



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

LAIS GONÇALVES DA COSTA BROCCO

**RESISTÊNCIA BIOLÓGICA E REMEDIAÇÃO DE POSTES DE MADEIRA
TRATADA COM CCA APÓS 30 ANOS EM SERVIÇO**

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2019

LAIS GONÇALVES DA COSTA BROCCO

**RESISTÊNCIA BIOLÓGICA E REMEDIAÇÃO DE POSTES DE MADEIRA
TRATADA COM CCA APÓS 30 ANOS EM SERVIÇO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.
Orientador: D.Sc. Juarez Benigno Paes
Coorientador: Ph.D. Grant T. Kirker

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B863r Brocco, Lais Gonçalves da Costa, 1989-
Resistência biológica e remediação de postes de madeira tratada com CCA após 30 anos em serviço / Lais Gonçalves da Costa Brocco. - 2019.
82 f. : il.

Orientador: Juarez Benigno Paes.

Coorientador: Grant T. Kirker.

Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Preservativos para madeira. 2. Eucalipto. 3. Biorremediação. 4. Fungos xilófagos. 5. Extração química. I. Paes, Juarez Benigno. II. Kirker, Grant T.. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

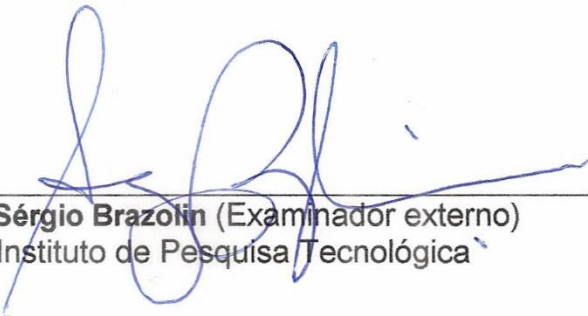
CDU: 630*38

**RESISTÊNCIA BIOLÓGICA E REMEDIAÇÃO DE POSTES DE MADEIRA
TRATADA COM CCA APÓS 30 ANOS DE SERVIÇO**


Lais Gonçalves da Costa Brocco

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.


Aprovada em 18 de dezembro de 2019.




Dr. Sérgio Brazolin (Examinador externo)
Instituto de Pesquisa Tecnológica



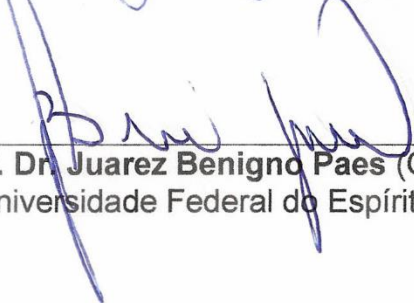
Prof. Dr. Alexandre Florian da Costa (Examinador externo)
Universidade de Brasília



Dr. Yonny Martinez Lopez (Examinador externo)
Pesquisador



Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves (Examinador interno)
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Juarez Benigno Paes (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e por me abençoar com saúde e proteção guiando meu caminho em todos os momentos.

Ao meu esposo Victor, pelo amor, companheirismo e apoio ao longo da nossa união, e pela contribuição para a realização deste trabalho.

À minha família, por todo o suporte, educação e carinho ao longo da vida, em especial aos meus pais Jairo e Ana Neri, minha irmã Lara, meu cunhado João Paulo e a nossa alegria nos últimos 3 anos, meu sobrinho Miguel.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais pela oportunidade de formação profissional e suporte para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Professor Dr. Juarez Benigno Paes, pela parceria, amizade, disponibilidade e conhecimentos transmitidos, desde o mestrado até aqui.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pela concessão parcial da bolsa de estudos.

À empresa Engelmig Energia, em especial ao funcionário Sr. Vanderlei Salles, pela ajuda prestada junto a empresa para disponibilização dos postes tratados.

Ao meu coorientador, o pesquisador Ph.D. Grant T. Kirker, pela colaboração, suporte e oportunidade de realizar o Estágio Doutoral no Forest Products Laboratory, United States Department of Agriculture / Forest Service (USDA-FS: FPL), Madison, Wisconsin, Estados Unidos da América.

Ao Programa Internacional do Governo dos Estados Unidos da América, pelo apoio e oportunidade de realizar intercâmbio durante o doutorado no USDA-FS: FPL. Agradeço ainda aos pesquisadores e colegas do FPL, Katie Ohno, Sara Fishwild, Stan Lebow, Rachel Arango, Vina Yang, Steven Halverson e Adriana Costa pelos bons momentos de convivência durante o período do doutorado sanduíche. Agradeço em especial a Amy Bishell, técnica da unidade de pesquisa em Durabilidade e Proteção da Madeira do FPL, pela ajuda, conhecimentos compartilhados, contribuição para realização deste trabalho e amizade nos momentos de lazer.

Agradeço ainda a Kolby Hirth, técnica do Laboratório de Química Analítica e Microscopia do FPL, pelas análises da quantificação dos elementos As, Cr e Cu.

Aos membros da banca examinadora, D.Sc. Sérgio Brazolin, Prof. D.Sc. Alexandre Florian da Costa, Prof. D.Sc. Fabricio Gomes Gonçalves e D.Sc. Yonny Martinez Lopez pelas valiosas contribuições e sugestões para melhoria deste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do DCFM, Elecy Palácio, José Geraldo Oliveira, Damielle Leite, Vanessa Firmino, Elizangela Almeida, Calebe Pereira, Eliane Brito, Joceli Nunes, Shirley Braga e Estela Patta pelo apoio, boa vontade, ajuda e serviços prestados.

Aos colegas do Laboratório de Biodeterioração e Proteção da Madeira e do DCFM, Joyce de Almeida, Ana Carla Bezerra, Victor Fassina, Yonny Martínez, Jaily Kerller, José Guilherme Moreira, Lucas Braga, Daniela Minini, Camilla de Oliveira e Jaqueline Rocha pela convivência, ajuda e momentos de descontração.

Aos professores, colegas, técnicos e funcionários do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, que contribuíram para minha formação acadêmica, através dos conhecimentos transmitidos.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

BROCCO, Lais Gonçalves da Costa. **Resistência biológica e remediação de postes de madeira tratada com CCA após 30 anos em serviço**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: D.Sc. Juarez Benigno Paes. Coorientador: Ph.D. Grant T. Kirker.

O objetivo desta pesquisa foi avaliar a resistência a organismos xilófagos e a eficácia da remediação biológica e química de postes de *Corymbia citriodora* tratados com arseniato de cobre cromatado (CCA), removidos de serviço após 30 anos. A presença dos elementos arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) foi quantificada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A resistência biológica dos postes foi avaliada por meio de ensaios de laboratório com fungos e térmitas xilófagos. Para o ensaio de remediação biológica foram utilizadas 12 espécies de fungos xilófagos. Na remediação química foram utilizados os ácidos oxálico, cítrico, maleico e etilenodiamino tetra-acético (EDTA), por 24 e 48 horas. A retenção entre os postes e as posições testadas variou de 7,68 a 12,25 kg m⁻³, sendo de maneira geral, maior na posição do topo e menor no meio. A madeira tratada exibiu alta eficiência nos ensaios de resistência biológica a fungos e alimentação forçada à térmitas, com perdas de massa inferior a 6%. No ensaio de preferência alimentar à térmitas, as perdas de massa variaram de 2 a 30% entre os postes e posições testadas (base, meio e topo), tendo as maiores perdas de massa ocorrido no meio (região de menor retenção). Na remediação biológica, os fungos de podridão parda *Wolfiporia cocos*, *Antrodia xantha* e *Fibroporia radiculosa*, descritos como tolerantes ao Cu, desempenharam os melhores resultados, com as maiores remoções para As (59-85%) e Cr (38-61%). O elemento Cu foi o mais facilmente extraído, com remoções acima de 60% entre os fungos testados, sendo os melhores resultados (90-98%) para os fungos *F. radiculosa*, *Coniophora puteana*, *Antrodia vaillantii* e *Postia placenta*. Na remediação química o tempo de 48 h de extração foi o mais efetivo, tendo o ácido oxálico, de maneira geral, alcançado as maiores remoções. A combinação EDTA + ácido oxálico atingiu o maior valor para a extração do Cu (98%).

