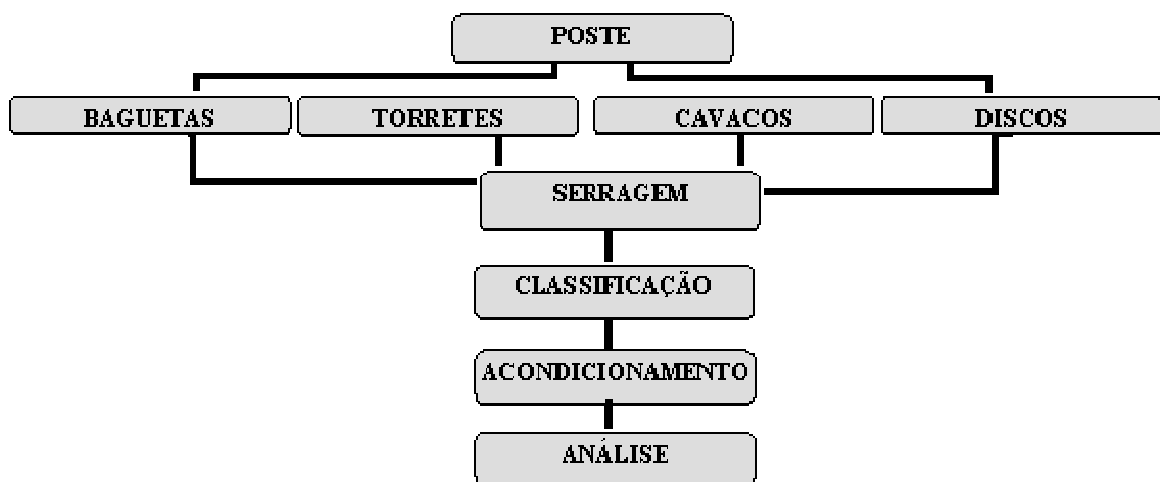


Figura 3. 2. Esquema das etapas de preparação da madeira para análises químicas. (Adaptada Klock *et al.*, 2005).

Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas seletivas a íons. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes. O eletrodo indicador, imerso na solução contendo o analito, desenvolve um potencial, que depende da atividade do analito. Um eletrodo indicador ideal responde de forma rápida e reprodutível a variações na concentração de um analito ou grupo de analitos iônicos (Skoog, 2008).

Eletrodos íon seletivos respondem de uma maneira linear ao logaritmo da atividade do constituinte sobre uma faixa de atividade com ordem de magnitude de quatro a seis. Os eletrodos não consomem as amostras e introduzem contaminações desprezíveis. Como normalmente deseja-se conhecer concentrações e não atividades, é comum o uso de sal inerte para levar todos os padrões e amostras a uma força iônica alta e constante. Se os coeficientes de atividade permanecem constantes, o potencial do eletrodo fornece diretamente concentrações.

Um procedimento rotineiro para medir fluoreto através de eletrodo íon seletivo é diluir a amostra desconhecida em um tampão com alta força iônica contendo ácido acético, citrato de sódio, NaCl e NaOH para ajustar o pH em torno de 5,5. O tampão mantém o padrão e a amostra desconhecida em uma força iônica constante, então o coeficiente de atividade do fluoreto é constante em todas as soluções e pode ser desprezado (Harris, 2001).

Em um eletrodo cristalino para íons fluoreto a membrana consiste em uma fatia de um cristal de fluoreto de lantânio que foi dopada com fluoreto de európio(II) para aumentar a condutividade. A membrana, suportada entre uma solução de referência e a solução a ser medida, mostra uma resposta teórica a variações na atividade dos íons fluoreto de 100 a 10^{-6} mol L⁻¹. O eletrodo é mais seletivo a íons fluoreto que a outros ânions comuns por várias ordens de grandeza; apenas os íons hidróxido parecem causar interferência séria (Skoog, 2008).

Por se tratar de um metalóide, o elemento boro é normalmente analisado por espectrometria de absorção atômica (Mitra, 2003), mas existe a possibilidade de análise a partir de técnica colorimétrica através de reação do boro com azometina-H em meio ácido (Tedesco, 1995). O produto dessa reação absorve no visível e sua concentração é determinada através de calibração externa utilizando soluções padrão. Os métodos analíticos espectroscópicos são baseados na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies moleculares ou atômicas de interesse. O espectrofotômetro é um sistema usado para medir a absorção de radiação. Inclui uma fonte de radiação, um seletor de comprimento de onda (monocromador) e um meio elétrico de detecção da radiação (Harris, 2001).

De acordo com Ferreira (1987), a maioria dos métodos colorimétricos usados na determinação do boro se baseia na formação de um complexo colorido, produto da reação entre o ácido bórico e um reagente orgânico. Este reagente orgânico é, geralmente, um ligante bidentado com grupos hidroxila de caráter alcoólico, fenólico ou enólico. A azometina-H é um dos reagentes mais utilizados nas determinações de boro em diferentes matrizes. O aspecto favorável da utilização da azometina-H está no meio reacional aquoso, que é mais simples e mais sensível, quando comparado a outros métodos colorimétricos (Wolf, 1971). O reagente cromogênico azometina-H é o produto de condensação do ácido H (ácido 8-amino-2-naftol-3,6-dissulfônico) e do aldeído salicílico, é uma solução de coloração amarelada, cuja intensidade aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de B na amostra e apresenta o máximo de absorção a 420 nm (Chaves, *et al.*, 2006). Segundo Sah & Brown (1997), a absorvância no comprimento de onda de 420 nm é linear na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L⁻¹ de B.

3.5. Penetração dos Preservantes na Madeira Tratada

Para verificar a penetração de Cu, Cr e As (constituintes do CCA) na madeira tratada, a Norma Brasileira (NBR 6232, 1973) indica os ensaios para penetração dos preservantes, determinada com o auxílio de reações colorimétricas, utilizando corantes específicos para cada elemento. Estas técnicas baseiam-se na utilização de corantes químicos para indicar a presença dos metais em questão. Entre os corantes mais empregados citam-se o cromo azurol S, o PAN e o ácido rubênico, (Blassino, 2002). Existem ainda estudos sendo desenvolvidos com a utilização de outros produtos como molibdato de amônio, benzidina, cloreto estano, ácido ascórbico e ácido vanadomolibdofosfórico (NBR 6232, 1973; Omae, 2006).

O corante cromo azurol S é um composto orgânico com fórmula molecular C₂₃H₁₆C₁₂O₉S. Normalmente é empregado para identificação dos metais cobre, berílio, urânio e outros (Sandell, 1978). A reação com o cobre produz uma coloração azul e, embora o complexo formado não seja bem conhecido, acredita-se que um grupo SO₃⁻² do composto seja substituído pelo metal. No entanto, quando a

madeira não possui tratamento, a tonalidade desenvolvida pela mesma ao se fazer a aplicação deste corante é levemente rosada (Blassino, 2002).

O corante PAN (1-(2-piridilazo)-2-naftol) é um composto sólido laranja avermelhado com fórmula molecular $C_{15}H_{11}N_3O$ (McMurry, 1992). O corante identifica a presença de quase todos os metais excluindo alguns como berílio, arsênio, germânio, selênio e telúrio. A reação dos metais com este corante não são totalmente conhecidas (Sandell, 1978). A coloração produzida quando este corante é colocado em contato com madeira tratada com CCA é rosa avermelhada já, em madeira sem tratamento, a cor produzida é laranja.

O corante ácido rubênico apresenta fórmula molecular $C_2H_2N_2S_2$ e a reação com o cobre produz uma coloração verde oliva. As ligações entre cobre e o corante não são bem conhecidas, porém acredita-se que o metal liga-se ao enxofre através das ligações terminais na molécula do corante, substituindo, assim, o hidrogênio presente (Sandell, 1978). A Figura 3.3 apresenta a aplicação dos três diferentes corantes e as tonalidades desenvolvidas em diferentes amostras de madeira: amostras de madeira sem tratamento e amostras de madeira com diferentes concentrações de preservantes.

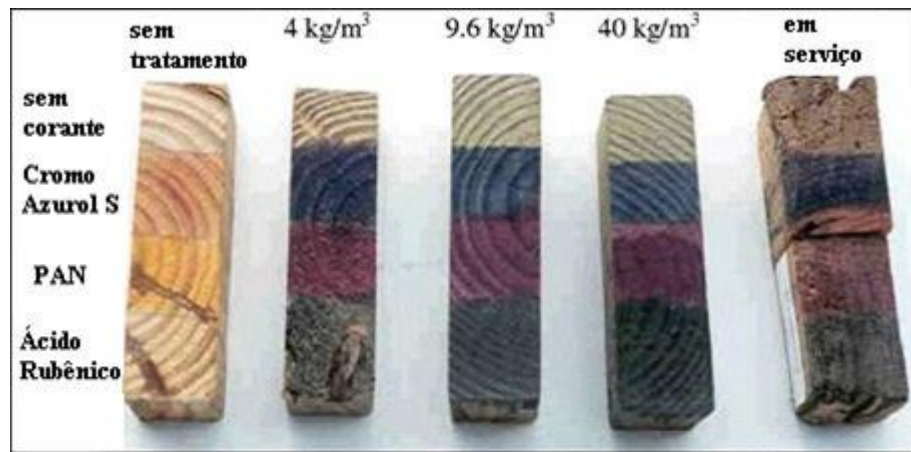


Figura 3.3. Aplicação de diferentes corantes em amostra de madeira sem tratamento e em amostras de madeira com diferentes níveis de retenção. Adaptada de Solo-Gabriele (2002).

Há ainda na literatura, a indicação da junção de três reagentes para identificar a presença de As, o molibdato de amônio, benzidina e cloreto estânico. A coloração desenvolvida quando a solução formada pelos três reagentes é colocada em contato com madeiras onde o elemento As está presente é azul, já, em madeiras sem tratamento, a coloração é vermelha clara ou alaranjada (NBR 6232, 1973).

Para identificação de boro utiliza-se uma solução do corante curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$) em meio etanólico. A madeira tratada que contém boro adquire coloração vermelha e a madeira sem tratamento, desenvolve a cor amarela (NBR 6232, 1973).

4. METODOLOGIA

4.1. Impregnação de madeira com CCA

A impregnação de amostras de eucalipto de diferentes espécies foi realizada devido à ausência de padrões de madeira tratada. O padrão que possui maior similaridade com a madeira é o material de referência certificado de agulhas de pinho (Trace Elements in Pine Needles – 1575a), porém as concentrações dos elementos de interesse presentes na madeira tratada com CCA (Cu, Cr e As), são muito baixas nesse material, impossibilitando a quantificação por FAAS. O Anexo A apresenta as concentrações do material de referência certificado de agulhas de pinho (SRM 1575a do NIST). A impregnação foi realizada em laboratório, conforme AWPA, E10 – 08 (2008), utilizando bomba de vácuo. Para esta impregnação foram utilizadas amostras de eucalipto de postes novos de duas espécies diferentes: *E.saligna* e *E.grandis*. e da espécie *Corymbia Citriodora*. Cada uma das impregnações envolveu 14 cubos com dimensões de 19x19x19 mm.

Para a espécie *C.citriodora*, 5 diferentes regiões do poste foram impregnadas (A, B, C, D e E) já para as outras duas espécies apenas 3 diferentes regiões foram selecionadas (B, C e D). Cada região do poste é o local de coleta das amostras e refere-se à altura em relação à base do poste, conforme mostra o esquema da Figura 4.1.

Antes da impregnação, as amostras foram deixadas em ambiente climatizado com temperatura de 23 °C e umidade relativa de 65% para adquirir a umidade de equilíbrio por um período de duas semanas. Após pesagem, cada um dos 11 grupos de cubos de amostras foi submetido a impregnação à vácuo conforme Figura 4.2.

Primeiramente, foi feito um vácuo inicial para que houvesse a abertura das fibras da madeira e que facilitasse a penetração da solução preservante. Após, aos poucos, a solução de CCA (1%) foi introduzida até que todos os 14 blocos ficassem submersos. Quando todos os blocos estavam submersos, o vácuo foi lentamente quebrado por um período de 15 minutos.

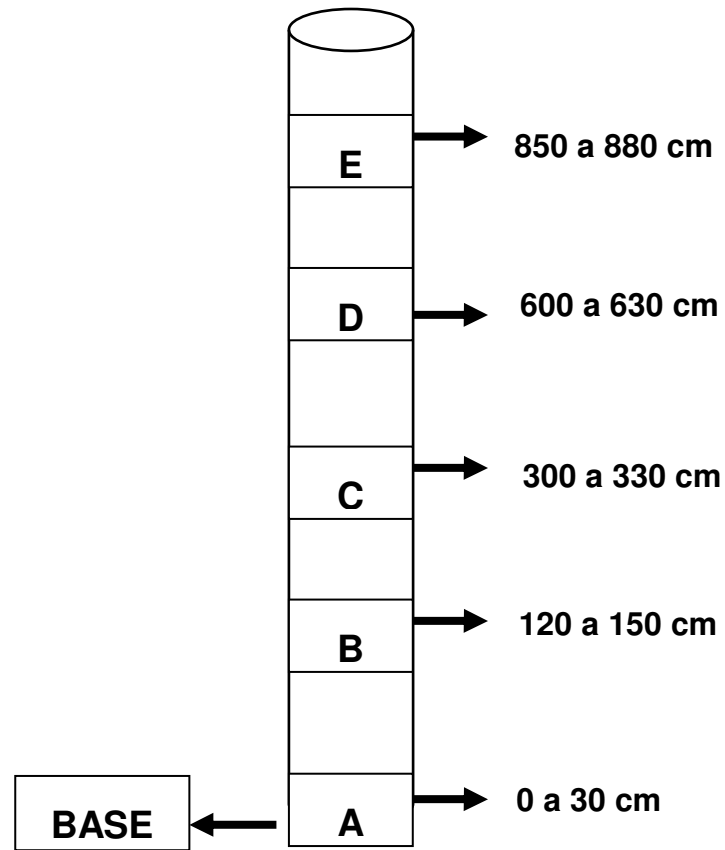


Figura 3.1. Esquema de um poste novo destacando as diferentes regiões onde as amostras foram coletadas em relação à base do poste.

Em seguida, o béquer contendo os blocos foi retirado e deixado em repouso 30 minutos. Após, com o auxílio de uma pinça, os blocos foram retirados e colocados sobre papel toalha para retirar o excesso de solução de CCA. Em seguida, as amostras foram pesadas e deixadas por um período de duas semanas para que as reações de fixação se completassem. Após este processo, as amostras foram moídas e submetidas a análise de CCA por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As. Este mesmo procedimento foi repetido para os outros 10 grupos de cubos de amostras restantes.

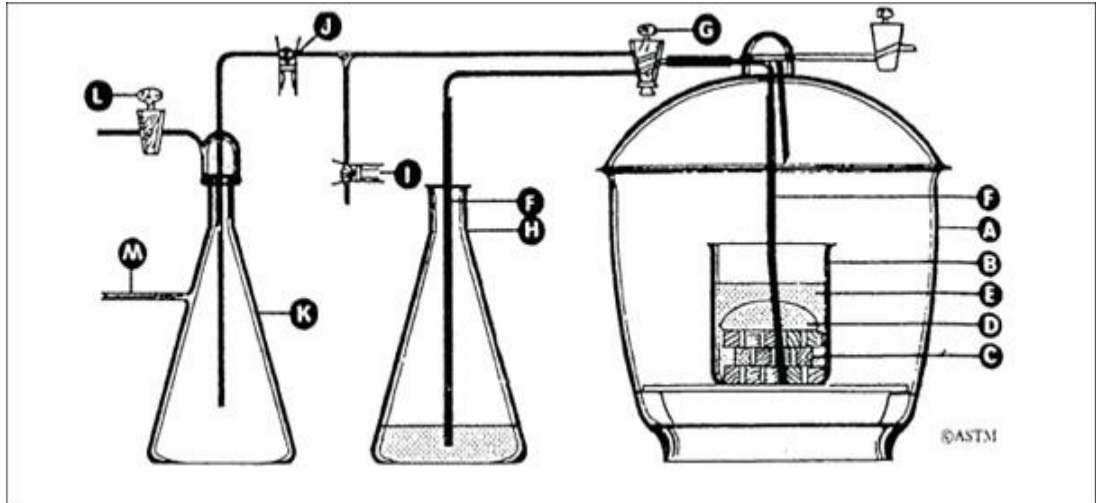


Figura 3.2. Aparatos para impregnação a vácuo; (A) dessecador para vácuo; (B) béquer para tratamento; (C) blocos de madeira para teste; (D) contra peso; (E) solução de tratamento; (F) tubos de silicone; (G) válvula de fechamento de três vias; (H) frasco contendo solução de tratamento; (I) válvula de controle de pressão; (K) frasco para armadilha de vácuo; (L) válvula de fechamento de ar; (M) linha para fonte de vácuo. Fonte: AWPA E10 – 08 (2008).

4.2. Impregnação de madeira com boro e flúor

A impregnação de amostras de madeira sem tratamento também foi realizada devido à ausência de padrões de madeira tratada com os preservantes utilizados no retratamento da madeira (boro e flúor). A impregnação foi realizada em laboratório, com soluções dos preservantes preparadas a partir dos bastonetes contendo boro e boro/flúor. Para esta impregnação foram utilizadas amostras do cerne de eucalipto de um poste novo da espécie *E.grandis*. Cada uma das impregnações envolveu 10 cubos com dimensões de 19x19x19 mm. Antes da impregnação, as amostras foram deixadas em ambiente climatizado por um período de duas semanas a uma temperatura de 23 °C e uma umidade relativa de 65% para adquirir a umidade de equilíbrio; após a pesagem, cada grupo de 10 cubos de amostras foi colocado em béquer de 250 mL contendo 150mL da solução preservante, um contendo solução preparada a partir do bastonete de boro e outro contendo solução preparada a partir do bastonete de boro/flúor. Os béqueres foram então vedados com Parafilm[®], submetidos à agitação magnética por 1 hora e depois, deixados em repouso por 24 horas. Após este período, os cubos de madeira foram retirados dos béqueres com o auxílio de uma pinça e colocados em papel

toalha para retirada do excesso de solução preservante. A próxima etapa foi a pesagem das amostras para o cálculo do nível de retenção. As amostras foram deixadas por um período de duas semanas em ambiente com temperatura e umidade controlada (23 °C e 65% de umidade relativa). Após este processo, foram moídas e submetidas a análise de boro e de flúor.

4.3. Preparação das amostras e amostragem

4.3.1. Amostras de postes de madeira

Para a realização das análises químicas foram coletadas amostras de madeira de postes novos e em serviço. A determinação da classe dos postes em serviço leva em conta a classificação dos mesmos em função do seu estado de conservação (Quadro 4.1). As amostras foram coletadas na forma de tarugo ou de serragens de postes em serviço em áreas urbanas e rurais. Para esta ação foi utilizada uma furadeira e uma chave especial para a coleta. As amostras de postes preservados com CCA, após a coleta, foram armazenadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório. Os postes foram escolhidos de forma a contemplar todas as classes referentes ao estado de conservação.

Foram coletadas ainda amostras de postes tratados com CCA (tratamento hidrossolúvel) retratados com preservantes a base de boro/flúor da Área de Teste Controlada em Canoas/RS (Figura 4.3).

Quadro 3.1. Parâmetros para classificação dos postes referentes ao seu estado de conservação.

Classe	Estado de Conservação
1	Poste sadio
2	Início de apodrecimento
3	Apodrecimento avançado
4	Poste comprometido



Figura 3.3. Área de Teste Controlada em Canoas/RS

A Área de Teste Controlada foi implantada no Setor de Manutenção da AES Sul em Canoas (Av. Boqueirão nº 1385) em abril de 2005. Nessa área foram instalados 10 mourões de *Corymbia citrodora* produzidos a partir de postes de 9 m, tratados com CCA, com diâmetro de 20 cm e cortados em um comprimento de 2,5 m a partir da base. Esses mourões foram enterrados a 1 metro de profundidade, distanciados entre si a cada 2 metros, ficando o restante do seu comprimento exposto ao ar. Um esquema contendo informações detalhadas desses testes encontra-se no Anexo B.

Alguns desses mourões foram retratados externamente com bandagens Bioguard e/ou internamente com bastonetes a base de boro/flúor (Polesaver) ou somente boro. Em outubro de 2005, 6 meses após o início do teste, foi feita uma amostragem com a retirada do mourão nº 9 (retratamento interno com Polesaver) para a realização de análises colorimétricas preliminares. Em janeiro de 2009 foram retirados todos os demais mourões e os testes foram encerrados.

A coleta e preparação das amostras para posterior análise foi feita através da retirada dos mourões que tiveram suas extremidades cortadas a uma

distância de 80 cm acima e abaixo da linha de engastamento, sendo estas extremidades desprezadas (Figura 4.4 A). Em seguida os mourões foram cortados ao longo de seu comprimento gerando duas partes iguais cada uma com 1,60 m de comprimento. Em uma das partes foi realizada à análise colorimétrica para presença de boro utilizando o reagente curcumina.

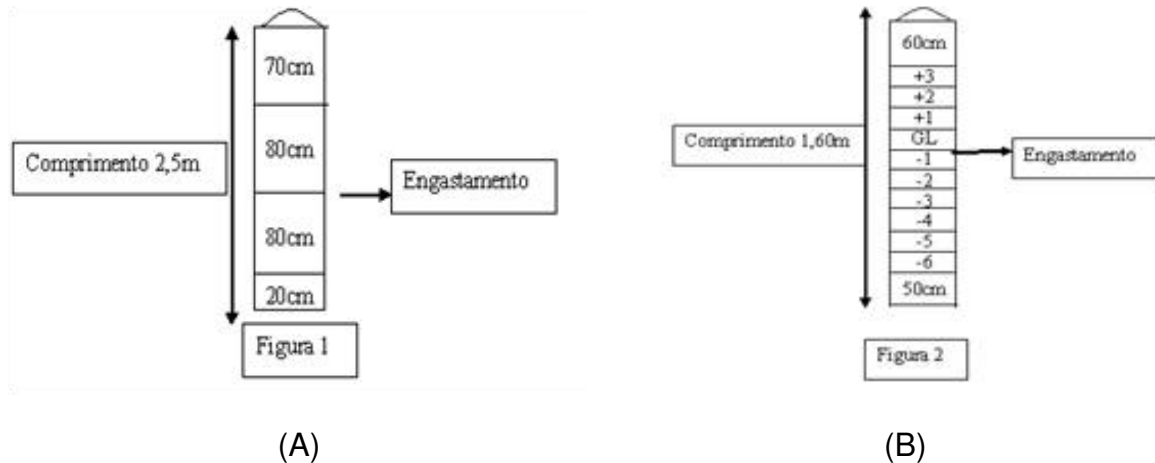


Figura 3.4. (A) Descrição do comprimento dos mourões, assim como a altura dos cortes feitos. (B) Comprimento dos mourões e a forma como foram feitas as divisões e cortes gerando corpos de prova para testes mecânicos.

Já na outra parte dos mourões com 1,60 m de comprimento (Figura 4.4 B) foram retiradas 10 amostras com 5 cm de comprimento cada. Estas amostras foram divididas da seguinte forma: da linha do engastamento para cima foi dividida em 4 partes iguais (GL,+1,+2,+3) totalizando 20 cm de comprimento acima da linha de engastamento, e da linha de engastamento para baixo foi dividida em 6 partes iguais (-1,-2,-3,-4,-5,-6) totalizando 30 cm de comprimento abaixo da linha de engastamento.

Nas amostras com 5 cm de comprimento, denominadas discos, foram retiradas amostras de 1, 2 e 3cm do alburno ao cerne como ilustrado na Figura 4.5. para o estudo de retenção dos óxidos presentes nos mourões tratados com CCA.

Após o recebimento, todas as amostras foram moídas em moinho analítico modelo A11 Basic (IKA) e moinho TE 600 (Tecnal), passadas em peneira com malha de poliéster (Bertel) de 425 μ m (35 mesh). As amostras selecionadas para a determinação da retenção do preservante CCA foram moídas com auxílio de CO₂ sólido a fim de evitar perdas por volatilização dos elementos, em especial, o

elemento arsênio, conforme desenvolvimento da metodologia apresentada no item 4.3.5.1. A secagem foi realizada em estufa a uma temperatura de 60 ± 2 °C até peso constante ou até que ocorresse uma variação entre duas pesagens consecutivas, menor ou igual a 0,5% da última massa medida. A escolha desta temperatura foi baseada no fato de ocorrerem possíveis perdas dos elementos por volatilização, já comentado anteriormente.

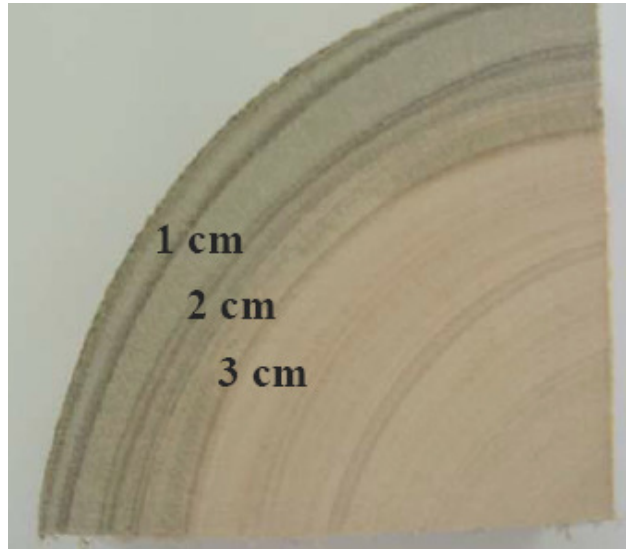


Figura 3.5. Esquema de coleta de amostras dos discos dos mourões da Área de Teste Controlada

4.3.2. Amostras de solos

Foram coletadas amostras de solo com trado holandês na Área de Teste Controlada de Canoas, junto aos mourões retratados com preservantes a base de boro/flúor (Bioguard e Polesaver). Os pontos de coleta estão localizados a 10 e 100 cm de distância dos mourões e em profundidades de 20, 40, 60 e 80 cm. (Fig. 4.6). As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos e transferidas ao laboratório onde após a secagem a temperatura ambiente foram trituradas em gral, peneiradas (malha de 1 mm), acondicionadas em sacos plásticos e conservadas ao abrigo da luz a 4°C até a realização das análises.

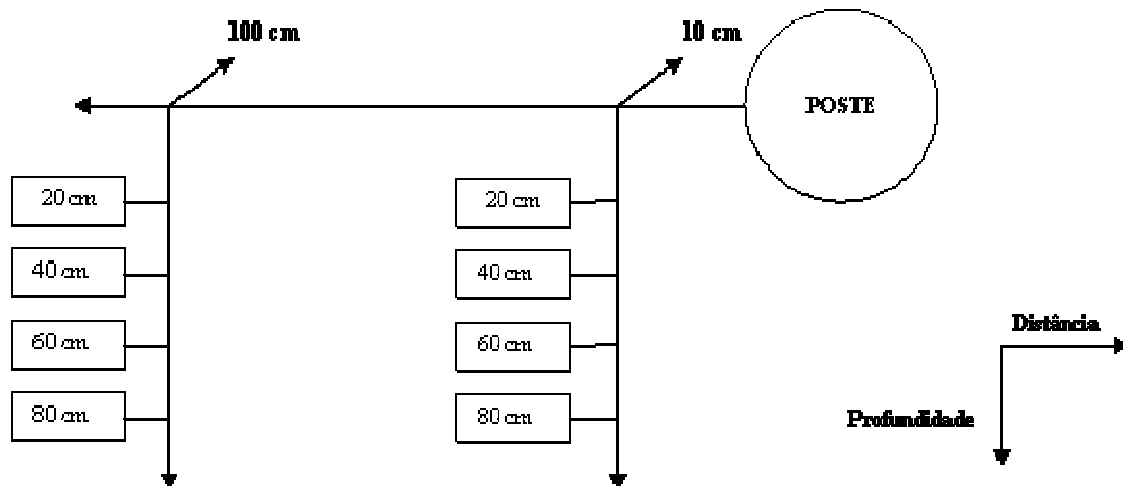


Figura 3.6. Esquema de coleta de amostras de solos na Área de Teste Controlada.

4.3.2.1. Método de extração para fluoreto em solos

O fluoreto solúvel foi extraído parcialmente do solo segundo Buykx (2004), utilizando 0,5 g de solo seco em que foi agitado com auxílio de agitador magnético com 20 mL de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos. Adicionou-se 5 mL de acetato de sódio 3 mol L^{-1} e 10 mL de solução tampão Citrato de Sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminar a interferência potencial com alumínio, silício e ferro. Após, a suspensão obtida foi analisada por EIS.

4.3.3. Preparo da amostra de solução preservante contendo CCA 60%

Para a análise da solução utilizada para preservação de madeiras, utilizou-se o preservante comercial Tanalith[®], que contém cobre, cromo e arsênio (CCA tipo C). É indicado para utilização em postes, mourões, dormentes e peças para construção civil. Sua solução concentrada (60%) de acordo com o fabricante, contém 28,70% de CrO_3 em que 14,92% ($149.200 \mu\text{g g}^{-1}$) são de Cr; 11,17% de CuO com 8,92% de Cu ($89.200 \mu\text{g g}^{-1}$) e 20,54% de As_2O_5 com 13,39% ($133.900 \mu\text{g g}^{-1}$) de As. A solução de trabalho empregada nos processos de autoclave normalmente faz uso de uma solução com concentração em torno de 3,5% dos princípios ativos e, segundo dados do fabricante, a mesma possui uma concentração de 3,2%.

Devido às altas concentrações dos elementos em estudo, para fins de análise, a solução preservante concentrada foi diluída de forma a se obter 80 mg L⁻¹ em Cr, 700 mg L⁻¹ em Cu e 130 mg L⁻¹ em As. Porém, para facilitar a pesagem deste produto para a realização das devidas diluições, determinou-se primeiramente a densidade da solução.

Para tanto, um picnômetro de vidro calibrado foi tarado e preenchido com a solução a ser testada. O resultado foi calculado como a razão entre a massa de solução a ser testada medida e o volume ocupado por esta no picnômetro, conforme a expressão (4.1):

$$d_{(g / cm^3)} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (4.1)$$

Onde:

V: volume do picnômetro (cm³)

m₁: massa do picnômetro vazio

m₂: massa do picnômetro com a amostra líquida

Para determinação correta da densidade, o volume do picnômetro foi determinado pesando-se uma massa de água ultrapura corrigida de acordo com a temperatura do momento do teste. Para a solução de trabalho (3,2%) foram feitas diluições adequadas para que as concentrações estivessem de acordo com as curvas de calibração dos três metais de interesse.

4.3.4. Preparo das soluções de preservantes contendo boro e boro/flúor

As amostras foram enviadas para o laboratório LQAmb – Laboratório de Química Analítica e Ambiental pelo fornecedor (Preschem Pty Ltda) em caixas contendo 200 bastonetes em duas composições: (a) boro e flúor (124 g kg⁻¹ de boro e 110 g kg⁻¹ de flúor) e (b) somente boro (147 g kg⁻¹, em octaborato de sódio tetrahidratado (Na₂B₈O₁₃.4H₂O)). Após o recebimento, as amostras foram armazenadas ao abrigo da luz em temperatura ambiente.

Retirou-se uma amostra dos bastonetes de forma aleatória e submeteu-se a pesagem. Em seguida cada bastonete foi triturado separadamente em gral com pistilo até atingir uma granulometria fina e pesado novamente para verificar a possível perda do material. Dissolveu-se então a massa obtida do bastonete triturado em 300 mL de água deionizada em um béquer de 1L e, após a completa dissolução, a solução foi filtrada em filtro de 0,45 μm e transferida para um balão volumétrico de 500 mL. A solução preparada a partir do bastonete de boro dissolveu-se totalmente; já a solução preparada a partir do bastonete de boro/flúor não foi completamente dissolvida, sendo submetida a uma segunda diluição após a filtração a fim de obter a completa solubilização do bastonete. A Figura 4.7 apresenta o esquema de preparo das amostras de preservantes à base de boro (A) e boro/flúor (B).

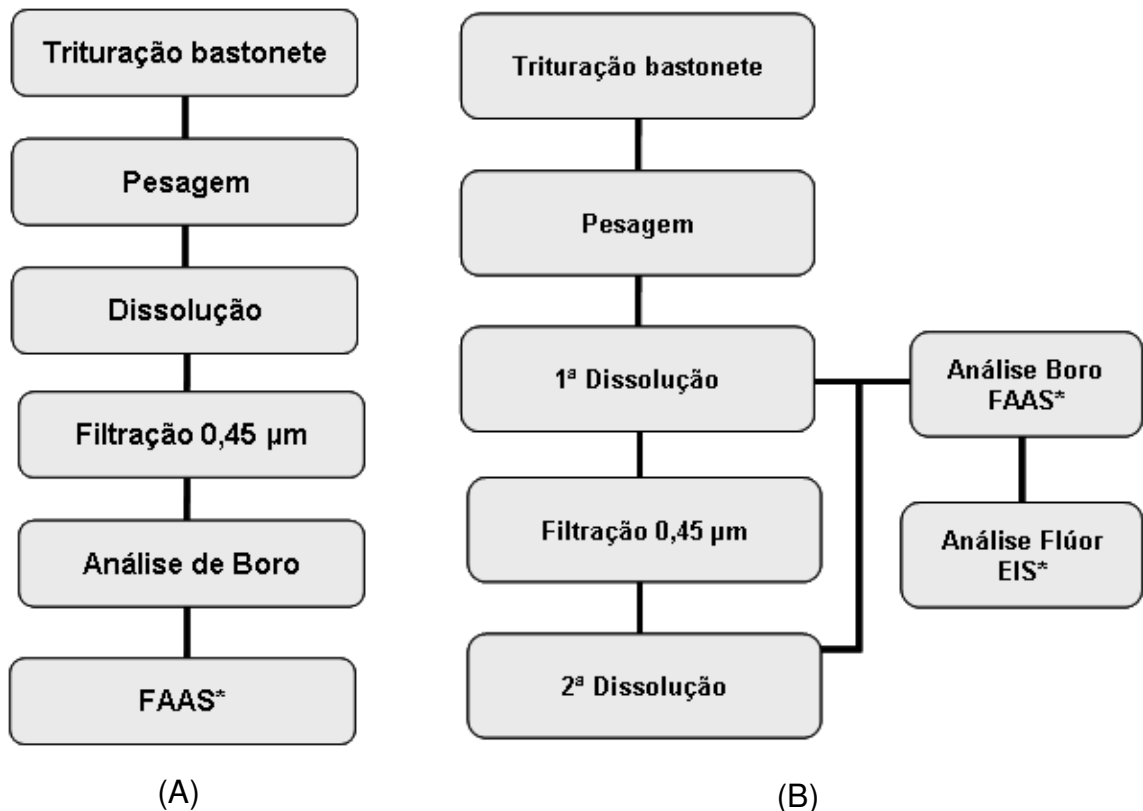


Figura 3.7. (A) Preparo da solução de bastonete de boro, (B) Preparo da solução de bastonete de boro/flúor. FAAS*: Espectrometria de absorção atômica, EIS*: Eletrodo íon seletivo

4.3.5. Decomposição da madeira para análise de CCA

A decomposição das amostras de madeira foi realizada em triplicata com 0,25g de amostra, com granulometria < 425 μm (35 mesh), pesadas para bombas de Teflon[®] com tampa rosca e capacidade de 100 mL, em que foi adicionado 8 mL de HNO₃ concentrado e 3 mL de H₂O₂ 30%. Após a efervescência, as bombas foram fechadas e levadas para estufa (Marconi MA 035) a uma temperatura de 95 °C com circulação de ar por 24 horas. Ao término das 24 horas, as bombas foram resfriadas e as amostras transferidas quantitativamente para tubos de polipropileno calibrados, com tampa rosca e o volume completado para 50 mL com água deionizada. A concentração dos elementos foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

4.3.5.1. Desenvolvimento da metodologia de decomposição das amostras de madeira tratadas com CCA

O método AWWA A7-04 não indica uma temperatura de moagem para amostras. Para avaliar a possível volatilização dos elementos por aquecimento durante a etapa de moagem, as amostras foram moídas conforme procedimento já descrito em temperatura ambiente, com gelo seco e com nitrogênio líquido. Para este estudo foi utilizado 0,25 g de amostra, uma granulometria <425 μm e temperatura de decomposição de 95 °C.