Palavras-chave: Preservativos para madeira, eucalipto, biorremediação, fungos xilófagos, extração química.

ABSTRACT

BROCCO, Lais Gonçalves da Costa. **Biological resistance and remediation of CCA treated wood poles after 30 years in service.** 2019. Thesis (Doctorate in Forest Sciences) – Federal University of Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Advisor: D.Sc. Juarez Benigno Paes. Co-advisor: Ph.D. Grant T. Kirker.

The aim of this study was to evaluate the resistance to wood-destroying organisms and the efficacy of biological and chemical remediation of chromated copper arsenate (CCA) treated *Corymbia citriodora* poles, removed from service after 30 years. The presence of the elements arsenic (As), chrome (Cr) and copper (Cu) was quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The biological resistance of the poles was evaluated by laboratory tests with decay fungi and termites. 12 species of decay fungi were used for the biological remediation assay. For chemical remediation oxalic, citric, maleic and ethylenediamine tetraacetic (EDTA) acids were used for 24 and 48 hours. The retention between the poles and the positions tested ranged from 7.68 to 12.25 kg m⁻³, being generally higher in the top position and lower in the middle. The treated wood exhibited high efficiency in the biological resistance tests to decay fungi and termites in no choice feeding test, with mass losses of less than 6%. In the termite choice feeding test, mass losses ranged from 2 to 30% between the tested poles and positions (bottom, middle and top), with the highest mass losses occurring at the top (lower retention region). In biological remediation, the brown-rot fungi *Wolfiporia cocos*, *Antrodia xantha* and *Fibroporia radiculosa*, described as Cu tolerant, performed the best results, with the highest removals for As (59-85%) and Cr (38-61%). The Cu element was the most easily extracted, with removals above 60% among the tested fungi, being the best results (90-98%) for *F. radiculosa*, *Coniophora puteana*, *Antrodia vaillantii* and *Postia placenta*. In chemical remediation, the extraction time of 48 h was the most effective, and oxalic acid generally reached the highest removals. The EDTA + oxalic acid combination reached the highest value for Cu extraction (98%).

Keywords: Wood preservatives, eucalypt, bioremediation, decay fungi, chemical extraction.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 9 |
| 1.1 OBJETIVOS | 10 |
| 1.1.1 Objetivo geral | 10 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 10 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 11 |
| 2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS MADEIREIROS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO | 11 |
| 2.2 USO DO ARSENIATO DE COBRE CROMATADO COMO PRESERVATIVO | 13 |
| 2.3 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA | 17 |
| 2.3.1 Remediação química | 17 |
| 2.3.2 Remediação biológica | 23 |
| 2.3.2.1 Principais abordagens | 23 |
| 2.3.2.2 Mecanismos utilizados pelos fungos no processo de remediação | 28 |
| 3 MATERIAL E MÉTODOS | 32 |
| 3.1 PROCEDÊNCIA, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA | 32 |
| 3.2 DENSIDADE DA MADEIRA | 35 |
| 3.3 DETECÇÃO E RETENÇÃO DO CCA NA MADEIRA | 35 |
| 3.4 RESISTÊNCIA BIOLÓGICA DA MADEIRA TRATADA | 48 |
| 3.4.1 Ensaio de resistência a fungos xilófagos | 37 |
| 3.4.2 Ensaio de alimentação forçada a térmitas xilófagas | 39 |
| 3.4.3 Ensaio de preferência alimentar a térmitas xilófagas | 41 |
| 3.5 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA | 42 |
| 3.5.1 Remediação biológica | 42 |
| 3.5.1.1 Quantificação da biomassa fúngica | 42 |
| 3.5.1.2 Remediação fúngica da madeira tratada | 44 |
| 3.5.2 Remediação química | 45 |
| 3.6 AVALIAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS | 46 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 48 |
| 4.1 DENSIDADE DA MADEIRA | 48 |
| 4.2 DETECÇÃO E RETENÇÃO DO CCA NA MADEIRA | 48 |
| 4.3 RESISTÊNCIA BIOLÓGICA DA MADEIRA TRATADA | 51 |
| 4.3.1 Ensaio de resistência a fungos xilófagos | 51 |
| 4.3.2 Ensaio de alimentação forçada a térmitas xilófagas | 54 |
| 4.3.3 Ensaio de preferência alimentar a térmitas xilófagas | 56 |
| 4.4 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA | 58 |
| 4.4.1 Remediação biológica | 58 |
| 4.4.2 Remediação química | 64 |
| 5 CONCLUSÕES | 71 |
| 6 REFERÊNCIAS | 72 |
| APÊNDICES | 80 |

1 INTRODUÇÃO

A madeira é susceptível a deterioração causada por organismos xilófagos, e em razão da baixa durabilidade natural de algumas espécies, há necessidade de utilizar métodos preservativos que possam garantir melhor desempenho e tempo de serviço nos usos finais da madeira. No Brasil, os métodos mais comuns para o tratamento da madeira são os que utilizam produtos hidrossolúveis (mistura de sais e óxidos metálicos) sob condições de vácuo e pressão.

Dentre os diversos produtos, o arseniato de cobre cromatado (CCA) é o preservativo mais utilizado nas usinas de preservação do Brasil e no mundo (SIERRA-ALVAREZ, 2009; VIDAL et al., 2015). No entanto, em razão dos potenciais riscos à saúde pública e ao meio ambiente, diversos países criaram restrições aos produtos que utilizam arsênio em sua formulação (SIERRA-ALVAREZ, 2009).

De acordo com Wang et al. (2016), são crescentes as preocupações em torno do risco a longo prazo do potencial de lixiviação e contaminação ambiental pela madeira tratada com CCA e outros metais pesados. Assim, cuidados devem ser adotados durante e após o fim da vida útil da madeira tratada, pois sua reutilização e eliminação inadequada se tornam um agravante.

Em sua maioria, o descarte desses resíduos é realizado por combustão ou eliminação em aterros sanitários. Ambos os métodos citados provocam contaminação ambiental. No caso na combustão, ocorre liberação de arsênio para a atmosfera, e o descarte em aterros resulta na contaminação do solo e águas subterrâneas com poluentes tóxicos (EUFLOSINO, 2015; HIRATA; INOUE; FUKUI, 1993; WANG et al., 2016).

Postes de madeira tratada removidos de serviço são um exemplo desse tipo de resíduo. Devido ao seu alto nível de retenção inicial de preservativos, maior atenção deve ser dada a esse material. Alguns autores citam a possibilidade de reuso desses resíduos, como por exemplo, em subprodutos para construções rurais, no entanto, existem preocupações com o perigo da utilização inadequada e a eficiência deste produto após anos sob ação do intemperismo (COOPER et al., 1996; COOPER; JEREMIC; TAYLOR, 2001; FERRARINI et al., 2015). Portanto é adequado que após a remoção desse material, seja realizada sua caracterização, quanto a quantificação de químicos, e determinação da atual resistência biológica.

Considerando-se toda essa preocupação, a descontaminação dos resíduos de madeira tratada tem sido amplamente estudada para o gerenciamento dos resíduos, seja por métodos de extração química com ácidos orgânicos ou inorgânicos, agentes quelantes ou biorremediação usando fungos e bactérias (KARTAL et al., 2014, 2015; SIERRA-ALVAREZ, 2009; WANG et al., 2016).