Para verificar a influência do tempo de decomposição na extração dos analitos, foram utilizadas amostras de postes de eucalipto impregnadas em laboratório (espécie desconhecida) conforme procedimento experimental (Anexo C). Os tempos de decomposição estudados foram 2, 6, 12 e 24 horas, utilizando 0,25 g de amostra (granulometria <425 μm) e temperatura de 95 °C.

Para a escolha da melhor temperatura de decomposição, foram utilizadas amostras de postes retirados de serviço. As temperaturas estudadas foram 70, 95 e 150 °C, empregando 24 horas de decomposição e 0,25 g de amostra (granulometria <425 μm).

4.3.6. Decomposição da madeira para análise de boro e flúor

4.3.6.1. Decomposição da Madeira para análise de boro

Para a análise de boro na madeira utilizou-se a metodologia proposta por Tedesco (1995) para determinação de boro em plantas e resíduos orgânicos. Pesou-se em balança analítica 0,500g de madeira moída em duplicata com granulometria <425 µm em cadinho de porcelana e após foram levadas à mufla em 550 °C por 4 horas. Após esfriar, adicionou-se 5 gotas de água deionizada e 10mL de H₂SO₄ 0,18M, agitou-se intermitentemente por 1 hora com auxílio de agitador magnético (Fisatom). Após o repouso de 3 horas, utilizou-se o sobrenadante para a realização da análise. A concentração de boro nas amostras foi determinada por espectrometria de absorção molecular UV/Vis.

4.3.6.2. Decomposição da Madeira para análise de flúor

A Norma Brasileira (NBR 6232, 1973) não descreve ensaios de retenção para o elemento flúor na madeira. Por estar presente com o boro nos preservantes em estudo (bandagem e bastonete) e por agir na madeira de forma semelhante, optou-se por utilizar a referida norma para a decomposição da madeira que contém flúor. Para tanto, misturou-se 2,000 g de madeira pesadas em balança analítica, em duplicata com granulometria <425 µm em um cadinho de porcelana contendo 0,1g de CaO por grama de amostra. A seguir, a amostra foi levada à mufla a 550 °C por 4 horas. Após esfriar, as cinzas foram umedecidas com água deionizada e adicionou-se 6 mL de HCl 1:1. Aqueceu-se em banho-maria por 20 minutos e a solução obtida foi transferida quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL com água deionizada. A concentração de flúor foi determinada por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo.

4.4. Análises Físicas

Para a correta expressão dos resultados, nas amostras de madeira foram realizados ensaios da medida de densidade e umidade de acordo com a NBR 7190:1997.

Para as amostras de solo foram realizados ensaios de umidade de acordo com a NBR 6457:1986.

4.5. Análises Químicas

As amostras de madeira preservada foram tratadas conforme a norma American Wood Preservation - AWP A7-04 adaptada para determinar a concentração dos elementos Cu, Cr e As. Esta norma indica cinco procedimentos para a decomposição da madeira para a análise dos referidos elementos.

4.5.1. Análises por espectrometria de absorção atômica

Para as análises, foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Varian AAS – 55. De acordo com os parâmetros recomendados pelo fabricante, ajustado para o metal de interesse. Após os devidos ajustes, foram feitas leituras individuais para cada curva. O Quadro 4.2 apresenta os parâmetros utilizados.

Quadro 3.2. Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.

Parâmetros Instrumentais	Analito			
	Cobre	Cromo	Arsênio	Boro
Corrente (mA)	4	7	10	20
Chama	Ar acetileno (oxidante)	Ar acetileno (reduzora)	Ar acetileno (reduzora)	Óxido Nitroso (reduzora)
Fenda (nm)	0,5	0,2 (baixas concentrações) 0,5 (altas concentrações)	0,5	0,2
Comprimento onda (nm)	324,7 (baixas concentrações) 249,2 (altas concentrações)	357,9 (baixas concentrações) 428,9 (altas concentrações)	193,7 (baixas e altas concentrações)	249,7 (baixas concentrações) 208,9 (altas concentrações)

4.5.1.1. Análises por geração de hidretos

A determinação do elemento arsênio foi realizada por geração de hidretos através do acessório VGA-77 acoplado ao espectrometro de absorção atômica

Varian AA-55. Os parâmetros de ajuste e as especificações dos reagentes utilizados, recomendados pelo fabricante (Varian Techtron, 1999), estão apresentados no Quadro 4.3. Essa técnica permite a quantificação do elemento As em concentrações em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$.

4.5.1.2. Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados para as análises foram de grau analítico procedentes da Merck, sendo preparados com água deionizada ultrapura (MilliQ Plus[®]).

A vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro 5% (EXTRAN[®]) e, posteriormente, descontaminada com 10% HNO₃ por um período de no mínimo 48 horas. Após este processo de descontaminação, as vidrarias foram enxaguadas com água deionizada ultrapura.

Quadro 3.3. Parâmetros instrumentais do HG-AAS

Parâmetros instrumentais	HG-AAS
Corrente	10 mA
Tipo de chama	ar acetileno oxidante
Fenda	0,5 nm
Comprimento de onda	193,7 nm
Concentração do redutor	0,6% NaBH ₄ + 0,5% NaOH
Concentração do carregador	8 mol L ⁻¹

4.5.1.3. Preparo das curvas analíticas

A curva multielementar foi desenvolvida com o objetivo de reduzir o tempo de preparação das curvas, bem como, verificar a existência de interferência entre os elementos, uma vez que os elementos As, Cu e Cr sempre estarão presentes, tanto no produto utilizado para o tratamento da madeira, quanto na madeira tratada.

A Tabela 4.1 apresenta os pontos da curva de calibração multielementar de alta e baixa concentrações obtidas a partir de diluições adequadas de padrões individuais comerciais líquidos dos elementos em estudo na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Titrisol, Merck).

A curva de boro foi preparada através de diluições adequadas a partir do padrão comercial AccuStandard® na concentração de 1000 mg L⁻¹ de boro, nas concentrações de 50, 60, 120, 200 e 300 mg L⁻¹.

4.5.2. Análise de boro por Espectroscopia de Absorção molecular

Ultravioleta/Visível

A análise do boro foi realizada a partir da técnica proposta por Tedesco (1995) em que ocorre a formação de um complexo colorido, produto da reação entre o ácido bórico e a azometina-H, sua concentração é determinada através de calibração externa utilizando soluções padrão. Quando se utiliza a azometina-H pode ocorrer interferências por Zn, Cu, Fe e Al, eliminadas pelo uso do tampão que contém EDTA nas concentrações normalmente encontradas no tecido vegetal. O preparo das soluções utilizadas para esta análise encontra-se no Anexo D.

Tabela 3.1. Pontos da curva multielementar a partir dos padrões comerciais Titrisol® Merck.

Curva Multielementar – Alta Concentração							
Elemento	Concentração (Solução Estoque mg L⁻¹)	Varição mg L⁻¹	P1	P2	P3	P4	P5
As	1000	20 -250	20	40	80	150	250
Cu	1000	20 -150	20	40	80	100	150
Cr	1000	20 -150	20	40	80	100	150
Curva Multielementar – Baixa Concentração							
Elemento	Concentração (Solução Intermediária mg L⁻¹)	Varição mg L⁻¹	P1	P2	P3	P4	P5
As	100	2,5 -20	2,5	5	10	15	20
Cu	100	1,0 -20	1	2	4	10	20
Cr	100	1,0 -20	1	2	4	10	20

A solução padrão de boro 50 mg L⁻¹ foi preparada a partir da solução padrão comercial AccuStandard® (1000mg L⁻¹), diluída com H₂SO₄ 0,18 mol L⁻¹. A curva analítica de calibração foi preparada a partir desta solução nas concentrações de

0,0; 0,50; 1,0; 2,50; 5,0 e 7,0 mg L⁻¹. Após, o teste foi realizado conforme descrito a seguir:

- 4,0 mL de cada solução padrão foram pipetados com pipetador automático e colocadas em recipientes plásticos com capacidade de 15 mL, contendo 4,0 mL de solução de tampão-azometina 3:1;
- Após agitação, aguardou-se 30 minutos para o desenvolvimento da cor, a absorvância das soluções foi então determinada em espectrofotômetro UV-Vis (HP 8456) em 420 nm;
- Para os extratos obtidos a partir das cinzas contendo boro, são seguidos os mesmos procedimentos e a determinação da concentração de boro é realizada a partir de curva de calibração externa. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

4.5.3. Análise de fluoreto por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo

4.5.3.1. Materiais e reagentes

Todos os reagentes utilizados nas análises são de grau analítico procedentes da Merck. A vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro 5% (EXTRAN®) e enxaguadas com água deionizada ultrapura (MilliQ-Plus®).

4.5.3.2. Preparo da curva analítica

Para o preparo da curva de calibração foram utilizados 5 pontos: 0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹ expresso em fluoreto, preparados a partir de uma solução estoque (AccuStandard®) de 1000 mg L⁻¹ de fluoreto. A solução tampão (TISAB) foi preparada utilizando cloreto de sódio 1 mol L⁻¹, acetato de sódio 0,75 M, ácido acético 0,25 mol L⁻¹ e citrato de sódio 0,001 mol L⁻¹

A alíquotas de 20,00 mL das soluções padrão, foram adicionadas 20,00 mL solução tampão. O branco foi preparado com 20,00 mL da solução tampão pela

mistura com 20,00 mL de água deionizada ultrapura. O volume total foi suficiente para que os eletrodos fiquem imersos.

4.5.3.3. Determinação do fluoreto por potenciometria utilizando eletrodo de íon seletivo

Na determinação de fluoreto utilizou-se um pHmetro (Digimed, DM-21) adaptado, conectado a eletrodos íon seletivo (Orion) e de referência (Digimed D-20). A curva de calibração externa foi realizada utilizando padrões (0,1 a 50 mg L⁻¹ de fluoreto) preparados por diluição da solução mãe certificada (AccuStandard[®]) em solução TISAB.

Os extratos com as amostras de solo e de madeira obtidos a partir de cinzas de madeira contendo flúor são medidos pela imersão dos eletrodos de referência e de íon seletivo sob agitação constante com auxílio de agitador magnético (Fisatom) na solução extratora. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

4.5.4. Análise do fluoreto por cromatografia iônica

Os extratos com as amostras de solo e de madeira contendo flúor foram injetados, após filtração em filtros de éster celulose 0,22 µm e cartucho OnGuard II Ba/Ag/H Dionex[®] para retenção de cloretos, em cromatógrafo iônico Dionex DX-500 com detecção por condutividade elétrica ED40 e auto-supressão reciclável. Uma coluna IonPac AS9-HC (Dionex, 250 x 4 mm) e pré-coluna IonPac AG9-HC (Dionex, 50 x 4 mm) foram utilizadas com sistema de eluição isocrático com Na₂CO₃ 9 mM como eluente, em fluxo de 1 mL min⁻¹ e volume de injeção de 25µL. A filtração para retenção de cloretos se deve a alta concentração deste ânion nos extratos das amostras, obtidos através da dissolução das cinzas de madeira com HCl. O Quadro 4.4 apresenta os reagentes utilizados na preparação das soluções padrão das curvas analíticas.

Os padrões de calibração utilizados foram preparados a partir de soluções concentradas (1000 mg L⁻¹), partindo de soluções padrão líquidas comerciais da marca AccuStandard[®] (Quadro 4.4) e conservados com clorofórmio (3 µL para cada 100 mL de solução).

As soluções padrão mistas de calibração dos ânions foram preparadas periodicamente, a partir das soluções concentradas através de diluições específicas em concentrações adequadas para quantificar o elemento de interesse.

Quadro 3.4. Reagentes utilizados para a preparação das soluções padrão e de trabalho.

Soluções padrão líquidas (1000 mg L⁻¹)		
Solução Padrão	Fórmula	Pureza
Fluoreto	F ⁻	*
Cloreto	Cl ⁻	*
Nitrito	NO ₂ ⁻	*
Brometo	Br ⁻	*
Nitrato	NO ₃ ⁻	*
Fosfato	PO ₄ ²⁻	*
Sulfato	SO ₄ ²⁻	*
Reagente utilizado na preservação das soluções padrão		
Clorofórmio	CHCl ₃	99,0 - 99,4%
Reagentes utilizados para as soluções de trabalho		
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	99,9%

* A pureza das soluções padrão comerciais líquidas está associada a seu lote, de acordo com certificado de análise.

4.5.5. Análises da madeira por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF)

A fluorescência de raios-X é uma técnica quantitativa que possibilita determinar os elementos constituintes da madeira preservada sob a forma de óxidos.

Foram enviadas amostras moídas com granulometria de 425 µm das três espécies de madeira impregnadas em laboratório. O preparo das amostras foi realizado conforme metodologia adotada pelo Laboratório de Instrumentação

Nuclear (LIN), no Centro de Energia na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba – SP, onde as mesmas foram analisadas.

4.6. Identificação da presença de CCA – testes colorimétricos

Neste estudo, dois corantes foram empregados: cromo azurol S e PAN. No preparo da solução do corante cromo azurol S, dissolveu-se 0,5 g do corante e 5,0 g de acetato de sódio em 80 mL de água deionizada. Posteriormente, o volume foi completado para 300 mL. Para o preparo do corante PAN, dissolveu-se 0,05 g do corante em 100 mL de metanol (AWPA A3 – 08, 2008). Após agitação, cada solução foi borrifada separadamente na madeira tratada em formato de tarugo.

4.7. Identificação da presença de boro – teste colorimétrico

Para a verificação da eficácia dos produtos de retratamento foram feitas análises colorimétricas para identificação de boro em amostras da Área de Teste Controlada, no município de Canoas-RS. Para tanto utilizou-se o corante curcumina preparado com 0,25 g de curcumina, 10 g de ácido salicílico, 10 mL de ácido clorídrico concentrado em 100 mL de etanol 96%. Após, com auxílio de um frasco borrifador, aplicou-se a solução de curcumina na madeira. Este teste foi realizado conforme recomendações da norma Sul Africana – “*SABS method 995*” (1994).

4.8. Tratamento e disposição dos resíduos de laboratório

Todos os resíduos gerados, líquidos e sólidos, foram segregados e adequadamente identificados, sendo recolhidos para o correto descarte e destinação final pelo almoxarifado de produtos químicos da Faculdade de Química da PUCRS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A norma NBR 8456 (1994) define como retenção a quantidade de preservante, contida de maneira uniforme em um determinado volume de madeira, expressa em quilograma de ingrediente ativo de preservante, na forma de óxidos, por metro cúbico de madeira tratável. Embora a referida norma não expresse as concentrações em base seca, foram realizados ensaios de umidade para todas as amostras para a verificação da umidade de equilíbrio. O Anexo E apresenta os valores de umidade obtidos para as amostras utilizadas nas análises. Segundo Moreschi (2009), o conteúdo de ingredientes de um preservante hidrossolúvel pode ser expresso pelos elementos, óxidos ou compostos. Portanto, para uma melhor avaliação do comportamento do preservante na madeira, no desenvolvimento da metodologia para a decomposição, optou-se por expressar os resultados por seus elementos constituintes, em base mássica. O tratamento das análises em amostras reais, a expressão utilizada para os resultados será em kg/m^3 na forma dos óxidos presentes no preservante (CuO , CrO_3 , As_2O_5). Para essa expressão foi necessária a determinação da densidade de todas as amostras estudadas, também apresentada no Anexo E. Já a expressão para os preservantes utilizados no retratamento, boro e flúor, será dada por mg kg^{-1} , mais comumente utilizada na literatura.

5.1. Análises por espectrometria de absorção atômica

5.1.1. Curvas Analíticas para cobre, cromo e arsênio

As curvas analíticas obtidas para os metais de interesse (Cr, Cu e As) analisados por FAAS foram satisfatórias. Na Figura 5.1 são apresentadas como exemplo as curvas, em duas faixas de concentrações de trabalho, obtidas para o elemento Cu.

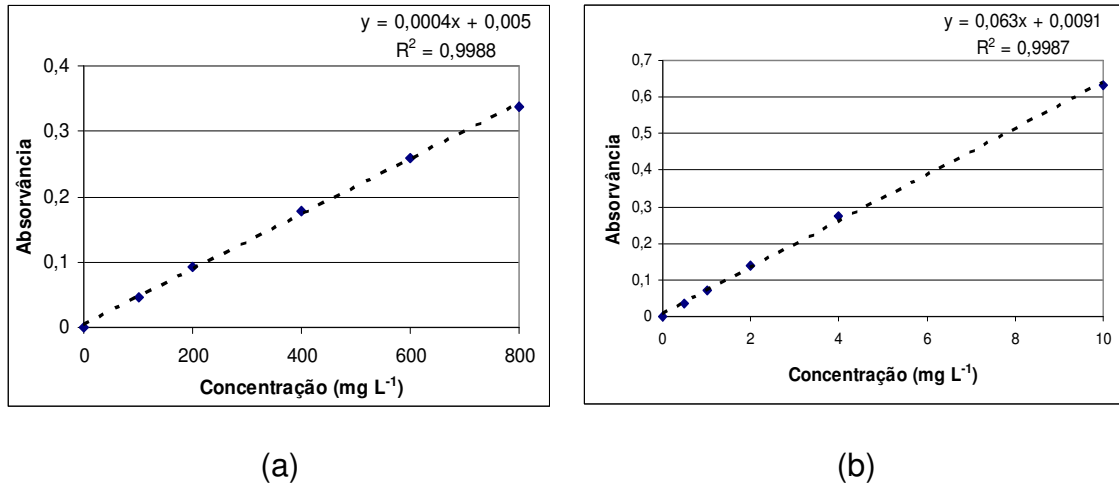


Figura 5.1. Curva de calibração do elemento Cu obtida por FAAS para (a) altas concentrações (0 – 800 mg L⁻¹) e (b) baixas concentrações (0 – 10 mg L⁻¹).

Observou-se que as curvas apresentaram uma boa linearidade cujo coeficiente de correlação linear (R^2) foi de 0,9988 para Cu, 0,9916 para Cr e 0,9986 para As, para as curvas de altas concentrações. Para as curvas de baixas concentrações, os coeficientes de correlação linear também foram satisfatórios sendo de 0,9987 para Cu e 0,9977 para Cr. Para As, não foi possível obter uma curva para baixas concentrações, esse problema foi contornado com a implementação da análise de geração de hidretos.