No entanto, com intuito de remediar os resíduos de madeira tratada com CCA, ainda são necessários desenvolver métodos de remediação mais fáceis de gerenciar, e que sejam de baixo custo, como por meio da utilização de organismos biológicos ou produtos químicos eficazes (KARTAL et al., 2015). Assim, são necessários mais estudos que visem a remediação biológica e, ou química dos resíduos de madeira tratada com CCA, bem como aprimorar os métodos e produtos de extração existentes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a resistência a organismos xilófagos e a eficácia da remediação biológica e química da madeira de postes de eucalipto tratados com CCA-A, removidos de serviço após 30 anos.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar a madeira dos postes tratados por meio da densidade básica, presença e quantificação de CCA-A;
- b) Avaliar a resistência biológica da madeira dos postes por meio de ensaios de laboratório com fungos e térmitas xilófagos;
- c) Avaliar por meio da remediação biológica com fungos xilófagos, a produção da biomassa micelial e a capacidade de remoção dos elementos As, Cr e Cu da madeira tratada; e
- d) Avaliar por meio da remediação química com ácidos a capacidade de remoção dos elementos As, Cr e Cu da madeira tratada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS MADEIREIROS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO

De acordo com dados estimados da Associação Brasileira de Preservadores de Madeira – ABPM (2013), o volume de madeira tratada em autoclave, no Brasil, por ano é de apenas 1,5 milhão de m³, destes 65% são utilizados na área rural, na maioria em mourões para cerca; 15% no setor elétrico em postes; 15% para o segmento ferroviário em dormentes; e 5% são utilizados na construção civil.

Na área rural, mourões, esticadores e outras peças produzidas com madeira tratada representam uma importante alternativa de utilização, quando comparado a uso de espécies de madeira nativa. No setor elétrico são empregados postes e cruzetas, que representam de 20 a 25% dos custos de implantação de redes de distribuição, porém são mais econômicos quando comparados aos postes de concreto (ABPM, 2013).

No setor ferroviário, são altas as quantidades de madeira tratada a ser utilizada como dormentes, em razão de ser aproveitada até o alburno, parte com baixa resistência biológica, mas de fácil impregnação por ser mais permeável que o cerne (ABPM, 2013).

A madeira tratada utilizada na construção civil é uma excelente alternativa para o uso em sistemas construtivos, não apenas por ser um material sustentável, mas por permitir qualquer tipo de acabamento tradicional como o uso de *stains* e vernizes (ABPM, 2013; VIDAL et al., 2015). Entretanto, no Brasil a madeira foi limitada por muito tempo ao uso temporário sendo aplicada nos escoramentos, andaimes, fôrmas e esquadrias (CORDEIRO JÚNIOR; SILVA; SOARES, 2017).

O desconhecimento de suas propriedades por muitos usuários e a insistência de métodos de construção antiquados são as maiores causas do seu desempenho insatisfatório frente a outros materiais. Entretanto existe um grande potencial para o uso mais intenso em produtos da construção civil de maior valor agregado (BRAZOLIN; ROMAGNANO; SILVA, 2003). Como material permanente, a madeira pode ser utilizada como revestimento, cobertura, mobiliário e inclusive em fundações,

além da possibilidade da construção completa do imóvel em madeira (CORDEIRO JÚNIOR; SILVA; SOARES, 2017).

Como uma boa alternativa para a construção civil no Brasil pode-se citar o sistema *Wood Frame*, que permite a construção de casas de até cinco pavimentos com total controle dos gastos já na fase de projeto devido à possibilidade de industrialização do sistema. A madeira é utilizada, neste caso, principalmente como estrutura interna de paredes e pisos, proporcionando uma estrutura leve e de rápida execução, pois os sistemas e subsistemas são industrializados e montados por equipes especializadas, em momentos definidos da obra, e de forma independente (MOLINA; CALIL JUNIOR, 2010).

O emprego da madeira tratada na construção civil ainda é muito baixo no Brasil se comparado com outros países. Nos EUA dos 15 milhões m³ de madeira tratada por ano, mais de 70% da produção é destinada à construção civil, enquanto no Brasil as estimativas existentes apontam que esse valor é de 5%, indicando que o Brasil ainda não despertou para esta importante matéria-prima (ABPM, 2013; SILVA, 2006).

Na indústria de preservação de madeira brasileira, as Regiões Sul e Sudeste são as que mais produzem madeira tratada, sendo a madeira de eucalipto a mais frequentemente utilizada, assumindo o valor de 93,5% do total de toda a produção. O alburno desta espécie é a porção mais permeável, e por isso é totalmente impregnado com produtos preservativos; e o cerne, menos permeável, pode ser facilmente deteriorado por organismos xilófagos em condições extremas de uso, como por exemplo, em contato com o solo. Portanto, existe um desafio para o setor de tratamento da madeira, a busca de produtos e processos para o tratamento do cerne, a fim de aumentar a vida útil da madeira em serviço (BRAZOLIN; ROMAGNANO; SILVA, 2003; FERRARINI et al., 2012).

Outra madeira utilizada na indústria de preservação são as espécies do gênero *Pinus*, que somam cerca de 6,5% de toda madeira tratada na indústria de preservação brasileira. Porém, no setor da construção civil a utilização da madeira de pinus ainda é muito pequena, principalmente em razão do desconhecimento dos profissionais envolvidos no setor de construção, quanto às características e recomendações para a utilização deste material (BRAZOLIN; ROMAGNANO; SILVA, 2003; PEDRESCHI; GOMES; MENDES, 2005).

Em muitos países, o pinus tratado é utilizado em construções como em residências, pontes, barreiras de som e silos. No Brasil, prevaleceu seu uso como

material temporário mas, recentemente tem sido utilizado em produtos de maior valor agregado, como madeira laminada colada e painéis reconstituídos, o que proporciona estruturas mais leves, de fácil impregnação e acabamento (BRAZOLIN; ROMAGNANO; SILVA, 2003; MOLINA; CALIL JUNIOR, 2010).

Apesar dos benefícios dos produtos preservativos na vida útil da madeira em serviço, em algum período, a madeira tratada alcança o fim de sua vida útil. A partir deste ponto começam os problemas quanto à disposição e reutilização deste material, em função dos riscos potenciais ligados à saúde e ao meio ambiente (CHEN, 2015).

A grande parte destes resíduos são dispostos de forma inadequada, e podem provocar uma série de impactos sobre o meio físico, que envolve o solo, as águas superficiais e subterrâneas e o ar, e também sobre os meios biológico e socioeconômico (PREILIPPER et al., 2016). O descarte da madeira tratada é ainda mais perigoso, pela presença de metais pesados na constituição dos produtos preservativos.

Assim após o fim da vida útil da madeira tratada em serviço, os resíduos devem ser coletados, separados, remediados para possível reutilização ou para serem descartados de forma adequada (BRAZOLIN; ROMAGNANO; SILVA, 2003).

2.2 USO DO ARSENIATO DE COBRE CROMATADO COMO PRESERVATIVO

Muitas espécies de madeira não possuem uma elevada durabilidade natural, o que favorece o crescimento de organismos deterioradores, como insetos, fungos e perfuradores marinhos. Assim, necessitam de tratamentos preservativos utilizando produtos químicos, que irão promover o aumento da vida útil da madeira em serviço.

Os principais produtos preservativos de madeira são divididos em óleo-solúveis ou oleosos, como soluções de creosoto e naftenatos; e os hidrossolúveis, aplicados como soluções aquosas, como borato de cobre cromatado (CCB), cromato de cobre ácido (ACC) e arseniato de zinco amoniacal de cobre (ACZA) entre outros, sendo o arseniato de cobre cromatado (CCA) o produto mais comumente utilizado (LEBOW, 2010; VIDAL et al., 2015).

Os preservativos hidrossolúveis são muito utilizados na preservação de madeiras em escala industrial pela melhor aceitação de acabamentos e colagem, e por serem mais adequados a locais em que há necessidade da limpeza e sujeitos a

ação do tempo. As eficientes propriedades fungicidas e inseticidas aliadas a alta resistência a lixiviação e a baixa toxicidade a mamíferos faz com que o CCA seja muito empregado em madeira serrada, vigas, postes, fundações de construção, pilares e pilhas (LEBOW, 2004, 2010).

Na década de 1970 até 2004, a madeira tratada com CCA dominou o mercado de madeira tratada nos EUA. Porém, a partir de 2004, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US – EPA) realizou mudanças na sua regulação, não recomendando a aplicação do CCA para usos residenciais (LEBOW, 2010; VIDAL et al., 2015).

Segundo a US – EPA a madeira tratada com CCA não apresenta perigo para a saúde das pessoas. Tal fato é explicado em razão do elemento arsênio participar da composição do CCA na forma óxida (As_2O_5), que é sua forma mais estável, e por isso não ocorre fácil liberação da madeira após as reações de fixação. Associado a isso, os elementos de cobre e cromo que também participam da composição do CCA e o uso de acabamentos superficiais (*stains* e vernizes), tornam os efeitos cancerígenos nos seres humanos reduzidos. Porém, como precaução, a US – EPA restringiu a partir de 2004 o uso de madeira tratada com CCA para usos residenciais, sendo apenas utilizado em aplicações industriais e no meio rural (LEBOW, 2010).

Apesar de existirem outras formulações (CCA-A e CCA-B) que foram utilizadas no passado, o CCA tipo C é a única formulação listada na *American Wood Protection Association* (AWPA). O CCA-C tem uma combinação ótima de eficiência e resistência à lixiviação, em razão da sua composição ativa, sendo por isso a formulação mais utilizada (Tabela 1) (LEBOW, 2010; VIDAL et al., 2015).

Tabela 1 – Concentrações de ingrediente ativo (i.a.) do preservativo hidrossolúvel do arseniato de cobre cromatado (CCA), conforme especificação P5-14 da norma americana, *American Wood Protection Association* – AWPA (2014).

| Preservativo Hidrossolúvel | Concentração de CuO (% de i.a.) | Concentração de CrO ₃ (% de i.a.) | Concentração de As ₂ O ₅ (% de i.a.) |
|----------------------------|---------------------------------|--|--|
| CCA-A | 18,1 | 65,5 | 16,4 |
| CCA-B | 19,6 | 35,3 | 45,1 |
| CCA-C | 18,5 | 47,5 | 34,0 |

O CCA é muito utilizado na preservação de madeiras pela sua grande eficiência contra os diversos organismos xilófagos, mesmo quando em contato direto com o solo. O uso deste produto promove um aumento da vida útil da madeira em até 25 anos, quando comparada à não tratada exposta ao tempo (MOSKAL; HAHN, 2002; SOLO-GABRIELE; TOWNSEND, 1998).

O mecanismo de ação de cada ingrediente ativo ocorre com o cromo (Cr) atuando como fixador dos demais ingredientes ativos e redutor de corrosão, o cobre (Cu) com função fungicida e o arsênio (As), como inseticida, com ação sinérgica fungicida, quando combinado com o cobre (MOSKAL; HAHN, 2002; SOLO-GABRIELE; TOWNSEND, 1998). Dependendo das formas específicas de arsênio, cromo e cobre esses elementos podem ser mais ou menos cancerígenos, mutagênicos e tóxicos para uma ampla gama de seres vivos, assim como prejudicial ao meio ambiente (KARTAL; IMAMURA, 2003).

Tendo em vista os danos ambientais que os resíduos de madeira tratada podem ocasionar, as preocupações ambientais devem existir principalmente pelo aumento da quantidade desses resíduos. De acordo com Cooper (2003), o volume de resíduos de madeira tratada com CCA que será removido do serviço aumentará significativamente nas próximas décadas, em razão do uso na construção residencial.

A tendência mundial é o aumento da quantidade de madeira tratada com CCA removida do serviço, apesar de estar proibido desde 2004 nos EUA o uso do CCA em aplicações residenciais. Porém, considerando a vida útil média de 30 anos, a quantidade de madeira tratada com CCA removida do serviço deverá aumentar a cada ano (MCQUEEN; STEVENS, 1998). Em países europeus, como Alemanha e França, aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano é produzida de resíduos de madeira, dos quais 2,5 milhões de toneladas contém componentes tóxicos como conservantes de madeira (HELSEN; VAN DEN BULCK; HERY, 1998).

No Brasil, ainda não existem restrições quanto ao uso do CCA para o tratamento da madeira, sendo esse o produto mais utilizado nas usinas de preservação, representando 90% das madeiras tratadas, seguido dos 10% restantes com o CCB (VIDAL et al., 2015).

A Norma Brasileira – NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2004) regulamenta o gerenciamento de resíduos sólidos no Brasil. Segundo esta norma os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira provenientes de usinas que utilizam preservativos

inorgânicos contendo Arsênio (As) ou Cromo (Cr) são classificados como resíduos perigosos.

De acordo com a NBR 10004, ABNT (2004), a classificação de resíduos sólidos deve envolver a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características, e a comparação destes com resíduos e substâncias cujo impacto à saúde humana e ao ambiente é conhecido. Segundo a norma citada os resíduos podem ser classificados em perigosos, classe I e não perigosos, classe II, sendo este último subdividido em classe II A – não inertes, e classe II B – inertes.

Para ser classificado como resíduo perigoso classe I, o mesmo deve apresentar características comprovadas de periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, ou ainda, constar em anexos específicos da norma citada. Para ser considerado resíduo classe II A - não inertes, o resíduo deve possuir alguma propriedade como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Os resíduos classificados como classe II B – inertes são resíduos que, quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme normas específicas da ABNT, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

Com o intuito de verificar os níveis de As e Cr, presentes em amostras de madeiras tratadas com CCA, Ferrarini et al. (2012) analisaram e classificaram esses resíduos conforme a NBR 10004, ABNT (2004). Para tanto, os autores aplicaram um teste de lixiviação segundo a NBR 10005 da ABNT (2004), em amostras de postes retirados de serviço, ao empregarem apenas a região do alburno, e englobando também toda a região da amostra analisada (cerne e alburno).

Ainda segundo os autores, nas amostras de postes retirados de serviço analisadas, somente no alburno, a concentração de As variou de 2,7 a 9,2 mg L⁻¹, ultrapassando o limite de 1 mg L⁻¹, sendo classificado como um resíduo perigoso. Com relação ao elemento Cr, apenas em uma das seis amostras, o valor de concentração encontrado ultrapassou o limite de 5,0 mg L⁻¹, sendo neste caso classificado como um resíduo perigoso. Nas amostras, composta de cerne e alburno, todas foram mais uma vez classificadas como um resíduo perigoso quanto ao As. Quanto ao Cr, todas as amostras apresentaram níveis menores que 5,0 mg L⁻¹.

2.3 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA

Atenção considerável tem sido concentrada na remediação de madeira tratada nos últimos anos, devido a conscientização pública e científica sobre a liberação de arsênio, cromo e cobre presente na madeira tratada com CCA em seus modos de eliminação, como, por exemplo, descarte em aterros ou queima.

Como resultado, progressos substanciais estão sendo realizados na remediação de resíduos de madeira tratada com CCA por extração química com vários ácidos orgânicos e inorgânicos e biorremediação usando bactérias e fungos.

2.3.1 Remediação química

As principais preocupações com o uso de resíduos de madeira tratada com CCA têm sido a possível liberação dos seus elementos constituintes, arsênio, cromo e cobre, durante o gerenciamento desses resíduos, seja para reutilização, reciclagem, aterro ou queima (KARTAL; IMAMURA, 2003).

Diversos estudos têm sido realizados com a extração química para remover o arsênio, cromo e cobre da madeira tratada com CCA (JANIN et al., 2009a, 2011; KARTAL, 2003; NANSEU-NJIKI et al., 2007). De acordo com Clausen e Lebow (2011), a extração química com ácidos e óxidos reverte o processo de fixação do CCA na madeira, aumentando a solubilidade dos metais na solução extratora.