Uma curva multielementar, com todos os elementos de interesse, foi desenvolvida, visando reduzir o tempo de preparação das mesmas, bem como, verificar a existência de interferência entre os elementos, uma vez que os mesmos elementos (As, Cu e Cr), sempre estarão combinados tanto no preservante como na madeira. A Tabela 5.1 apresenta uma comparação entre as curvas monoelementares e a curva multielementar para altas concentrações.

Após análise dos dados, optou-se pela utilização da curva multielementar. A escolha foi feita devido à curva multielementar apresentar pequenas diferenças de absorvâncias em relação à curva monoelementar (fato este sendo evidenciado pela comparação dos desvios padrão) e por reproduzir as condições em que os elementos estarão nas amostras, além dos motivos relacionados à sua preparação já mencionados. A curva multielementar para baixas concentrações apresentou

comportamento semelhante às monoelementares, sendo também adotada quando necessário.

Tabela 5.1. Comparação entre as absorvâncias para curvas monoelementares e multielementares obtidas por FAAS em diferentes dias.

Elemento As		Mono Dia 1	Multi Dia 1	Desvio Padrão	Mono Dia 2	Multi Dia 2	Desvio Padrão
Conc.							
Padrão	(mg L⁻¹)	Abs	Abs		Abs	Abs	
Branco	0	-0,002	0,003	0,000	0,009	0,008	0,001
1	10	0,063	0,067	0,003	0,071	0,075	0,003
2	20	0,086	0,091	0,004	0,096	0,104	0,006
3	40	0,136	0,137	0,001	0,149	0,152	0,002
4	80	0,221	0,226	0,004	0,245	0,246	0,001
5	160	0,375	0,385	0,007	0,411	0,410	0,001
Elemento Cu		Mono Dia 1	Multi Dia 1	Desvio Padrão	Mono Dia 2	Multi Dia 2	Desvio Padrão
Conc.							
Padrão	(mg L⁻¹)	Abs	Abs		Abs	Abs	
Branco	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	100	0,081	0,082	0,001	0,076	0,076	0,000
2	200	0,154	0,156	0,001	0,147	0,145	0,001
3	400	0,296	0,295	0,001	0,282	0,276	0,004
4	600	0,425	0,424	0,001	0,405	0,401	0,003
5	800	0,546	0,546	0,000	0,517	0,517	0,000
Elemento Cr		Mono Dia 1	Multi Dia 1	Desvio Padrão	Mono Dia 2	Multi Dia 2	Desvio Padrão
Conc.							
Padrão	(mg L⁻¹)	Abs	Abs		Abs	Abs	
Branco	0	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001
1	10	0,067	0,070	0,002	0,051	0,055	0,003
2	20	0,135	0,126	0,006	0,104	0,104	0,000
3	40	0,259	0,203	0,040	0,203	0,203	0,000
4	80	0,452	0,512	0,042	0,375	0,387	0,008
5	100	0,591	0,530	0,043	0,481	0,483	0,001

5.2. Análise da solução preservante (CCA tipo C)

Um dos testes que permite um controle de qualidade das soluções preservantes contendo CCA é o teste da determinação da densidade. Através da densidade, é possível obter dados referentes à concentração aproximada da solução preservante. Para a solução concentrada do produto comercial analisado, a densidade encontrada foi de $1,86 \text{ g mL}^{-1}$, já para a solução diluída 3,5%, a densidade encontrada foi de $1,06 \text{ g mL}^{-1}$, estando de acordo com as especificações para ambas apresentações.

Os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica para o produto comercial encontram-se na Tabela 5.2. De acordo com a NBR 8456 (1994), que estipula os limites máximos e mínimos para os ingredientes ativos do preservante comercial (variação aceitável de até 1/20 (5%) de seu valor, para mais ou para menos), observa-se que todos os elementos estão em acordo com a referida norma, evidenciando a aplicabilidade da metodologia utilizada.

Tabela 5.2. Análise do produto comercial Tanalith® (CCA tipo C) por espectrometria de absorção atômica.

Ingredientes ativos (% em massa)			
Óxidos	Obtido	Valores NBR 8456	
		mínimo	máximo
CuO	18,5	17,0	21,0
CrO₃	47,1	44,5	50,5
As₂O₅	34,4	30,0	38,0

5.3. Desenvolvimento de metodologia de decomposição para amostras de madeira

Para o desenvolvimento da metodologia de decomposição para quantificação dos metais Cu, Cr e As na madeira tratada, utilizou-se a norma americana AWPA A7-04 adaptada. A referida norma sugere cinco procedimentos em via úmida para preparar a madeira para análises químicas. Dos procedimentos sugeridos, optou-se por adaptar o procedimento de decomposição em forno

microondas substituindo-o por estufa com circulação de ar e bombas de PTFE, devido à falta deste equipamento no laboratório em que se realizou as análises. Neste procedimento, há indicação apenas dos reagentes e da quantidade de amostra (para um volume final de 100 mL). Por este motivo, alguns parâmetros de extração dos referidos analitos foram otimizados, dentre os quais: tempo de decomposição, quantidade de amostra e temperatura de decomposição e temperatura de moagem.

5.3.1. Influência da temperatura de moagem para madeira

Como durante a moagem das amostras observou-se um aumento significativo da temperatura da amostra, realizou-se a moagem em três diferentes condições: temperatura ambiente (25 °C), CO₂ sólido (-40 °C) e nitrogênio líquido (-28 °C). Como pode ser observada na Tabela 5.3, a moagem realizada a baixas temperaturas fornece os melhores resultados. Como não houve uma diferença significativa nas concentrações obtidas por espectrometria de absorção atômica (avaliadas estatisticamente pelo teste *t*) entre a moagem com CO₂ sólido (gelo seco) e a moagem com nitrogênio líquido, optou-se pela utilização do gelo seco, pela facilidade de seu manuseio e por manter a temperatura baixa por mais tempo, mesmo durante o peneiramento da amostra. Quando utilizado nitrogênio líquido, a temperatura retornou rapidamente para a temperatura ambiente e a amostra adquiriu uma coloração mais escura, desse modo, descartou-se sua utilização a fim de evitar a descaracterização da amostra e um maior cuidado no seu manuseio.

5.3.2. Influência do tempo de decomposição

Para otimização do tempo de decomposição foram utilizadas amostras de madeira impregnadas em laboratório com CCA. Manteve-se constante a quantidade de amostra (0,25 g), o tamanho de partícula (<425 µm) e a temperatura (95 °C). Os tempos de decomposição foram 2, 6, 12 e 24 horas. Na tabela 5.4 são apresentados os resultados para este estudo. Os resultados apresentados nesta tabela sugerem que o aumento do tempo de decomposição favoreceu a extração dos três metais estudados, proporcionando um aumento gradual em suas concentrações, exceto para o elemento cromo. Observa-se ainda, que o tempo de decomposição de 24

horas acarretou um aumento nos desvios padrão para todos os elementos estudados, diminuindo a precisão da análise. Mesmo assim, optou-se pelo tempo de 24 horas, em que a decomposição das amostras foi completa evitando possíveis problemas com o entupimento dos capilares do equipamento de absorção atômica. Maiores tempos de decomposição não foram testados, pois, possivelmente não proporcionariam um aumento significativo nas concentrações dos elementos e poderiam levar à evaporação dos reagentes utilizados.

Tabela 5.3. Teste de moagem utilizando amostras de madeira de postes retirados de serviço, obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As.

Fluído Criogênico	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Cu	Cr	As
Sem adição	1.195 \pm 45	2.259 \pm 91	461 \pm 31
CO ₂ sólido	1.308 \pm 17	2.684 \pm 30	489 \pm 16
N ₂ líquido	1.292 \pm 11	2.776 \pm 6	506 \pm 17

OBS.: decomposição em triplicata, em estufa com bomba de PTFE, HNO₃ conc. 65% (m/m) e H₂O₂ 30% (m/m); 0,25 g, <425 μm em 50 mL; temperatura de 95 °C.

Tabela 5.4. Teste de decomposição utilizando amostras de madeira impregnada com CCA (3,5% m/m).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	2h	6h	12h	24h
Cu	3.338 \pm 3	3.374 \pm 11	3.462 \pm 161	3.487 \pm 167
Cr	10.672 \pm 7	10.370 \pm 478	10.029 \pm 10	10.282 \pm 277
As	7.947 \pm 5	8.311 \pm 265	8.555 \pm 23	9.146 \pm 482

OBS.: decomposição em triplicata, em estufa com bomba de PTFE, HNO₃ conc. 65% (m/m) e H₂O₂ 30% (m/m); 0,25 g, <425 μm em 50 mL; temperatura de 95 °C.

5.3.3. Influência da quantidade de amostra

A norma AWPA A7-04 indica uma massa de 0,50 g de amostra, porém optou-se por otimizar este parâmetro uma vez que, por questões práticas, o volume final escolhido foi 50 mL. A escolha pela otimização deste parâmetro, também levou em consideração os resultados obtidos em um teste inicial de decomposição realizado com a massa sugerida em uma amostra de madeira sem tratamento (branco). Para esta amostra, a decomposição foi incompleta. Foram testadas massas de 0,10; 0,25 e 0,50 g. A amostra utilizada para este estudo também foi impregnada em laboratório. O tempo de decomposição foi de 24 horas e as demais condições mantidas constantes. A Tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos das concentrações dos elementos nas diferentes massas estudadas.

Verifica-se que os melhores resultados foram obtidos com a massa de 0,25 g para os três analitos. Observa-se ainda que quando se utilizou a massa de 0,50 g, os valores de concentração foram mais baixos para todos os elementos e também os desvios padrão entre as replicatas foram superiores as outras massas testadas. Este fato possivelmente está relacionado com a quantidade insuficiente de ácido nítrico utilizada, fazendo com que a extração dos analitos fosse menos eficiente e a reprodutibilidade menor. A solução resultante após o procedimento de decomposição utilizando-se a massa de 0,50 g apresentava-se turva, indicando que a decomposição da amostra foi incompleta. Desta maneira, optou-se por selecionar como melhor condição a massa de 0,25 g.

Tabela 5.5. Teste da quantidade de massa utilizando amostras de madeira impregnada com CCA (3,5% m/m), obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	0,10g	0,25g	0,50g
Cu	3.113 \pm 9	3.383 \pm 6	3.096 \pm 309
Cr	10.425 \pm 41	11.217 \pm 12	10.089 \pm 605
As	6.893 \pm 194	11.184 \pm 6	8.981 \pm 227

OBS.: decomposição em triplicata, em estufa com bomba de PTFE, HNO_3 conc. 65% (m/m) e H_2O_2 30% (m/m); 0,25 g, <425 μm em 50 mL; temperatura de 95 $^\circ\text{C}$.

5.3.4. Influência da temperatura de decomposição

Para verificação da influência da temperatura de decomposição na extração de Cu, Cr e As, três diferentes temperaturas foram testadas: 70, 95 e 150 $^\circ\text{C}$. Para tanto, amostras de postes retirados de serviço foram empregadas. Observou-se que com aumento da temperatura para 150 $^\circ\text{C}$ não houve um aumento significativo nas concentrações dos metais (Tabela 5.6). Além disso, nessa temperatura, o tempo de 24 horas não pode ser completado, pois as bombas tiveram que ser retiradas da estufa em um tempo de digestão de 6h, devido à evaporação dos reagentes. A temperatura de 70 $^\circ\text{C}$, apesar de fornecer resultados semelhantes à temperatura de 95 $^\circ\text{C}$, não proporcionou uma decomposição completa da amostra podendo ocasionar entupimento nos capilares do equipamento de absorção atômica, já discutido anteriormente. Sendo assim, optou-se pela utilização da temperatura de 95 $^\circ\text{C}$ e o tempo de digestão de 24 horas como sendo a condição que proporcionou os melhores resultados.

Tabela 5.6. Teste de temperatura utilizando amostra de poste madeira (1765/1868) retirado de serviço, obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	70 °C	95 °C	150 °C
Cu	1.031 ± 55	1.040 ± 1	1.128 ± 55
Cr	2.438 ± 138	2.366 ± 13	2.543 ± 181
As	446 ± 42	442 ± 14	485 ± 42

OBS.: decomposição em triplicata, em estufa com bomba de PTFE, HNO₃ conc. 65% (m/m) e H₂O₂ 30% (m/m); 0,25 g, <425 μm em 50 mL; temperatura de 95 °C.

5.4. Análise da madeira preservada

As análises de madeira preservada por espectrometria de absorção atômica compreendem as amostras de madeira impregnadas em laboratório, de postes novos e retirados de serviço, além dos mourões da Área de Teste Controlada localizada em Canoas/RS. Todas as análises foram realizados nas condições otimizadas: decomposição em estufa em bomba de PTFE com HNO₃ concentrado (65% m/m) e H₂O₂ 30% (m/m); 0,25 g, <425 μm em 50 mL; temperatura de 95 °C.

5.4.1. Análise da madeira impregnada com CCA

A montagem em laboratório de um sistema de impregnação piloto, segundo a norma AWPA, E10 – 08 (2008) objetivou a obtenção de uma amostra de madeira tratada com quantidade conhecida dos óxidos, bem como avaliar o comportamento do tratamento preservante nas diversas regiões do poste (A, B, C, D e E), já que existem diferenças em relação à densidade nas referidas regiões. A Figura 5.2 apresenta o sistema montado em laboratório para a realização da impregnação de postes de diferentes espécies de madeira in natura: *E. Grandis*, *E. Saligna* e *C.Citriodora*.



Figura 5.2. Sistema montado para impregnação dos blocos de madeira in natura segundo AWPA E10-08 (2008).

Para as espécies *E. Grandis*, *E. Saligna* foram impregnados as seções B, C e D, já para espécie *C.Citriodora*, as seções A, B, C, D e E. A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos por espectrometria de absorção atômica da retenção dos óxidos após a impregnação realizada em laboratório para as seções das diferentes espécies estudadas.

Observa-se que a impregnação ocorre de maneira uniforme ao longo do poste e que para as espécies *C.Citriodora*, *E. Grandis*, o total de óxidos retidos é semelhante, podendo estar relacionado com as densidades muito próximas obtidas das espécies, 763 kg/m^3 e 819 kg/m^3 respectivamente. Já para a espécie *E. Saligna* que possui densidade de 586 kg/m^3 , o valor de retenção dos óxidos, apesar de indicar uma distribuição uniforme pelo poste, foi inferior em relação aos outros. As amostras de todas as espécies também foram enviadas ao laboratório de preservação de madeiras e biodeterioração de materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), referência em análise de madeira em nosso país, para confirmação dos resultados obtidos pela metodologia

desenvolvida. A Tabela 5.8 apresenta a comparação entre as análises realizadas no laboratório de química analítica e ambiental da PUCRS e no IPT.

Tabela 5.7. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As da impregnação das espécies *C.Citriodora*, *E. Grandis*, *E. Saligna* com CCA 1% realizada em laboratório.

Concentração (Kg/m ³)				
Amostra	CuO	CrO ₃	As ₂ O ₅	Total Óxidos
<i>C.Citriodora</i>				
A	0,32	1,93	1,15	3,41
B	0,31	1,63	1,60	3,54
C	0,30	2,10	1,26	3,66
D	0,24	2,03	1,29	3,56
E	0,32	2,16	1,33	3,81
<i>E. Grandis</i>				
B	0,21	1,41	1,41	3,03
C	0,48	2,82	0,65	3,95
D	0,45	2,38	0,58	3,41
<i>E. Saligna</i>				
B	0,19	1,76	0,52	2,47
C	0,26	1,91	0,57	2,74
D	0,25	1,77	0,51	2,52

Tabela 5.8. Comparação entre os resultados obtidos por decomposição em estufa por FAAS - PUCRS e IPT – Com adaptação de norma AWPA A11-93 e BSI (Padrões Britânicos) BS 5666: Parte 3 (1991) por AAS.

(kg/m ³)									
	CuO		CrO ₃		As ₂ O ₅		Total Óxidos		Diferença
	PUCRS	IPT	PUCRS	IPT	PUCRS	IPT	PUCRS	IPT	
<i>C. Citriodora</i> B	0,31	0,30	1,63	1,70	1,60	1,00	3,54	3,00	0,54
<i>E. Grandis</i> B	0,21	0,30	1,41	1,80	1,41	1,00	3,03	3,10	-0,07
<i>E. Saligna</i> B	0,19	0,30	1,76	1,50	0,52	0,90	2,47	2,70	-0,23

Ao analisar os resultados, observa-se que existe semelhança entre os resultados obtidos pela decomposição em estufa e pelo IPT. O cálculo do erro

relativo (relacionado ao total de óxidos) tomando-se como referência os valores encontrados pelo IPT, mostram que, com exceção da espécie *C.Citriodora*, o erro foi inferior a 10% para as demais amostras, evidenciando a aplicabilidade da técnica.

As mesmas amostras também foram enviadas para o Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN), no Centro de Energia na Agricultura (CENA/USP) para análise por XRF, sem a necessidade de decomposição. Por se tratar de uma técnica direta em que não foi possível estimar a quantidade de amostra utilizada a comparação entre as técnicas de FAAS e XRF foi realizada em $\mu\text{g g}^{-1}$ entre os elementos constituintes do preservante CCA. A Tabela 5.9 apresenta os resultados obtidos para as técnicas estudadas.

Os resultados obtidos com a técnica de XRF sugerem que há a necessidade de otimizações para aplicação da mesma nesse tipo de quantificação, em especial para as espécies *E.grandis* e *E. Saligna*, comprovadas pelo teste *t*. Para espécie *C.citriodora* os valores de *t* calculados não são representativos e encontram-se dentro do nível de confiança (95%). Cabe ressaltar que esse tipo de análise não faz parte das análises de rotina dos laboratórios envolvidos. A grande vantagem associada à técnica de XRF é a eliminação da etapa de decomposição das amostras, porém a limitação é a baixa sensibilidade sendo possível o seu emprego apenas em amostras de madeiras com concentrações mais altas dos três analitos, como em postes novos.

Tabela 5.9. Comparação entre diferentes técnicas analíticas instrumentais: FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As (decomposição em estufa); XRF (amostra sólida).