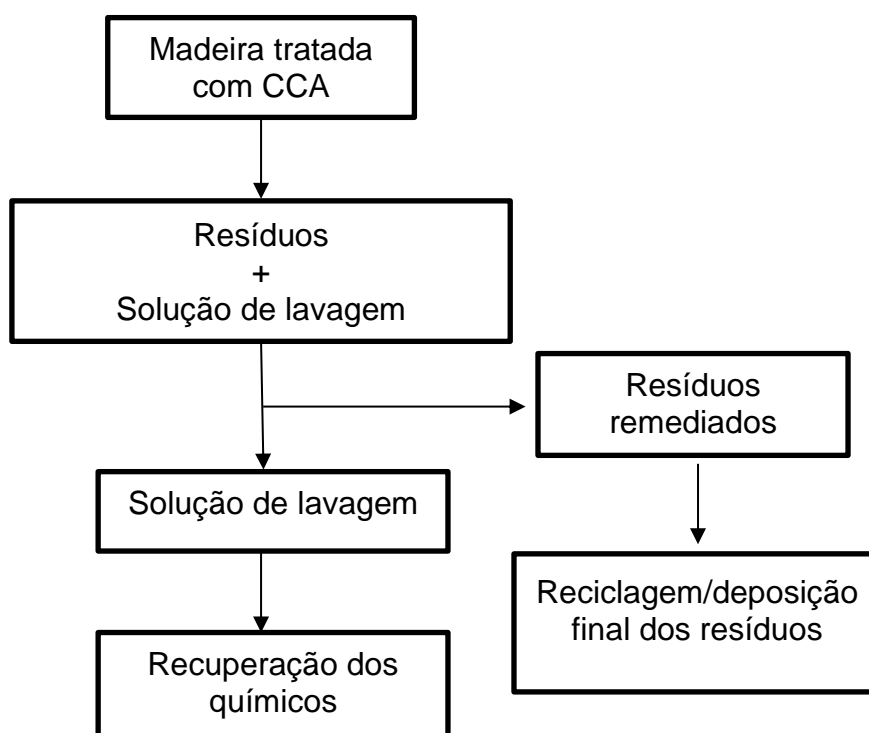
O objetivo de um processo de remediação da madeira tratada implica na extração do arsênio, cromo e cobre e, conseqüentemente, a sua transferência a partir dos resíduos de madeira para uma solução, visando amenizar estas preocupações ambientais para gerenciamento de madeira tratada e garantir segurança dos trabalhadores envolvidos na gestão destes resíduos (CLAUSEN, 2000a; KARTAL; IMAMURA, 2003).

Basicamente o processo de remediação química ocorre da seguinte forma: as peças de madeira tratada são reduzidas a serragem ou cavacos com o intuito de se obter partículas de menor dimensão, que possam ser facilmente lavadas por outros produtos químicos utilizados para a extração. A partir deste ponto, as partículas da madeira tratada passam por um processo de lavagem com uma solução de extração

por um determinado tempo, resultando em partículas livres dos compostos destinados à remoção (NANSEU-NJIKI et al., 2007).

O resultado do processo de remoção é uma solução de lavagem contendo os compostos removidos. De acordo com os autores citados, esta solução pode ser concentrada e a solução de CCA recuperada para outras utilizações. O processo ilustrado na Figura 1 sintetiza as principais etapas da remoção destes compostos.

Figura 1 – Principais etapas do processo de recuperação da madeira tratada com CCA.



Fonte: Adaptado de Nanseu-Njiki et al. (2007).

De acordo com Clausen (2000a) e Kartal e Imamura (2003) certos fatores como tamanho das partículas de madeira, difusão do produto químico na madeira, concentração da solução de extração, pH, temperatura e tempo de extração, são determinantes para extração dos resíduos químicos da madeira tratada. A exposição prolongada a ácidos fortes, por exemplo, pode danificar a integridade das fibras. Portanto, a exposição por um menor tempo possível é desejável (CLAUSEN, 2000a).

Além disso, deve ser levado em consideração a energia despendida no processo e o risco à saúde, durante a preparação dos cavacos ou serragem utilizados nos processos de remediação. Na preparação da serragem, as minúsculas partículas de madeira tratadas com CCA lançadas no ar podem ser altamente perigosas à saúde

dos seres vivos. De acordo com Velizarova, Ribeiro e Ottosen (2002) a utilização de cavacos no processo de remediação é mais realista em comparação à serragem, uma vez que menos energia é gasta para a sua preparação e o risco para a saúde é menor.

A maioria dos estudos citados sugere a viabilidade dos diversos ácidos orgânicos para a remoção de arsênio, cromo e cobre da madeira tratada, como o ácido cítrico, acético, fórmico, oxálico, fumárico, tartárico, glucônico, málico, sulfúrico, clorídrico, nítrico, fosfórico e o etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Por outro lado, Kazi e Cooper (2006) extraíram cerca de 95% dos componentes químicos da madeira tratada utilizando peróxido de hidrogênio em pouco tempo de extração (6 h).

De acordo com os autores citados, a extração em ácidos apresenta eficiência na remoção dos componentes dos produtos preservativos e, fatores como tempo de extração, ajuste da temperatura, concentração da solução extratora e outras variáveis devem ser testados para a melhoria do processo.

Outra possibilidade citada para aumentar a eficiência da extração seria a utilização de uma dupla extração para uma mesma amostra da madeira tratada, com a combinação de vários ácidos ou a combinação com métodos de extração biológica (KARTAL; IMAMURA, 2003).

Por outro lado, a elevada quantidade de produtos químicos utilizados para a extração e os vários estágios para garantir a remoção dos ingredientes ativos são apontados como desvantagem do processo. Além disso, a tecnologia para recuperar os produtos extraídos ainda não está totalmente elucidada (HELSEN; VAN DEN BULCK, 2005).

Os custos dos produtos químicos empregados na remediação devem ser considerados, já que a maioria dos reagentes são caros e podem afetar o desenvolvimento do processo em larga escala. Janin et al. (2009a) analisaram os custos da remediação com os ácidos sulfúrico, fosfórico e oxálico, peróxido de hidrogênio e EDTA em concentrações específicas. Segundo os autores, os ácidos sulfúrico e oxálico apresentaram bons rendimentos de extração e custos baixos da ordem de 9,1 US\$ ttw^{-1} e 84 US\$ ttw^{-1} (ttw – tonelada de madeira tratada), respectivamente.

Ainda segundo os autores citados, o EDTA e o ácido fosfórico não são eficientes na solubilização do cromo da madeira tratada, aliado a isso possuem custos mais elevados, na ordem de 960 US\$ ttw^{-1} para o EDTA e 166 para o ácido fosfórico. O peróxido de hidrogênio teve alta capacidade de extração dos metais, porém o custo

de 4620 US\$ ttw^{-1} foi considerado muito elevado, sendo inviável para remediação em larga escala.

Outro problema com os procedimentos da remediação química é a garantia de eficiência de extração equivalente para todos os componentes metálicos do CCA ou outros preservativos. Nota-se, por exemplo, que algumas soluções extratoras, possuem eficiência para eliminar, o As e Cr, já outras são mais seletivas para o Cu (CLAUSEN; LEBOW, 2011).

Para a combinação dos ácidos acético, oxálico e fosfórico na extração dos metais constituintes do CCA na madeira de *Pinus* sp., Hse, Shupe e Yu (2013) encontraram a maior taxa de recuperação para a combinação de ácido fosfórico e acético nas concentrações de 2,75 e 0,50%, respectivamente, à 130 °C. Os valores da extração foram de aproximadamente 100,0; 96,7 e 98,6% para o As, Cr e Cu, respectivamente.

Agentes quelantes também possuem capacidade de separar metais de resíduos contaminados formando complexos solúveis de metal-quelato. Chang et al. (2013) avaliaram os efeitos da concentração, período de extração, temperatura e extração sequencial na remoção de arsênio, cromo e cobre da madeira tratada com CCA ao usar [S,S]-ácido etilenodiaminadissuccínico (EDDS), EDTA e ácido nitrilotriacético (NTA).