Amostra	Elemento	FAAS/HG-AAS	XRF
		($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g g}^{-1}$)
<i>C. Citriodora B</i>	Cu	297 \pm 106	236 \pm 3*
	Cr	1.075 \pm 394	991 \pm 22
	As	897 \pm 369	644 \pm 4
<i>E. Grandis B</i>	Cu	482 \pm 7	542 \pm 5
	Cr	1.975 \pm 14	2.292 \pm 33
	As	528 \pm 16	1.561 \pm 6
<i>E. Saligna B</i>	Cu	195 \pm 1	209 \pm 3
	Cr	1.145 \pm 5	923 \pm 21
	As	423 \pm 22	622 \pm 4

* desvio padrão do instrumento

5.4.2. Análise de postes preservados novos

A determinação da quantidade de óxidos retidos em postes preservados novos é uma maneira de realizar o controle de qualidade dos mesmos, vindo a garantir sua durabilidade na rede de transmissão em que será instalado. Postes novos ainda não instalados devem conter o mínimo de óxidos estipulados pela NBR 8456/1984 (9,6 kg/m³), acredita-se que se os mesmos não estiverem dentro da especificação, sua durabilidade pode ser afetada, podendo vir a ser atacado mais rapidamente por insetos, fungos, etc. Os resultados da retenção de óxidos obtidos para postes novos encontram-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Retenção de óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para postes novos preservados com CCA.

Poste novo	Retenção (Kg/m ³)			
	CuO	CrO ₃	As ₂ O ₅	Total Óxidos
1	1,81 ± 0,10	4,10 ± 0,10	2,70 ± 0,40	8,60 ± 0,30
2	2,48 ± 0,03	6,03 ± 0,02	3,12 ± 0,04	11,63 ± 0,03
3	1,51 ± 0,07	4,66 ± 0,30	3,46 ± 0,08	9,62 ± 0,40
4	1,03 ± 0,03	2,38 ± 0,11	1,45 ± 0,07	4,85 ± 0,06
5	1,06 ± 0,03	2,48 ± 0,03	1,40 ± 0,09	4,94 ± 0,09
6	2,31 ± 0,04	4,74 ± 0,04	3,15 ± 0,08	10,20 ± 0,17

Os resultados evidenciam que a análise é de grande importância para o controle de qualidade de postes preservados novos, podendo ser uma ferramenta de controle nas usinas de preservação, para fornecer postes dentro dos limites estipulados pela NBR 8456 (1984), além de evidenciar a necessidade de ações corretivas no processo de tratamento preservativo de vácuo-pressão. Pois como pode ser observado os postes nº 1, 4 e 5 encontram-se fora do limite mínimo especificado pela referida NBR que é de 9,6 kg m⁻³.

5.4.3. Análise de postes retirados de serviço

Foram analisados postes retirados de serviço contemplando todas as classes de estado de conservação (1, 2, 3 e 4). Através das análises foi possível observar (Tabela 5.11) que apesar da redução da retenção dos elementos preservantes em relação aos postes preservados novos, o estado de conservação em que se encontra o poste pode não estar relacionado com sua retenção, pois o poste 1943 de classe 4, que possui idade média de 19 anos, apresenta maior retenção (8,35 kg/m³) que o poste 2977 (3,39 kg/m³) que está na classe 1, com idade média de 7 anos, indicada como poste sadio. Cabe ressaltar que a classificação está relacionada com o tempo de instalação do poste na rede de transmissão, mas as condições climáticas da região em que são instalados podem

ocasionar perdas por lixiviação consideráveis influenciando na retenção dos mesmos.

Tabela 5.11. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para amostras de postes retirados de acordo com seu estado de conservação.

Retenção (Kg/m³)				
Amostra	CuO	CrO₃	As₂O₅	Total Óxidos
Classe 1				
2953	2,26 ± 0,05	5,93 ± 0,11	3,40 ± 0,11	11,60 ± 0,27
2977	0,68 ± 0,02	1,91 ± 0,02	0,80 ± 0,06	3,39 ± 0,10
2385	0,89 ± 0,01	2,33 ± 0,05	1,48 ± 0,08	4,71 ± 0,04
2074	0,92 ± 0,01	2,45 ± 0,05	1,73 ± 0,04	5,09 ± 0,01
2075	0,93 ± 0,01	2,53 ± 0,04	1,68 ± 0,12	5,14 ± 0,08
Classe 2				
2980	0,75 ± 0,01	2,04 ± 0,01	1,27 ± 0,13	4,06 ± 0,13
2981	1,78 ± 0,02	4,99 ± 0,25	2,89 ± 0,09	9,67 ± 0,36
2268	0,65 ± 0,01	2,09 ± 0,08	2,07 ± 0,01	4,81 ± 0,09
2983	0,47 ± 0,01	0,67 ± 0,03	2,40 ± 0,08	3,54 ± 0,12
Classe 3				
2391	1,07 ± 0,03	2,30 ± 0,06	1,34 ± 0,15	4,70 ± 0,17
3003	1,58 ± 0,04	5,54 ± 0,05	1,97 ± 0,08	9,09 ± 0,06
2982	0,94 ± 0,03	2,71 ± 0,13	1,41 ± 0,03	5,06 ± 0,18
2921	1,37 ± 0,01	4,00 ± 0,11	2,02 ± 0,08	7,39 ± 0,02
Classe 4				
2968	0,43 ± 0,08	0,97 ± 0,16	1,55 ± 0,18	2,95 ± 0,43
1868	0,88 ± 0,01	1,85 ± 0,04	1,23 ± 0,01	3,96 ± 0,06
1943	1,48 ± 0,01	5,48 ± 0,08	1,40 ± 0,04	8,35 ± 0,13
1948	1,61 ± 0,01	5,80 ± 0,04	1,63 ± 0,03	9,04 ± 0,08

5.4.4. Análise de mourões da Área de Teste Controlada

Foram analisados o mourão nº 1 tratado somente com CCA, o mourão nº 3 tratado com CCA e retratado com boro e flúor e o mourão nº 8 tratado com CCA e retratado com boro. Para o estudo da retenção em diferentes profundidades: 1, 2 e 3 cm, foram analisados todos os mourões citados. Já para o estudo da retenção em diferentes posições (acima e abaixo do GL), todos os mourões (1, 3 e 8) foram analisados na posição -1 e os mourões 1 e 3, foram analisados nas posições +3 e -5.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos para amostras de mourões da Área de Teste Controlada em diferentes regiões (1, 2 e 3 cm).

Tabela 5.12. Retenção dos óxidos obtidos por FAAS para Cu e Cr e HG-AAS para As para amostras de mourões da Área de Teste Controlada.

Amostras/ distância (cm)	1 cm	2 cm	3 cm
CuO (Kg/m³)			
P1 (-1)	1,22 ± 0,01	1,30 ± 0,00	0,94 ± 0,00
P1 (+3)	1,51 ± 0,02	1,43 ± 0,02	1,36 ± 0,03
P1 (-5)	1,28 ± 0,02	1,10 ± 0,00	0,71 ± 0,00
P3 (-1)	1,85 ± 0,05	1,41 ± 0,01	1,04 ± 0,02
P3 (+3)	1,59 ± 0,03	1,56 ± 0,15	1,25 ± 0,08
P3 (-5)	1,51 ± 0,04	1,45 ± 0,01	1,27 ± 0,12
P8 (-1)	1,14 ± 0,02	0,96 ± 0,02	0,54 ± 0,00
CrO₃ (Kg/m³)			
P1 (-1)	4,11 ± 0,08	2,98 ± 0,01	2,21 ± 0,03
P1 (+3)	4,31 ± 0,07	3,50 ± 0,04	3,36 ± 0,06
P1 (-5)	3,87 ± 0,09	2,55 ± 0,00	1,65 ± 0,04
P3 (-1)	5,40 ± 0,02	3,31 ± 0,19	2,51 ± 0,02
P3 (+3)	5,11 ± 0,11	3,58 ± 0,28	2,66 ± 0,02
P3 (-5)	4,65 ± 0,18	3,68 ± 0,14	2,94 ± 0,02
P8 (-1)	3,47 ± 0,06	1,94 ± 0,03	1,15 ± 0,00
As₂O₅ (Kg/m³)			
P1 (-1)	1,05 ± 0,16	0,91 ± 0,00	0,56 ± 0,03
P1 (+3)	1,14 ± 0,04	1,05 ± 0,03	0,91 ± 0,03
P1 (-5)	0,92 ± 0,04	0,55 ± 0,00	0,26 ± 0,03
P3 (-1)	1,72 ± 0,09	0,79 ± 0,08	0,55 ± 0,06
P3 (+3)	1,52 ± 0,01	1,14 ± 0,21	0,78 ± 0,05
P3 (-5)	1,07 ± 0,05	1,03 ± 0,07	0,81 ± 0,03
P8 (-1)	0,53 ± 0,05	0,14 ± 0,03	0,12 ± 0,06
Total Óxidos			
P1 (-1)	6,39 ± 0,11	5,20 ± 0,01	3,71 ± 0,02
P1 (+3)	6,96 ± 0,14	5,98 ± 0,09	5,63 ± 0,12
P1 (-5)	6,07 ± 0,15	4,20 ± 0,01	2,62 ± 0,10
P3 (-1)	8,97 ± 0,03	5,51 ± 0,38	4,10 ± 0,10
P3 (+3)	8,22 ± 0,25	6,28 ± 0,64	4,69 ± 0,29
P3 (-5)	7,23 ± 0,27	6,16 ± 0,22	5,02 ± 0,28
P8 (-1)	5,14 ± 0,09	3,04 ± 0,02	1,81 ± 0,06

Como pode ser observado, a retenção dos três metais diminui conforme se aproxima da região do cerne, camada mais interna (com maior dificuldade de penetração). Observa-se que em relação ao mourão 1, nas diferentes posições (-5 e

+3), as concentrações dos elementos na posição abaixo do GL são menores, provavelmente devido a perdas ocasionadas pela lixiviação. Como esperado, os mourões 1 e 3, na mesma posição (+3), apresentam comportamento semelhante, porém observa-se que para o mourão 3 são encontradas maiores concentrações dos elementos, uma vez que o mesmo passou por um processo de retratamento (Pires, 2006), o que pode ter proporcionado uma maior fixação dos elementos preservantes na madeira.

O comportamento das amostras também foi avaliado estatisticamente nas diferentes posições (acima e abaixo do GL) e profundidades por ANOVA: fator duplo com repetição. O Anexo F apresenta os resultados obtidos para o total de óxidos (Cr_2O_3 , CuO e As_2O_5) para amostras de mourões da Área de Teste Controlada em diferentes regiões (1, 2 e 3 cm). Após o tratamento estatístico observou-se que para posições abaixo do GL (-1 e -5) as diferenças não são significativas, sendo evidenciada pela proximidade das médias, porém para a posição +3 (acima do GL) a média é mais elevada, influenciando no resultado, com *valor-P* provavelmente significativo (4,06%). A certeza da significância desse resultado pode ser comprovada com um número maior de amostras analisadas. Esses resultados indicam que as perdas dos elementos preservantes ocorridas pela lixiviação nas posições abaixo do GL são semelhantes e de maneira uniforme. No que se refere às concentrações dos elementos nas diferentes profundidades (1, 2 e 3 cm) também comprovou-se, através das médias totais, que a retenção dos metais diminui conforme se aproxima do cerne.

5.5. Curvas Analíticas para o elemento boro

A curva analítica para o elemento boro foi desenvolvida com interesse de quantificar o elemento em postes retratados, porém, segundo Tedesco (1995), na digestão ácida pode ocorrer volatilização do ácido bórico e a pequena quantidade de amostra utilizada (0,25 g) na decomposição ácida da madeira pode ter influenciado nesta volatilização, portanto, não foi possível realizar a quantificação por esta técnica.

Sendo assim, utilizou-se a técnica de FAAS para a quantificação de boro nos bastonetes de preservantes utilizados no retratamento da madeira. A utilização

da técnica foi possível porque as soluções obtidas apresentam altas concentrações teóricas sendo facilmente determinadas pela referida técnica.

Os resultados obtidos na calibração de boro analisados por FAAS foram satisfatórios, com $R^2 = 0,9994$. A Figura 5.3 apresenta a curva de calibração utilizada.

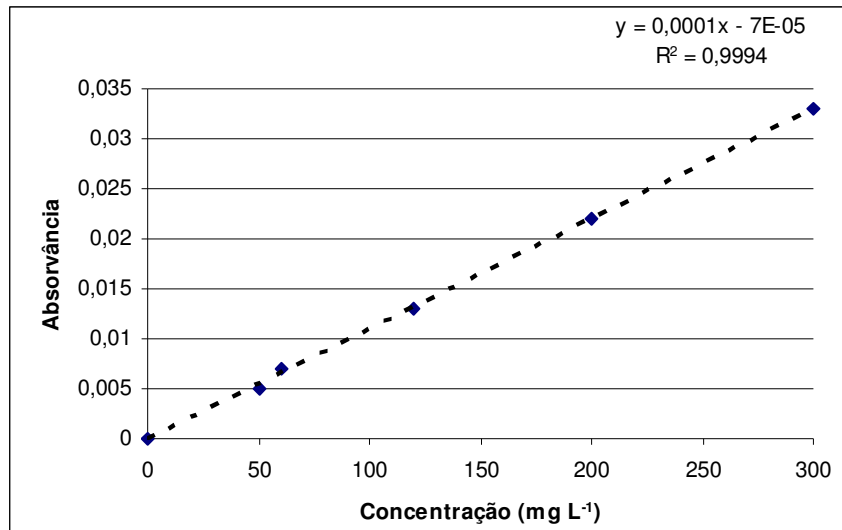


Figura 5.3. Curva analítica obtida por FAAS para o elemento boro.

5.5.1. Análises de bastonete de boro e boro/flúor

Os bastonetes utilizados para o retratamento foram analisados antes de sua utilização na impregnação da madeira sem tratamento. Os bastonetes foram preparados conforme descrito em 4.3.4 e analisados por espectrometria de absorção atômica. Para as soluções contendo boro e boro/flúor com concentrações teóricas de 2.680 mg L^{-1} e 2.674 mg L^{-1} , obtiveram concentrações de 2.650 mg L^{-1} (98% do valor calculado) para a solução contendo boro e 2.456 mg L^{-1} (92% do valor calculado) para a solução contendo boro/flúor. O menor percentual obtido na solução de boro/flúor relaciona-se a dificuldade de solubilização do bastonete, uma vez que a mesma passou por duas diluições.

5.6. Análises por espectroscopia de absorção molecular

5.6.1. Teste da Azometina-H

Os mourões da Área Controlada, as amostras impregnadas com a solução preparada a partir do bastonete de boro e a madeira sem tratamento foram analisados por metodologia proposta por Tedesco (1995). Nesta metodologia a extração de boro é feita por queima em forno mufla a 550 – 600 °C. Após as cinzas foram extraídas em meio ácido e submetidas à reação com reagente azometina-H indicador de boro.

A Tabela 5.13 apresenta as concentrações de boro em mg kg^{-1} , obtidas para os mourões da Área de Teste Controlada e para madeira sem tratamento.

Tabela 5. 13. Concentrações de boro para mourões da Área de Teste Controlada obtidas por espectroscopia de absorção molecular

Mourão	boro (mg kg^{-1})		
Sem tratamento (<i>E.grandis</i>)	5,4	±	0,1
1	5,9	±	0,3
2	4,9	±	0,1
3	139,5	±	0,5
4	274,1	±	0,7
5	47,0	±	0,5
6	191,6	±	0,9
7	62,4	±	1,0
8	16,2	±	0,1
10	41,6	±	0,4

Os resultados obtidos encontram-se de acordo com as análises realizadas em outras fases do projeto que indicam concentrações de boro no cerne entre 68 a 880 mg kg^{-1} (Pires, 2006). Atribui-se a diferença entre os mourões às

suas condições de instalação na Área de Teste Controlada, os mourões 3, 4, 6 e 7 apresentam maiores concentrações de boro pois foram instalados com uma tampa metálica que serviu como barreira para perdas por lixiviação. Já os mourões 5, 8 e 10 não possuíam a tampa metálica, estando mais expostos às condições climáticas.

Para os mourões 1 e 2, que não foram retratados com boro, possuindo apenas o tratamento com CCA e para a madeira sem tratamento, a quantidade encontrada se deve a presença do elemento como micronutriente em solos, estando assim presente na madeira.

Além dos mourões foram analisados pela mesma técnica as amostras impregnadas com solução preparada a partir do bastonete de boro em que o valor médio encontrado para as três amostras foi $89,10 \text{ mg kg}^{-1}$, tendo como valor esperado calculado antes da análise de $92,30 \text{ mg kg}^{-1}$. Os resultados obtidos evidenciam que a técnica utilizada para a determinação de boro em madeiras retratadas e impregnadas revelou-se com boa linearidade e sensibilidade, apresentando pequenos desvios entre as amostras, sendo de fácil utilização e manuseio.

5.7. Análises potenciométricas utilizando eletrodo seletivo de fluoreto

A Figura 5.4 apresenta os resultados da curva de calibração obtida para fluoreto. Pode-se observar através destes dados que a curva de calibração apresentou uma boa linearidade.

Para verificar a reprodutibilidade do equipamento uma vez que os valores de suas concentrações já estão estimados, foi lida na curva apresentada na Figura 13, amostras de água potável e também de padrão certificado na concentração de $5,0 \text{ mg L}^{-1}$. Observou-se que os valores obtidos estão de acordo para ambas as amostras obtendo-se $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto para o padrão certificado e $0,62 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto para água potável, sendo a faixa de concentração de fluoreto estabelecida para água potável de $0,6$ a $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ de fluoreto.

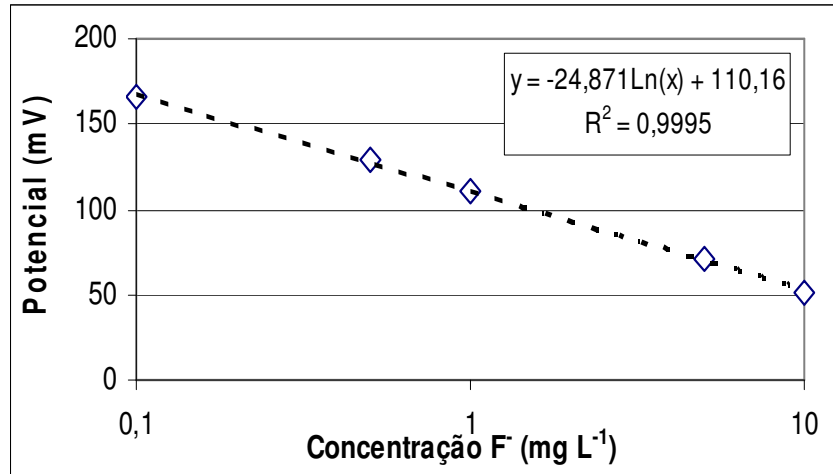


Figura 5.4. Curva de calibração para fluoreto obtida por potenciometria utilizando eletrodo íon seletivo.

5.8. Análises por cromatografia iônica

Para as análises por cromatografia iônica além do fluoreto, ânion de interesse, foram analisados os demais ânions por se tratar de uma calibração multielementar de ânions inorgânicos comumente utilizada nesta técnica. O Anexo G apresenta os valores para a curva de calibração para ânions inorgânicos utilizada para determinação de fluoreto e um cromatograma do padrão (P3) obtido na realização desta análise.

5.8.1. Análise de bastonete de boro/flúor

A solução preparada a partir do bastonete de boro/flúor foi analisada por EIS para a determinação da concentração de flúor e verificação da recuperação alcançada a partir da diluição. O valor obtido para a solução preparada a partir do bastonete foram de 2260 mg L⁻¹ de fluoreto, tendo como concentração esperada 2372 mg L⁻¹ de fluoreto, obtendo-se de 95% do valor esperado. Também foi analisada a segunda diluição realizada devido a dificuldade de dissolução do bastonete. A concentração obtida para essa amostra foi de 1,9 mg L⁻¹ de fluoreto. O menor percentual obtido se deve a dificuldade de dissolução do bastonete de boro/flúor, já mencionada anteriormente.

5.8.2. Mourões da Área de Teste Controlada e madeira impregnada

Os mourões da Área de Teste Controlada (1, 2, 3, 4, 5 e 10) foram analisados pela técnica potenciométrica utilizando eletrodo íon seletivo para determinar a concentração de flúor. Os demais mourões (6, 7 e 8) não foram analisados por esta técnica por conterem somente boro. Os mourões 1 e 2 foram analisados para servirem como branco, pois não foram retratados, possuindo somente o tratamento preservante com CCA. A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos por EIS para os mourões da Área de Teste Controlada.

Tabela 5.14. Concentrações de flúor (mg kg^{-1}) para os mourões da Área de Teste Controlada obtidas por EIS.

Mourão	flúor (mg kg^{-1})		
1	6,1	±	0,8
2	2,6	±	1,0
3	1.052,2	±	112,1
4	10,75	±	1,0
5	6,2	±	0,5
10	129,5	±	26,3

Os resultados obtidos encontram-se de acordo com as análises realizadas em outras fases do projeto que indicam concentrações de flúor no cerne entre 25 a 240 mg kg^{-1} (Pires, 2006). O valor apresentado para o mourão nº 3 pode ser atribuído ao rompimento da bandagem, verificada no momento de retirada do mesmo.

Pelos dados apresentados na Tabela 5.14 verificam-se também variações significativas nas concentrações de flúor, essas variações foram verificadas em outros estudos com esse tipo de preservante (Preschem, 2000; Norton & Stephens, 2005; Turner & Wessels, 2001; Eskom, 2002).

As menores concentrações de flúor na madeira devem estar relacionadas a menor fixação desse elemento comparado ao boro, uma vez que as concentrações iniciais desses compostos no preservante são semelhantes (124 mg B kg⁻¹ e 110 mg F⁻ kg⁻¹). Outro aspecto a ser considerado diz respeito a menor precisão na determinação de flúor em amostras de madeira, que pode eventualmente explicar em parte os resultados obtidos, pois a metodologia utilizada foi adaptada para a determinação deste elemento na madeira.

Uma possível causa para a baixa retenção de flúor no cerne nos mourões nº 4 e nº 5 pode estar relacionada a problemas de fixação da bandagem ao mourão e/ou a infiltração de água e conseqüente perda do produto por migração no solo adjacente. Para o mourão 10, com maior concentração de flúor (129,5 mg kg⁻¹), utilizou-se somente o retratamento interno, sendo uma estratégia recomendada pelo fabricante, por apresentar facilidade em seu manuseio e ser aplicado diretamente no cerne, região de interesse no retratamento. Para os mourões 1 e 2, que não foram retratados com flúor, possuindo apenas o tratamento com CCA, os valores podem ser atribuídos a migração do produto para o solo dos mourões retratados, localizados próximos aos mesmos (ANEXO B).

Além dos mourões foram analisados pela mesma técnica as amostras impregnadas com solução preparada a partir do bastonete de flúor em que o valor médio encontrado para as três amostras foi 118,47 mg kg⁻¹.

Além das análises por EIS, os extratos do mourão nº 4 e a madeira impregnada foram analisados por cromatografia iônica. A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos pelas duas técnicas, EIS e CI. Os resultados obtidos indicam que a cromatografia iônica pode ser utilizada para a quantificação do elemento, porém quando se tratar de madeira preservada, a técnica deve ser utilizada com cautela, pois em baixas concentrações ocorre a interferência de outros componentes existentes no extrato. Já para altas concentrações o valor obtido pode estar relacionado com a coeluição das interferências, aumentando a concentração do analito. Os cromatogramas obtidos dos mourões nº 3 e nº 4 encontram-se no Anexo H.

Tabela 5.15. Comparação da concentração de flúor (mg kg^{-1}) obtida por eletrodo íon seletivo e cromatografia iônica.

	Flúor (mg kg^{-1})		
	EIS	CI	Diferença
Mourão nº 3	1.052	1.246	194
Mourão nº 4	10,75	8,79	1,96
Madeira impregnada	118,47	107,97	10,5

5.8.3. Solos

Nesse estudo foi possível analisar a migração do flúor no solo nas proximidades de dois mourões (nº 3 e 5), foram determinadas as concentrações de fluoreto extraível em solo coletado em duas distâncias dos mourões (10 e 100 cm) e em quatro profundidades no solo (20, 40, 60 e 80 cm) no momento de retirada de todos os mourões da Área de Teste Controlada, como mostra a Tabela 5.16. Como esperado foram observadas maiores aumentos do nível de fluoreto ($18,8 - 214,0 \text{ mg kg}^{-1}$) em relação aos níveis de fundo ($5,3 \text{ mg kg}^{-1}$) na região mais próxima dos mourões (10 cm). Entretanto, aumentos menores ($5,3 - 14,8 \text{ mg kg}^{-1}$), porém significativos, também foram observados a 100 cm dos mourões.

Maiores concentrações obtidas a 20 e 40 cm eram esperadas em função da posição e largura da bandagem utilizada (da linha do solo até 30 cm). Porém observou-se ainda, na distância de 10 cm dos mourões em 60 e 80 cm de profundidade, concentrações elevadas, podendo ser atribuídas à lixiviação do flúor para regiões mais profundas do solo. O Anexo I apresenta a figura em que pode-se observar a colocação das bandagens nos mourões da Área de Teste Controlada em Canoas/RS.

Os extratos dos solos coletados próximos aos mourões nº 3 e nº 5 (10cm) e profundidade de 20cm, após centrifugação e filtração em membrana de $0,22 \mu\text{m}$, foram também analisados por cromatografia iônica. Observou-se uma coeluição dos elementos fluoreto e acetato, não sendo possível a quantificação do fluoreto. Isto

ocorreu devido à presença natural de acetato proveniente do ar nos solos, indicando que a técnica proposta pode ser utilizada para quantificação de fluoreto, porém com a utilização de uma coluna cromatográfica apropriada para a separação dos ânions fluoreto e acetato. O Anexo J apresenta os cromatogramas obtidos para as duas amostras.

Tabela 5.16. Concentrações de flúor (mg kg^{-1}) para os mourões nº 3 e 5 da Área de Teste Controlada de Canoas/RS.

Mourão nº 3		
	Distância 10 cm	Distância 100 cm
Profundidade (cm)	Fluoreto (mg kg^{-1})	Fluoreto (mg kg^{-1})
20	50,00	12,78
40	64,49	8,99
60	214,61	6,97
80	78,65	5,33
Mourão nº 5		
20	21,10	14,83
40	18,83	12,79
60	23,10	10,31
80	26,37	11,85

5.9. Aplicação de testes colorimétricos

5.9.1. CCA

Dois métodos colorimétricos que utilizam corantes químicos foram adaptados da norma americana (AWPA) para identificar a presença do metal cobre na madeira tratada com CCA. O primeiro utiliza o corante cromo azulol S, e o segundo faz uso do corante PAN. A escolha de um ou outro corante se baseia no tipo de amostra envolvida; o primeiro é indicado para identificar amostras com o metal Cu em concentrações menores. A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos

com a aplicação do teste descrito em amostras tratadas com CCA em formato de tarugo.

Na aplicação do corante PAN ocorre o desenvolvimento da cor magenta, já na aplicação do corante cromo azurol S, a cor obtida foi azul. Tanto a cor magenta quanto a cor azul são características da presença do elemento Cu.



Figura 5.5. Aplicação de teste colorimétrico para identificar a presença de Cu em poste de madeira (novo) tratado com CCA. Corante 1: PAN e corante 2: cromo azurol S.

5.9.2. Boro

O teste colorimétrico para identificação de boro foi realizado nos mourões da Área de Teste Controlada no momento de sua desativação em janeiro de 2009. Como pode ser observado na Figura 5.6, após a aplicação da solução de curcumina, a madeira que contém boro adquire coloração vermelha, em contrapartida regiões que não apresentam boro permanecem com a coloração amarela.

5.10. Considerações finais sobre os testes colorimétricos

A utilização de corantes para identificação e verificação de retenção dos preservantes utilizados na madeira demonstra ser uma técnica com grande utilidade

nas inspeções em campo (controle de qualidade) uma vez que, nem sempre se consegue saber qual é o tipo de preservante empregado no poste, principalmente quando este já possui anos de serviço. Além disso, as soluções utilizadas são de fácil preparação e aplicação, podendo ser utilizadas em diversas situações nas inspeções em campo ou em análises de laboratório.









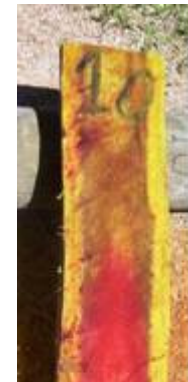









Mourão	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Engastamento									
Base									
Retratamento	sem	sem	boro/flúor	boro/flúor	boro/flúor	boro	boro	boro	boro/flúor

Figura 5.6. Teste colorimétrico para presença de boro em mourões da Área de Teste Controlada de Canoas, retirados do solo e analisados em janeiro de 2009.

6. CONCLUSÕES

A espectrometria de absorção atômica demonstrou ser uma técnica adequada para a quantificação dos componentes cobre e cromo do preservante CCA nas amostras estudadas. Por outro lado, a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos mostrou-se mais adequada na quantificação de arsênio. Na análise de madeira preservada, a decomposição em bomba de PTFE com aquecimento em estufa, foi adequada para a determinação dos elementos Cu, Cr e As. Porém, vários fatores influenciaram na extração dos elementos preservantes, como o tempo de decomposição, a quantidade de amostra, a temperatura de moagem e a temperatura de decomposição. A decomposição em 24 horas, utilizando uma mistura de HNO_3 e H_2O_2 aquecida a $95\text{ }^\circ\text{C}$, massa de amostra de 0,25 g com granulometria $< 425\text{ }\mu\text{m}$ possibilitou a obtenção de valores de concentração concordantes com os valores obtidos no laboratório de preservação de madeiras e biodeterioração de materiais do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

A comparação entre as técnicas instrumentais FAAS/GH-AAS e XRF indicam que serão necessários um número maior de amostras analisadas para obter valores concordantes entre si, bem como o estudo sobre a metodologia proposta pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) do Centro de Energia na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP) de Piracicaba em São Paulo.

As técnicas analíticas utilizadas neste trabalho para a quantificação de boro e flúor na madeira, em soluções preparadas a partir de bastonetes e em solos, mostraram-se adequadas, sendo de fácil utilização, baixo custo com boa sensibilidade e linearidade.

No que se refere à quantificação de flúor na madeira, novos estudos deverão ser conduzidos com maior número de amostras para a verificação das diferenças encontradas, visto que não existem estudos ou normalização para a mesma.

Os estudos em áreas controladas indicaram uma migração significativa do flúor para o solo próximo aos postes retratados, tornando-se necessário um estudo mais aprofundado em áreas não controladas devido à diversidade de solos existentes, tendo como objetivo o conhecimento da mobilidade do fluoreto nos mesmos.

Os testes colorimétricos utilizados para identificação da penetração dos preservantes, tanto para CCA como para boro mostraram-se como uma importante ferramenta para análise qualitativa de campo, que além de identificar o tratamento preservante utilizado, indica o nível de retenção dos óxidos em postes novos e em serviço.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de metodologia para quantificação de Cu, Cr e As por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF), por se tratar de uma técnica padrão para análise de sólidos;

- Desenvolvimento de material de referência através da impregnação, segundo a norma AWPA E10 – 08 com concentrações conhecidas dos elementos preservantes, nas espécies de madeira utilizadas nas redes de transmissão de nosso país;

- Estudo da mobilidade do CCA em solos localizados nas redes de distribuição de energia elétrica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Penetração e retenção de preservativos em postes de madeira, NBR 6232. Rio de Janeiro, 1973.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8456: Postes de Eucalipto Preservado para Redes de Distribuição. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Amostras de Solo Preparação para Ensaios de Compactação e Ensaios de Caracterização, NBR 6457. Rio de Janeiro, 1986.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190: Projeto de estruturas da Madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.107p.

ALVARADO, J.; León, L. E.; Lopez, F.; Lima,C. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 135, (3), 1988.

ARGANBRIGHT, D. G. **Wood and Fiber.** v. 4 (2), p. 367-372, 1971.

AWPA – AMERICAN WOOD PRESERVER’S ASSOCIATION. Standard Methods for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis, AWPA – A7-04. AWPA, 2004.

AWPA – American Wood – Preservers’ Association. Standard Methods for Determining Penetration of Preservativos and Fire Retardants. AWPA – A3-08. AWPA, 2005.

BAERNTHALER, G.; Zischka, M.; Haraldsson, C.; Obernberger, I. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 983-997, 2006.

BENTO, F. R. **Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada com Produtos Hidrossolúveis**. 106p. Curitiba. 2004. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Paraná, Brasil.

BLASSINO, M.; Solo-Gabriele, H.; Townsend, T. Pilot scale evaluation of sorting technologies for CCA treated wood waste. **Waste Management & Research**, 20, p. 290-301, 2002.

BLOCK, N. C.; Shibata, T.; Solo-Gabriele, H. M.; Townsend, T. G. Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 627-633, 2007.

BRAZOLIN, S.; ROMAGNANO, L.F.T DI.; SILVA, G.A. Madeira preservada no ambiente construído: cenário atual e tendências. In: **Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis**, 3., 2003, São Carlos. Anais. São Carlos: ANTAC, 2003.

BUYKX, S.E.J.; Simultaneous Extraction of Bromide, Chloride, Fluoride and Sulfate from Soils, Waste and Building Materials. **J. Environ. Monit.**, v. 6, p. 552-558, 2004.

CHAVES. F. S., et al. **Avaliação de procedimentos de extração e determinação de boro em amostras de solos**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste. 41 p. 2006.

CURDOVÁ, E.; Vavrušková, L.; Suchánek, M.; Baldrian, P.; Gabriel, J. **Talanta**, v. 62, p. 483-487, 2004.

EPA (United States Environmental Protection Agency) Whitman Announces transition from consumer use of treated wood containing arsenic. Disponível em:< <http://yosemite.epa.gov> >. Acesso em: 12 mar. 2002.

ESKOM, Twelve month dry area evaluation report on Preschem's Polesaver rod remedial treatment at Kimberley South Africa, **ESKOM Distribution Technology**. South Africa, Report SCSREAAE6, May 2002.

Ferreira, M. **Determinação Espectrofotométrica de boro em plantas com azometina-H, usando análise em fluxo contínuo monossegmentado**. 110p. Campinas, 1987. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Campinas, Brasil.

FOEKEL, C.; Brasil, M. A.; Barrichelo, L.E. Métodos para Determinação da Densidade Básica de Cavacos para Coníferas e Folhosas. **IPEF**. v.2/3, p.65-74, 1971.

FREITAS, V. P. **Variações na Retenção de CCA-A em Estacas de Pinus após 21 anos de Exposição em Campo de Apodrecimento**. Piracicaba. 2002. 57p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Brasil.

FRITZ, J. S.; Gjerde, D. T. **Íon Chromatography**. Germany: WILEY-VYCH, 2000. 254 p.

GÓRECKA, H.; Chojnacka, K.; Górecki, H. **Talanta**, v. 70, p. 950-956, 2006.

HARRIS, D.C. **Análise Química Quantitativa**, 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 836p.

HELSEN, L.; Van den Bulck, E.; Van den Broeck, K. Vandecasteele, C. **Waste Management**, v. 17, n. 1, p. 79-86 1997.

KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3. ed. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. 81p.

KRUG, F. J. Métodos de Decomposição de Amostras; In: **VI Workshop Sobre preparo de Amostras**: 2006, Santa Maria. 276 p.

KRUG, F. J.; et al. **Espectrometria de Absorção Atômica**. CENA-USP, Piracicaba, 2001. 41 p.

LELIS, A.T.; Brazolin, S.; Fernandes, J.L.G.; Lopez. G.A.C.; Monteiro, M.B.B.; Zenid, G.J. **Manual de Biodeterioração de madeiras em edificações**. São Paulo: IPT, 2001.

LEPAGE, E. S. et al. **Manual de Preservação de Madeiras: Vol. I e II**. São Paulo: IPT – Divisão de Madeiras, 1986. 701 p.

MITRA, S. **Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003, 240p.

MORESCHI, J.C. **Produtos Preservantes de Madeira**. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR. Disponível em: < <http://www.madeira.ufpr.br>> Acesso em 09/07/2009.

NAGATANI, T.; Saito, S.; Sato, S.; YAMADA, M. **Scanning Microscopy**, v.1, p 901-909, 1987.

NORTON, J and STEPHENS, L., Polesaver rod and Bioguard bandage pole stub trial – Stage 5 and Stage 6, **Research Report**, Queensland Governement, Australia, April 2005.