Ainda de acordo com os autores citados, o agente quelante mais eficiente na extração de CCA na madeira tratada foi o EDDS, com eficiência máxima de extração (pH 4) de 63% para Cr, 93% para Cu e 58% para As. Após as experiências foi possível concluir que 6 h foi o tempo ótimo de extração, sendo que o incremento da temperatura aumentou significativamente a eficiência de extração. As madeiras tratadas com CCA após a extração com EDDS atingiram o limite regulatório do Procedimento de Característica de Toxicidade de Lixiviação (TCLP), da US – EPA, podendo ser classificadas como resíduos não perigosos de acordo com o padrão de identificação de resíduos perigosos.

Um outro tipo de produto químico que vem sendo estudado na remediação química da madeira tratada é o licor pirolenhoso, extraído durante o processo de carbonização da madeira. Choi, Ahn e Kim (2012) ao avaliarem a capacidade do licor pirolenhoso em extrair arsênio, cromo e cobre da madeira tratada com CCA obtiveram resultados satisfatórios. Para tanto, esse licor foi diluído em água deionizada nas proporções de 3:1; 1:1 e 1:3, respectivamente, e uma solução não foi diluída; com as

soluções sendo agitadas em diferentes espaços de tempo (12, 24, 36 e 48 h) e temperaturas (20, 40 e 60° C).

Assim, de acordo com os autores citados, a extração dos elementos presentes no CCA foi significativamente afetada pela concentração de vinagre de madeira e as condições de extração. A maior concentração de vinagre de madeira e as condições de extração de maior tempo e temperatura aumentaram a eficiência de extração, resultando na remoção de até 92,7; 86,3 e 95,7% de As, Cr e Cu na serragem da madeira tratada com CCA, respectivamente.

Segundo Helsen e Van Den Bulck (2005) são necessárias futuras pesquisas para aperfeiçoar e avaliar o processo de extração química. Assim como estudos para verificar, por exemplo, o efeito das extrações nas características de reutilização dos resíduos, como nas características energéticas e em outras propriedades das partículas recuperadas, a fim de propiciar, por exemplo, sua reutilização em painéis reconstituídos.

Alguns pesquisadores vêm se dedicando a avaliar a extração química em escala laboratorial, como em experimentos conduzidos em frascos de 200 mL. Porém Janin et al. (2012) testaram em escala piloto a capacidade de remediação com ácido sulfúrico, na concentração de 0,5%, em um tanque de 130 L. Além disso, também realizaram o tratamento de efluentes por coagulação de precipitação, a fim de remover os metais lixiviados e, assim serem eliminados dentro dos limites máximo permitido pelas normas de descarga de efluentes em esgotos municipais das cidades de Montreal e Quebec.

De acordo com estes autores, 99% de As e Cu e 95% de Cr foram removidos em escala piloto. O tratamento de efluentes permitiu 99% de remoção de As, Cr e Cu, gerando efluentes que cumprem as normas de descarga de efluentes em esgotos municipais das cidades de Montreal e Quebec.

Na Tabela 2 podem ser observados alguns produtos utilizados em diversos estudos para a remoção dos componentes químicos do CCA e outros produtos na madeira tratada.

Tabela 2 – Relação de estudos sobre a remoção de arsênio, cromo e cobre de resíduos de madeira tratada com CCA, utilizando ácidos orgânicos e outras substâncias.

| Solução | Tempo de extração (h) | Tipo de resíduo | Remoção dos elementos (%) | | | Fonte |
|--|-----------------------|-------------------|---------------------------|----|-----|-------------------------------|
| | | | As | Cr | Cu | |
| Ácido oxálico 1% | 24 | Serragem | 89 | 62 | 81 | Clausen e Smith (1998) |
| Ácido oxálico 1% | 24 | Cavacos | 42 | 14 | 16 | Clausen e Smith (1998) |
| Ácido oxálico 1% | 18 | Cavacos | 74 | 65 | 23 | Kartal e Clausen (2001) |
| Ácido cítrico pH: 3,5 | 24 | Cavacos | 38 | 42 | 42 | Shiau, Smith e Avellar (2000) |
| Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) 1% | 24 | Serragem | 38 | 36 | 93 | Kartal (2003) |
| EDTA 1% | 24 | Cavacos | 25 | 13 | 60 | Kartal (2003) |
| Ácido oleico pH: 2 | 24 | Blocos de madeira | 81 | 63 | 67 | Gezer et al. (2006) |
| Peróxido de hidrogênio 10% 50 °C | 6 | Serragem | 97 | 94 | 95 | Kazi e Cooper (2006) |
| Solução Bioxalato | 6 | Cavacos | 89 | 88 | 94 | Kakitani et al. (2006) |
| Ácido Sulfúrico | 22 | Serragem | 67 | 48 | 100 | Janin et al. (2009a) |
| Ácido oxálico | 22 | Serragem | 80 | 61 | 49 | Janin et al. (2009a) |
| Ácido Sulfúrico | 1 | Cavaco | 97 | 88 | 96 | Coudert et al. (2013) |
| Ácido Sulfúrico | 6 | Serragem | 96 | 78 | 91 | Coudert et al. (2014) |
| Ácido Sulfúrico | 6 | Cavacos | 87 | 70 | 76 | Coudert et al. (2014) |
| Ácido cítrico 5% | 6 | Serragem | - | - | 99 | Chen (2015) |
| Ácido cítrico 5% | 6 | Cavacos | - | - | 99 | Chen (2015) |
| Citrato de amônia 5% | 6 | Serragem | - | - | 96 | Chen (2015) |
| Citrato de amônia 5% | 6 | Cavacos | - | - | 89 | Chen (2015) |
| Ácido Sulfúrico | 6 | Serragem | 93 | 87 | 98 | Euflosino (2015) |

2.3.2 Remediação biológica

2.3.2.1 Principais abordagens

Outra alternativa para a remoção dos componentes químicos nos resíduos da madeira tratada é a utilização de microrganismos. Harms, Schlosser e Wick (2011) destacam o potencial dos fungos pertencentes ao filo Ascomycota e Basidiomycota em remediar uma grande variedade de poluentes orgânicos, como, por exemplo, *Phanerochaete chrysosporium*, *Nematoloma* spp., *Pleurotus* spp. e *Trametes* spp. que mineralizam compostos como cloro-aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos e trinitrotolueno.

Segundo os mesmos autores, esses fungos possuem enzimas, chamadas de laccases, que podem ser usadas no tratamento de resíduos, como, por exemplo, na descoloração e desintoxicação de efluentes contendo corantes das indústrias de tecidos e nos efluentes das usinas de branqueamento das indústrias de celulose e papel.

Para a madeira tratada com produtos químicos, pesquisas que avaliam a capacidade de fungos e bactérias, em remover os metais pesados presentes na composição do CCA apresentam resultados promissores, principalmente pelo baixo custo em relação à remediação química e a alta eficiência em relação aos processos de extração química. Assim como na extração química, a biorremediação da madeira tratada poderá depender de uma série de variáveis, como a espécie do microrganismo, tratamento preservativo utilizado, geometria da madeira, condições da cultura e a duração da extração (CLAUSEN; LEBOW, 2011).

Os microrganismos são capazes de oxidar ou reduzir o arsênio, cromo e cobre para formas solúveis em água, que podem ser removidos da madeira tratada (FELTON; DE GROOT, 1996; KARTAL; IMAMURA, 2003). Porém, além disso, os fungos podem causar transformações dos constituintes da madeira como a celulose, hemicelulose e lignina (CHANG; CHOI; KIKUCHI, 2012; XIE; SHA; YU, 2008).