NUNES, L. **The effect of boron-based wood preservatives on subterranean termites**. 292p. London, 1997. Phd Thesis. Imperial College of Science, Techonology and Medicine. London University.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. São Paulo. 1997. Dissertação (Doutorado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica de São Paulo, Brasil.

OMAE, A.; Solo-Gabriele, H. M.; Townsend, T. A chemical stain for identifying arsenic – treated wood. Florida: **Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management**, 2006. 34p (Report # 05 – 0432025).

PIRES, M. **Otimização de processos de inspeção e retratamento de postes de madeira utilizados em redes de energia elétrica - Fase II** – Porto Alegre: PUCRS, AES Sul, 2006. 182 p.

PIRES, M. **Otimização de processos de inspeção e retratamento de postes de madeira utilizados em redes de energia elétrica - Fase III** – Porto Alegre: PUCRS, AES Sul, 2009. 137 p.

PRESCHEM Pty. Disponível em: <<http://www.preschem.com/portpage4.html>>. Acesso em: 20 maio 2010.

PRESCHEM, Inservice Evaluation Report on Diffusion of Polesaver Rods. Austrália, Relatório Interno, Janeiro 2000.

RAMOS, A. M. D. **Estudos para a fixação de boro na madeira com vista à sua preservação**. 101p. Porto. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade do Porto, Portugal.

Revista da Madeira. Madeira de Eucalipto na construção civil. Curitiba, edição especial, p. 100-102, setembro, 2001.

Revista da Madeira. Madeira tratada corretamente resiste ao tempo. São Paulo: n.92, ano XV, out. 2005.

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

RYBAK, M. E.; Hatsis, P.; Thurbide, K.; Salin, E. D. **J. Anal. At. Spectrom.** v. 14, p. 1715-1722, 1999.

SABS – South African Standard. Retention of boron in timber. SABS – 995. SABS, 1994.

SAH, R. N.; BROWN, P. H. Techniques for boron determination and their application to the analysis of plant and soil. **Plant and Soil**, Holanda, v. 193, p. 15-33, 1997.

SANDELL, E. B.; Onishi, H. Photometric Determination of Traces of Metals. Toronto, Canada: **John Wiley & Sons**, 1978.

SILVA, R. M. C. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico.** Piracicaba. 2002. Dissertação (Doutorado em Ciências). Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Brasil.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**, 8^a ed. São Paulo: Thomson, c2008. 999 p.

TEDESCO, Marino J. et al., **Análises de solos, Plantas e outros materiais.** 2^a ed. Porto Alegre: UFRGS- Departamento de Solos, 1995.

TJEERDSMA, B.F., Millitz, H. Chemical changes in hydrothermal treated Wood:FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated Wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v, 63, p. 102-111, 2005.

TURNER, P and WESSELS, C.B., Thirty-six moth evaluation report on Preschem boron-fluoride pole remedial treatment at Futululu, **Report ENV-D-C-2001-012**, CSIR, Australia, July 2001.

Varian Austrália Pty Ltd. Austrália, n. 85-100009-00. Mar. 1999

VIDOR, F. L.R. **Avaliação de Processos de Inspeção e Retratamento de Postes de Madeira**. Porto Alegre. 2003. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, PUCRS, Brasil.

Vogel, A.I., **Análise Química Quantitativa**, 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 462p.

Wilkinson, J.G. **Industrial Timber Preservation**. London: Rentokil, 1979. 532p.

WOLF, B. The determination of boron in soil extracts, plant materials, composts, manures, water and nutrient solutions. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 2, n. 5: 363, 1971.

YALINKILIC, M.K. et al. Biological, mechanical, and thermal properties of compressed-wood polymer composite (CWPC) pretreated with boric acid. **Wood Fiber Sci**, v. 31(2), p.151-163, 1999.

ANEXOS

Anexo A*:**Valores certificados em base seca no Padrão SRM 1575a – Trace Elements in****Pine Needles;****Menores componentes**

Elementos	Fração mássica (%)
Fósforo	0,107 ± 0,008
Potássio	0,417 ± 0,007
Cálcio	0,25 ± 0,01

Elementos Traço

Elementos	Fração mássica (mg kg ⁻¹)	Elementos	Fração mássica (mg kg ⁻¹)
Alumínio	580 ± 30	Cobre	2,8 ± 0,2
Bário	6,0 ± 0,2	Ferro	46 ± 2
Cádmio	0,233 ± 0,004	Mercúrio	0,03999 ± 0,0007
Cloreto	421 ± 7	Rubídio	38 ± 2

**Adaptado de National Institute of Standards and Technology (NIST, 2002)*

Valores de referência em base seca no Padrão SRM 1575a – Trace Elements in Pine Needles;

Menores componentes

Elementos	Fração mássica (%)
Magnésio	0,106 ± 0,017

Elementos Traço

Elementos	Fração mássica (mg kg ⁻¹)	Elementos	Fração mássica (mg kg ⁻¹)
Arsênio	0,039 ± 0,002	Manganês	488 ± 12
Boro	9,6 ± 0,2	Níquel	1,47 ± 0,10
Césio	0,283 ± 0,009	Escândio	0,0101 ± 0,0003
Cobalto	0,061 ± 0,002	Selênio	0,099 ± 0,004
Chumbo	0,167 ± 0,015	Sódio	63 ± 1

Valores informados em base seca no Padrão SRM 1575a – Trace Elements in Pine Needles;

Elementos	Fração mássica (mg kg ⁻¹)
Cério	0,11
Cromo	0,30 – 0,5

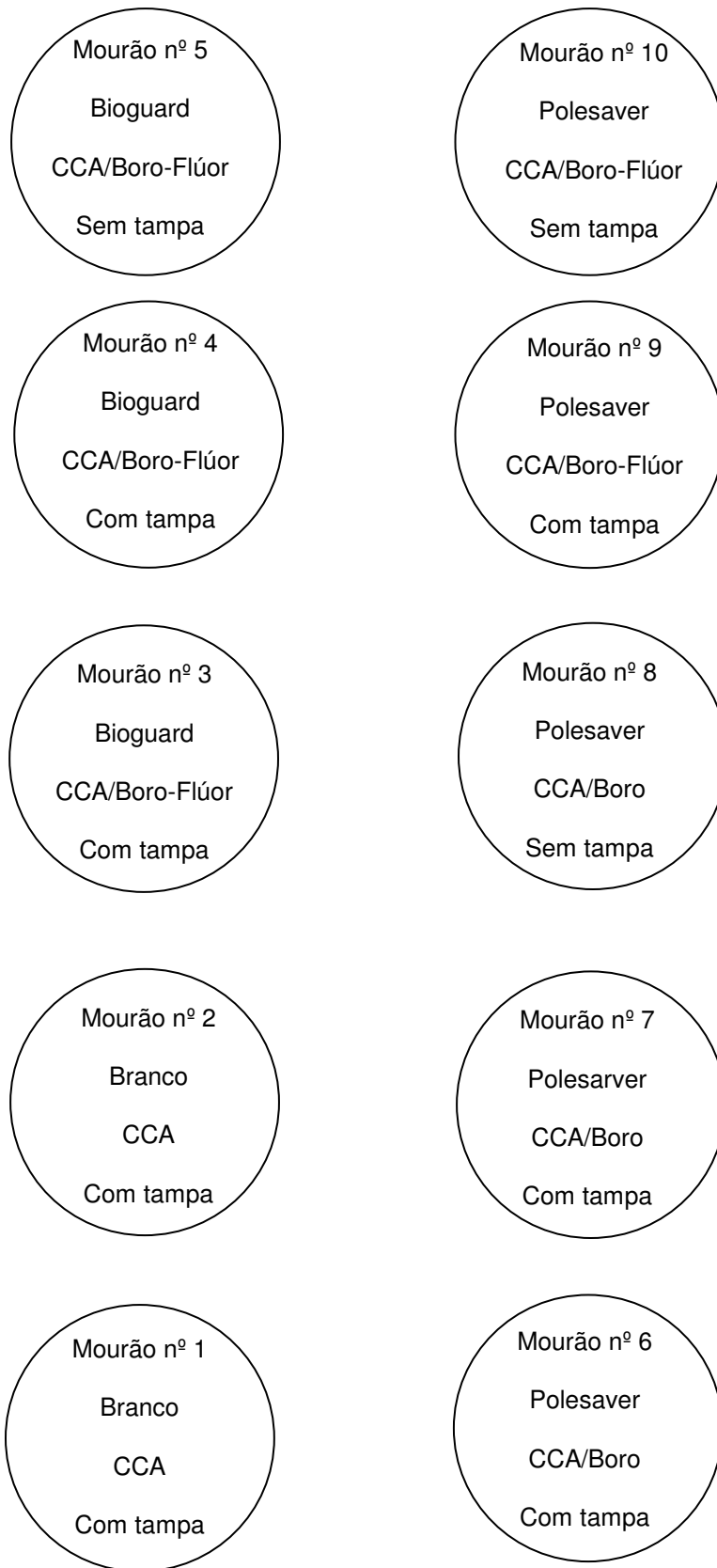
Anexo B:

Figura B.1. Esquema da Área de Testes Controlada em Canoas.

Anexo C:

Impregnação (Kartal, 2003) de amostras de eucalipto realizada em laboratório (espécie desconhecida)

Foram selecionados aproximadamente 30 pequenos pedaços de amostras de eucalipto. Essas amostras foram secas em estufa a $95\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ por um período de 4 horas. Após resfriamento, foram então divididas em grupos de três e pesadas de maneira que as massas obtidas fossem bem próximas. Posteriormente, as mesmas foram transferidas para béqueres de 250 mL e 75 mL de solução de CCA (3,5% m/m) foi adicionada. Os béqueres foram então vedados com Parafilm[®] e submetidos a uma agitação de 1 hora. Após este período, os pedaços de madeira foram retirados dos béqueres com o auxílio de uma pinça e emborcados em papel toalha para retirada do excesso de solução preservante. A próxima etapa foi a pesagem das amostras para o cálculo do nível de retenção.

Para completa reação de fixação dos constituintes do preservante com os componentes da madeira, as amostras foram deixadas por um período de duas semanas em ambiente de temperatura e umidade controlada (23 °C e 65% de umidade relativa). Após este processo foram moídas e submetidas ao processo de decomposição em estufa.

Anexo D:

Soluções utilizadas no teste da Azometina-H (Tedesco, 1995) para determinação de boro

- H_2SO_4 $0,18 \text{ mol L}^{-1}$: foram dissolvidos 10mL de H_2SO_4 concentrado a 1 L com água deionizada.
- Solução tampão: foram dissolvidos 20 g de EDTA (sal dissódico) P.A. e 132 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em 500 mL de água deionizada. Após o preparo o tampão tem pH ~8,1.
- Azometina: foram dissolvidos 0,50 g de azometina-H e 2,00 g de ácido ascórbico em 100mL de água deionizada. A solução foi preparada no momento do uso. Estável em geladeira por 15 dias.
- Solução padrão de 50 mg B L^{-1} : preparou-se a partir de diluição adequada da solução padrão comercial Accustandard[®] 1000 mg B L^{-1} .

Anexo E:

Tabela E.1. Umidade e Densidade das amostras de madeira analisadas

	Amostras	Umidade (%)	Densidade (kg m⁻³)
1	Poste 1	13,19	509
2	Poste 2	13,24	502
3	Poste 3	13,31	713
4	Poste 4	24,22	649
5	Poste 5	18,22	559
6	Poste 6	28,00	747
7	1868	8,87	968
8	1943	11,66	658
9	1948	13,12	636
10	2074	15,50	618
11	2075	14,42	573
12	2268	8,37	831
13	2385	10,82	443
14	2391	9,17	594
15	2921	8,95	418
16	2953	8,50	727
17	2968	10,31	430
18	2977	10,81	401
19	2980	9,27	504
20	2981	10,48	427
21	2982	9,91	487
22	2983	7,36	808
23	3003	7,40	809
24	<i>C. Citriodora A</i>	6,23	760

	Amostras	Umidade (%)	Densidade (kg m⁻³)
25	<i>C. Citriodora</i> B	6,04	779
26	<i>C. Citriodora</i> C	6,71	838
27	<i>C. Citriodora</i> D	6,41	813
28	<i>C. Citriodora</i> E	6,85	746
29	<i>E. Saligna</i> B	7,87	798
30	<i>E. Saligna</i> C	7,63	843
31	<i>E. Saligna</i> D	8,30	863
32	<i>E. Grandis</i> B	9,87	646
33	<i>E. Grandis</i> C	9,58	577
34	<i>E. Grandis</i> D	9,02	619
35	<i>E. Grandis</i> (cerne)	11,22	474
36	Mourão 1 (-5)	9,54	1.024
37	Mourão 1 (-1)	9,77	833
38	Mourão 1 (+3)	7,39	1.015
39	Mourão 3 (-5)	12,82	998
40	Mourão 3 (-1)	15,32	942
41	Mourão 3 (+3)	13,24	984
42	Mourão 3 (cerne)	12,98	962
43	Mourão 4 (cerne)	11,22	900
44	Mourão 8 (-1)	10,38	1.215
45	Mourão 8 (cerne)	11,55	900

Anexo F:

Análise estatística por ANOVA dos mourões da Área de Teste Controlada

Tabela F.1. Análise estatística por ANOVA das amostras estudadas.

	FR 1cm	FR 2cm	FR 3cm
P -1	6,310	3,716	5,209
	6,465	3,704	5,183
	9,173	5,240	4,030
	8,766	5,775	4,176
P -5	5,966	4,204	2,557
	6,177	4,192	2,691
	6,972	6,373	5,205
	7,349	6,057	4,817
P +3	8,354	6,756	4,900
	8,006	5,858	4,489
	6,777	6,130	5,613
	6,974	6,004	5,444

Anova: fator duplo com repetição

RESUMO	FR1cm	FR2cm	FR3cm	Total
P-1				
Contagem	4	4	4	12
Soma	30,7145	18,43517	18,59742	67,74709
Média	7,678624	4,608793	4,649355	5,645591
Variância	2,253999	1,125109	0,402125	3,28603

P-5				
Contagem	4	4	4	12
Soma	26,46464	20,82675	15,26942	62,56081
Média	6,61616	5,206688	3,817355	5,213401
Variância	0,426665	1,373227	1,927871	2,440926

P+3				
Contagem	4	4	4	12
Soma	30,11102	24,74909	20,44544	75,30556
Média	7,527756	6,187273	5,11136	6,275463
Variância	0,594011	0,156195	0,264975	1,342741

Total				
Contagem	12	12	12	
Soma	87,29016	64,01102	54,31228	
Média	7,27418	5,334252	4,526023	
Variância	1,133408	1,185857	1,020462	

ANOVA

Fonte da variação	SQ	g	MQ	F	valor-P	F _{crítico}
Amostra	6,846011	2	3,423006	3,614079	0,040666	3,354131
Colunas	47,87569	2	23,93784	25,27406	6,52E-07	3,354131
Interações	4,318449	4	1,079612	1,139877	0,358949	2,727765
Dentro	25,57253	27	0,947131			
Total	84,61268	35				

Anexo G:

Tabela G.1. Curva de calibração (mg L^{-1}) para ânions inorgânicos utilizada para determinação de fluoreto por cromatografia iônica.

mg L^{-1}								
Ânions	range	P1	P2	P3	P4	P5	P6	LD
Fluoreto	0,75 - 15,0	0,75	1,50	3,00	5,98	7,50	15,00	0,07
Cloreto	0,63-12,50	0,63	1,25	2,50	4,98	6,25	12,50	0,06
Nitrito	0,50-10,0	0,50	1,00	2,00	3,99	5,00	10,00	0,05
Brometo	1,25-25,0	1,25	2,50	5,00	9,97	12,50	25,00	0,1
Nitrato	1,25 - 50,0	2,50	5,00	10,00	19,93	25,00	50,00	0,2
Fosfato	0,25-5,0	0,25	0,50	1,00	1,99	2,50	5,00	0,02
Sulfato	0,63-12,50	0,63	1,25	2,50	4,98	6,25	12,50	0,06

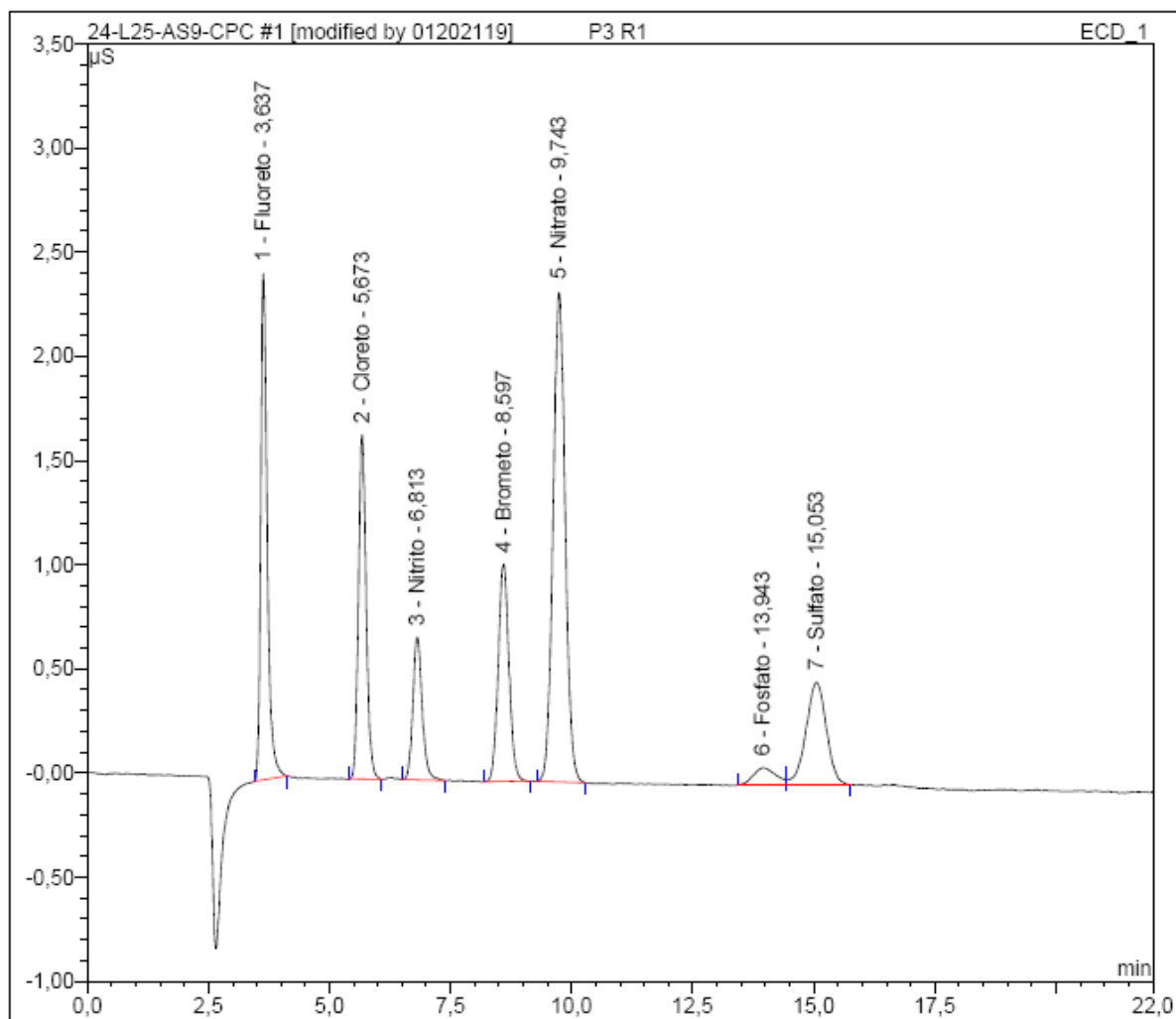


Figura G.1. Cromatograma de ânions inorgânicos (P3) obtido na calibração para determinação de fluoreto por cromatografia iônica (1 - Fluoreto, 2 – cloreto, 3 - nitrito, 4 - brometo, 5 - nitrato, 6 - fosfato, 7 - sulfato).

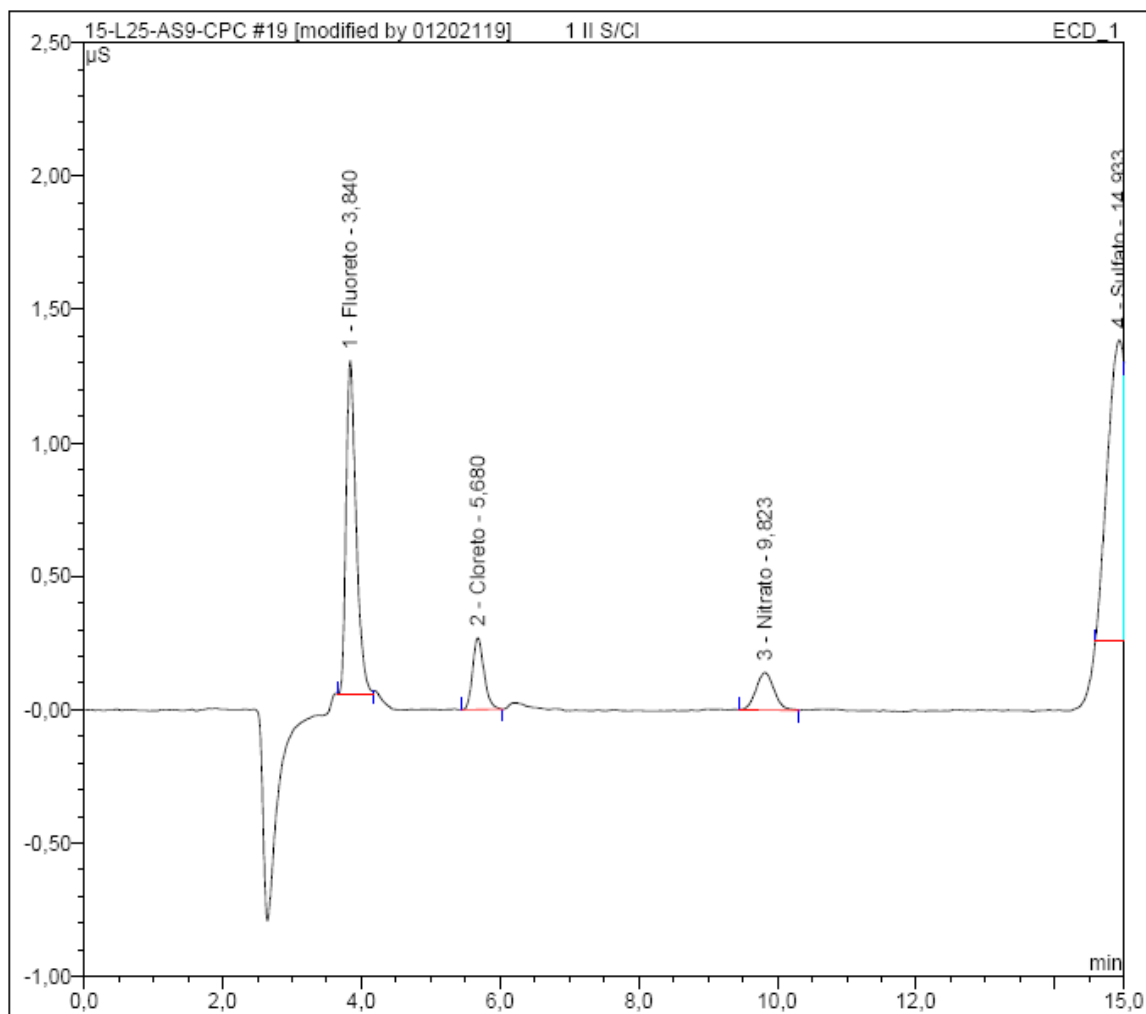
Anexo H:**Cromatogramas das amostras de madeira da Área de Teste Controlada: (a) mourão nº 3 e (b) mourão nº 4****(a)**

Figura H.1. (a) Cromatograma obtido para o mourão nº 3 na determinação de fluoreto por cromatografia iônica (1 - Fluoreto, 2 – cloreto, 3 - nitrato, 4 - sulfato).

(b)

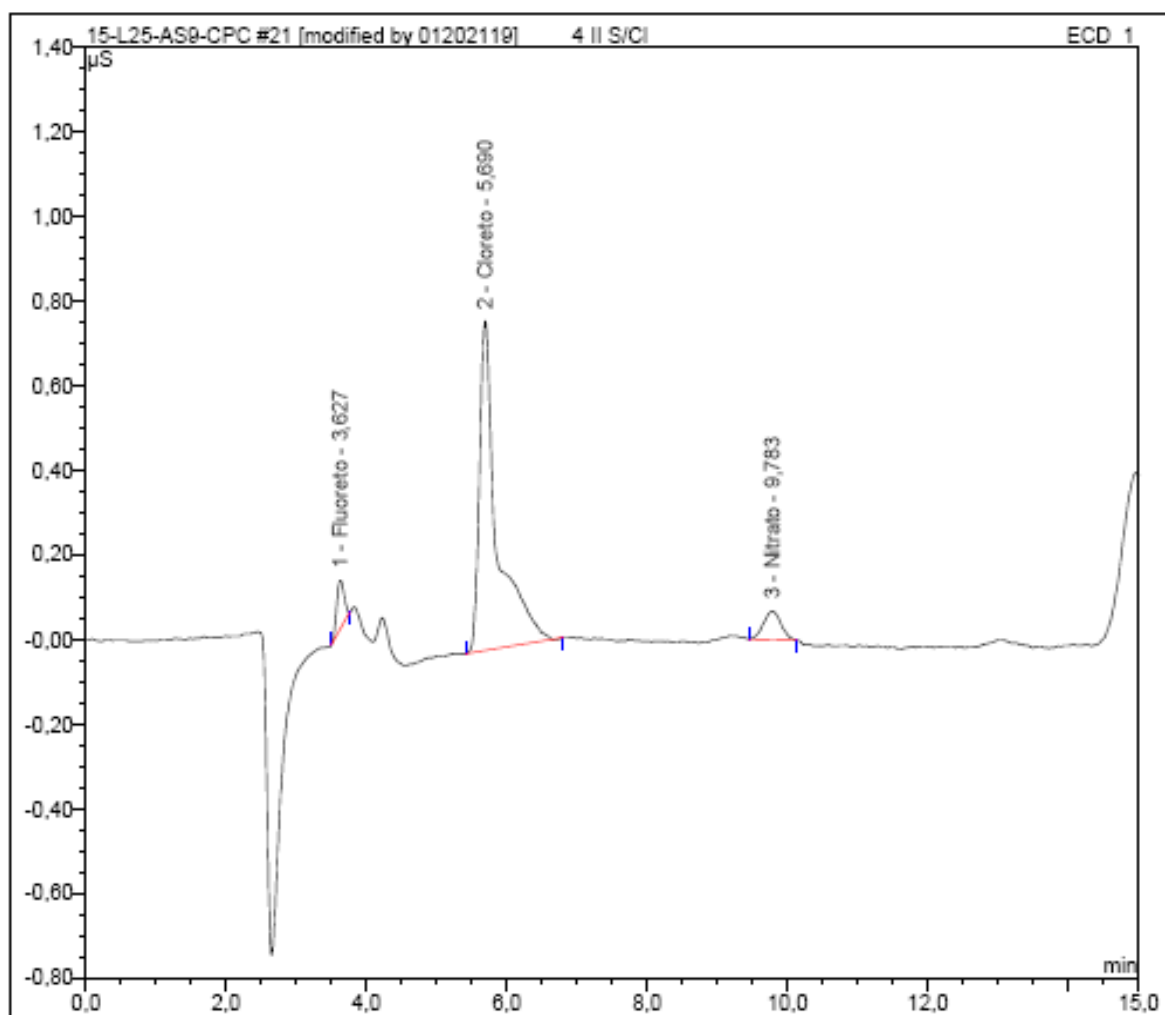


Figura H.1. (b) Cromatograma obtido para o mourão nº 4 na determinação de fluoreto por cromatografia iônica (1 - Fluoreto, 2 – cloreto, 3 - nitrato).

Anexo I:

Aplicação do preservante utilizado no retratamento na forma de bandagem



Figura I.1. Aplicação da bandagem Bioguard® em mourão da Área de Teste Controlada em Canoas/RS

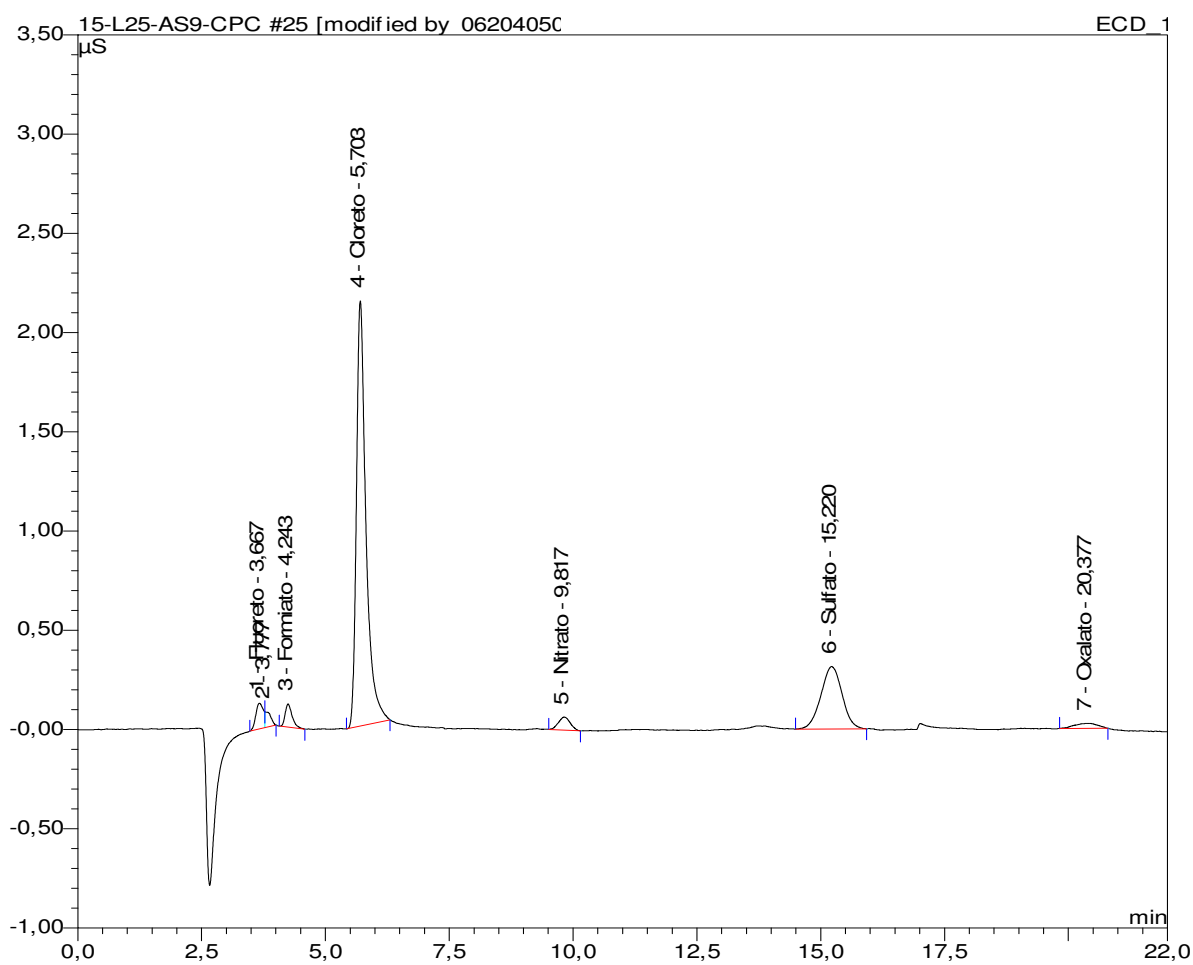
Anexo J:**Cromatogramas obtidos dos solos coletados próximos aos mourões nº 3 (a) e nº 5 (b)****(a)**

Figura J.1. (a) Cromatograma obtido para o solo coletado próximo ao mourão nº 3 na determinação de fluoreto por cromatografia iônica (1 - Fluoreto, 2 – acetato, 3 – formiato, 4 – cloreto, 5 – nitrato, 6 – sulfato, 8 - oxalato).

(b)

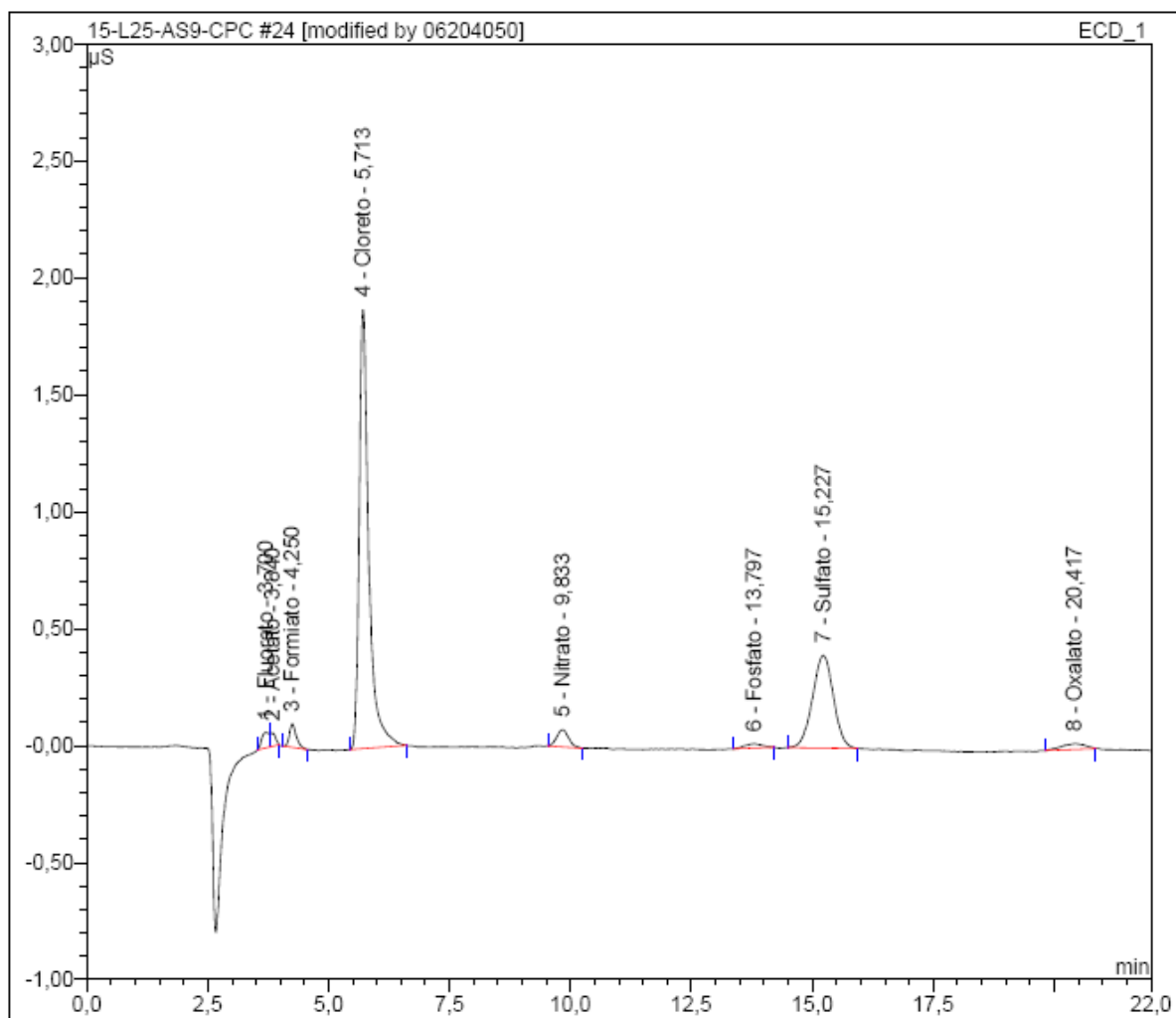


Figura J.2. (b) Cromatograma obtido para o solo coletado próximo ao mourão nº 5 na determinação de fluoreto por cromatografia iônica (1 - Fluoreto, 2 – acetato, 3 – formiato, 4 – cloreto, 5 – nitrato, 6 – fosfato, 7 – sulfato, 8 - oxalato).