Estudos apontam a relação entre a produção de ácidos por fungos durante a fermentação e a remoção de elementos metálicos, como por exemplo, de metais pesados na madeira tratada com CCA. Segundo Kartal et al. (2004) e Kartal, Kakitani e Imamura (2004) os fungos de podridão parda, *Fomitopsis palustris*, *Coniophora*

puteana e *Laetiporus sulphureus*, e um fungo embolorador, *Aspergillus niger*, tem a capacidade de produzir ácido oxálico em diferentes concentrações e remediar a madeira tratada com CCA. De acordo com esses autores, a exposição de cavacos de madeira tratados com CCA ao fungo *A. niger* durante 10 dias, promoveu uma diminuição de 97% da quantidade de As.

Quanto à capacidade dos fungos *A. niger*, *Aureobasidium pullulans*, *Gliocladium virens*, *Penicillium funiculosum*, *Rhizopus javanicus*, *Ceratocystis pilífera*, *C. peceae*, *Alternaria alternata*, *Trichoderma viride* e *Cladosporium herbarum* em produzir ácido oxálico e diminuir as concentrações de arsênio, cromo e cobre, Kartal, Katsumata e Imamura (2006) constataram que o *A. niger* foi o que produziu a maior quantidade de ácido oxálico (4,6 g L⁻¹). Entre todos os fungos analisados os que promoveram as maiores remoções foram o *P. funiculosum* para o As (88%), *A. niger* para o Cr (51%) e *T. viride* para o Cu (100%).

O ácido oxálico tem desempenhado papel importante na solubilização parcial dos compostos metálicos insolúveis do CCA fixado na madeira. Alguns fungos, são capazes de secretar ácido oxálico em várias concentrações no caldo de cultura, como por exemplo, o *A. niger*, que produziu uma concentração de 34 kg m⁻³ desse ácido, e, também do ácido cítrico e ácidos glucônicos (CAMESELLE et al., 1998).

Para a concentração de ácido oxálico e o pH nos caldos de fermentação durante a remediação por *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana* e *Laetiporus sulphureus*, Kartal et al. (2004) observaram que o ácido oxálico foi o único detectado neste estudo. O ácido oxálico tem sido relacionado diretamente no processo de deterioração da podridão parda na madeira, bem como na redução do pH e na hidrólise catalisada do substrato da madeira.

Dessa forma, *F. palustris* demonstrou os maiores níveis de acúmulo de ácido oxálico por litro de caldo de fermentação e a mais alta redução de pH, de 5,6 para 3,6. No estudo realizado por Kartal et al. (2004), os fungos *F. palustris*, *C. puteana* e *L. Sulphureus* produziram 4,2; 0,3 e 3,2 g L⁻¹ de ácido oxálico, respectivamente, após uma fermentação de 10 dias.

Assim como os fungos, as bactérias também possuem potencial para serem utilizadas na biorremediação da madeira tratada. Segundo Clausen (2000b) algumas bactérias são capazes de liberar metais pesados da madeira tratada com CCA, assim como metabolizar produtos químicos materiais como benzeno, dioxina,

diclorodifeniltricloroetano (DDT), bifenilpoliclorado (PCB), estireno, xileno, óleo, gasolina, pentaclorofenol, creosoto e outros materiais como pneus e concreto.

De acordo com Clausen (2000b), de 28 espécies bacterianas investigadas, três isolados conseguiram remover 98% do cromo, sendo estes *Acinetobacter calcoaceticus*, *Aureobacterium esteroaromaticum* e *Klebsiella oxytoca*.

Uma vez que algumas bactérias são extremamente tolerantes a metais tóxicos, a fermentação bacteriana se torna um método possível para a remoção de metais pesados na madeira tratada. O modo de ação para remoção bacteriana de metais ocorre pela conversão de elementos CCA na sua forma solúvel em água. Uma vez convertido, o arsênio, cromo e cobre podem ser removidos da madeira pelo processo de lavagem em água (KARTAL; CLAUSEN, 2001).

Quanto a capacidade do *Bacillus licheniformis* em remover metais tóxicos de madeira tratada com CCA, Kartal e Clausen (2001) verificaram o potencial de extração na serragem de madeira tratada, quando exposta a este organismo em meio de cultura líquido. De acordo com esses autores, quando a remediação foi realizada com ácido oxálico ocorreu uma remoção de 74, 65 e 23% de As, Cr e Cu, respectivamente. E quando foi combinada, ou seja, remediação com ácido oxálico seguida da remediação com *B. licheniformis*, foi removido 90, 79 e 62% de As, Cr e Cu, respectivamente.

A combinação da extração biológica e química é recomendada por Helsen e Van Den Bulck (2005). Estes autores apontam que a extração biológica dos resíduos da madeira tratada permite uma remoção quase completa e que a combinação da extração com solventes é utilizada com a finalidade de extrair o máximo possível dos metais tóxicos.

Clausen (2000a) concluiu que a extração de ácido oxálico seguida de biorremediação com uma bactéria tolerante a metais removeu de 80 a 100% dos componentes de CCA em meio de cultura líquido, os quais puderam ser recuperados e reutilizados. Com os resíduos remediados foram fabricados painéis aglomerados com propriedades que atendiam padrões da *American National Standards Institute – ANSI*.

De acordo com Chang, Choi e Kikuchi (2012), as bactérias produtoras de ácido láctico, como, *Lactobacillus bulgaricus*, *Lactobacillus acidophilus*, *Lactobacillus plantarum* e *Streptococcus thermophilus* também possuem capacidade de remover os componentes metálicos da madeira tratada com CCA. As taxas de extração dos metais pesados para *L. bulgaricus* e *S. thermophilus* foram as maiores e estão

relacionadas com as maiores concentrações de ácido pirúvico e lático produzidas pelas mesmas.

Além disso, segundo os autores citados, a extração dos elementos do CCA quando realizada com uma cultura mista (*L. bulgaricus* e *S. thermophilus*) é mais efetiva. A taxa de extração de As, Cr e Cu na cultura mista foi melhorada de 66 para 73%, de 45 para 55%, de 55 para 65%, respectivamente.

Porém algumas pesquisas enfatizam as limitações do uso da remediação biológica. Segundo estas pesquisas, apesar de ser tecnicamente viável, é um método relativamente lento e apresenta custo elevado, quando comparado ao descarte em aterros, em razão do elevado custo com os nutrientes do meio de cultura (CLAUSEN, 2004; HELSEN; VAN DEN BULCK, 2005).

Dessa forma, Clausen (2004), com o objetivo de diminuir os custos com os nutrientes do meio de cultura, utilizou o malte de cevada, abundante subproduto da fabricação de cerveja, como alternativa ao meio de cultura comercial para verificar a melhoria na remediação química (ácido oxálico) precedida da biológica.

No entanto, ainda segundo o mesmo autor, os meios de cultura com malte de cevada não foram tão efetivos na remoção de metal como os comerciais, com 78, 54 e 21% de remoção de As, Cr e Cu, respectivamente, nos meios de cultura com malte de cevada. Enquanto nos meios comerciais a remoção foi de 93, 97 e 78%, de As, Cr e Cu, respectivamente. Assim, de acordo com o autor, o processo em duas etapas de extração, com ácido oxálico e cultura bacteriana, apesar de mais oneroso, é o método mais eficaz de remoção dos metais.

Pesquisadores também têm se dedicado a avaliar a eficiência de outros materiais de origem biológica na remoção de arsênio, cromo e cobre de madeira tratada com CCA. Kartal et al. (2008) utilizaram carvão ativado, carvão de madeira de *Cryptomeria japonica*, extrato de folhas de chá preto comercial, casca de pinus e carvalho, levedura de panificação, cascas de maçã e laranja, biomassa de fungo (*Fomes fomentarius*), cones de pinho, resíduos de cevada e espigas de milho para determinar a eficiência na remoção dos metais pesados na madeira tratada com CCA.

Nesse estudo, a extração de As da madeira tratada com CCA foi mais eficaz com o uso de carvão ativado, carvão de madeira de *C. japonica* e casca de laranja. No geral, o Cr foi o mais resistente à remoção nos diferentes tipos de extratores e o Cu foi o de mais fácil remoção. Assim, visando uma maior extração do arsênio, cromo

e cobre é aconselhável realizar pesquisas adicionais ou o processo de remediação dupla usando remediação química ou a biológica (fungos e bactérias).

Na Tabela 3 podem ser observados diferentes espécies de bactérias e fungos utilizados em alguns estudos para a remoção dos componentes químicos do CCA e outros produtos na madeira tratada.

Tabela 3 – Relação de estudos sobre a remoção de arsênio, cromo e cobre de resíduos de madeira tratada com CCA, utilizando bactérias e fungos.

| Microrganismo | Espécie | Tipo de resíduo | Tempo de extração | Remoção dos elementos (%) | | | Fonte |
|---------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|---------------------------|----|----|-----------------------------------|
| | | | | As | Cr | Cu | |
| Bactéria | <i>Bacillus licheniformis</i> | Serragem | 7 dias | 45 | 8 | 93 | Clausen, (2000b) |
| Bactéria | <i>Aureobacterium barkeri</i> | Serragem | 7 dias | 37 | 68 | 50 | Clausen (2000b) |
| Bactéria | <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> | Serragem | 7 dias | 48 | 97 | 25 | Clausen (2000b) |
| Bactéria | <i>Lactobacillus bulgaricus</i> | Serragem | 4 dias | 66 | 42 | 55 | Chang, Choi e Kikuchi (2012) |
| Bactéria | <i>Streptococcus thermophilus</i> | Serragem | 4 dias | 62 | 45 | 51 | Chang Choi e Kikuchi (2012) |
| Fungo | <i>Coniophora puteana</i> | Serragem | 10 dias | 18 | 19 | 67 | Kartal et al. (2004) |
| Fungo | <i>Laetiporus sulphureus</i> | Serragem | 10 dias | 85 | 69 | 50 | Kartal et al. (2004) |
| Fungo | <i>Fomitopsis palustris</i> | Serragem | 10 dias | 100 | 87 | 72 | Kartal et al. (2004) |
| Fungo | <i>Aspergillus niger</i> | Cavaco | 10 horas | 97 | 55 | 49 | Kartal, Kakitani e Imamura (2004) |
| Fungo | <i>A. niger</i> | Serragem | 10 dias | - | - | 78 | Kartal et al. (2015) |
| Fungo | <i>Irpex lacteus</i> | Serragem | 10 dias | | | 61 | Kartal et al. (2015) |

2.3.2.2 Mecanismos utilizados pelos fungos no processo de remediação

Sabe-se que vários organismos biológicos são usados para tratar materiais contaminados com metais pesados, incluindo espécies de bactérias e fungos, sendo que a maioria desses adaptaram-se ao ambiente contaminado, ou possuem naturalmente mecanismos específicos para a remediação (LIU et al., 2017).

Assim, alguns fungos são capazes de suportar e desintoxicar os íons metálicos por mecanismos como acúmulo ativo, precipitação intracelular e extracelular, e alteração no estado de valência, portanto, são biocatalizadores potenciais para a biorremediação de metais pesados, pois são capazes de absorvê-los em seus micélios e esporos (KARTAL; IMAMURA, 2003; OJUEDERIE; BABALOLA, 2017).

Embora os metais pesados como arsênio, cromo e cobre não possam ser destruídos do meio nem transformados em formas atóxicas, eles podem ser reduzidos ou oxidados para formas solúveis em água. Dessa forma a utilização de microrganismos para esse fim tem se apresentado como tecnologia ambientalmente amigável e de baixo custo (KARTAL; IMAMURA, 2003; LIU et al., 2017).

De acordo com Kartal e Imamura (2003), a biorremediação da madeira tratada com CCA envolve complexas reações biológicas, químicas e físicas que são capazes de imobilizar ou transformar metais pesados tóxicos. Outros autores tratam a biorremediação como um processo desafiador pela presença de metais pesados poder comprometer negativamente as atividades microbianas como, a produção de trifosfato de adenosina (ATP), a mineralização de carbono, o deslocamento da comunidade e a função enzimática (LIU et al., 2017)

Uma ampla variedade de microrganismos promove a lixiviação de metais da madeira tratada com CCA. Esse mecanismo está ligado à capacidade dos microrganismos de oxidar ou reduzir o arsênio, cromo e cobre em formas solúveis em água, que podem ser removidas da madeira tratada (KARTAL; IMAMURA, 2003).

De acordo com os referidos autores, algumas classes de fungos desempenham um papel importante na remediação de madeira tratada com CCA onde os metais pesados podem ser transformados pelos sistemas enzimáticos desses fungos. A tolerância fúngica a metais pesados pode ser promovida por diversos mecanismos, como acúmulo ou biossorção de metais pesados por componentes da

parede celular e materiais extracelulares, ou precipitação por metabólitos secretados, como enzimas ou ácidos.

Por exemplo, a tolerância de alguns fungos apodrecedores ao elemento de cobre tem sido associada à quantidade de ácido oxálico produzido pelos fungos. O oxalato é um agente que penetra na estrutura da parede celular da madeira e pode funcionar em conjunto com os metais nas reações de despolimerização dos componentes presentes nas células da madeira (KARTAL; IMAMURA, 2003).

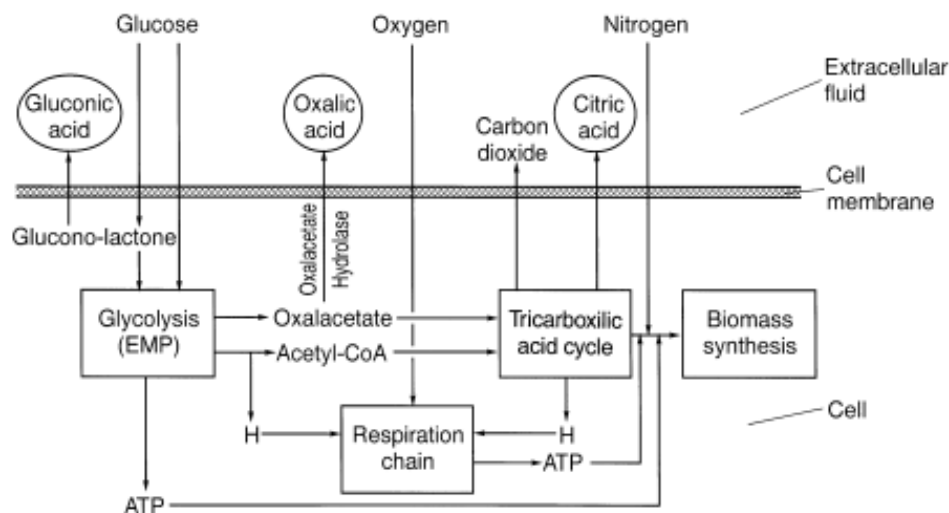
O ácido oxálico pode ser produzido em um processo biotecnológico em função de alguns fungos serem capazes de secretá-lo em várias concentrações dentro do meio de cultura. De acordo com os autores citados, a remoção de arsênio, cromo e cobre da madeira tratada com CCA aumentou significativamente durante a extração com ácido oxálico.

Os fungos de podridão parda são relatados por produzirem níveis elevados de ácido oxálico e outros ácidos policarboxílicos. Alguns fungos de podridão parda com destaque na literatura para a produção de ácido oxálico são, *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana*, e *Laetiporus sulphureus*. Fungos embolorados como *A. niger* e *Penicillium* spp. também são relatados como potenciais para a biorremediação em função da produção de ácido oxálico (CAMESELLE et al., 1998; KARTAL; IMAMURA, 2003). Os produtores mais eficientes de ácido oxálico e, conseqüentemente, os fungos mais tolerantes também incluem o gênero *Antrodia* (HUMAR et al., 2004).

De acordo com Camessele et al. (1998), o *A. niger* produz não somente ácidos oxálicos, mas também cítricos e glucônicos, de acordo com as condições do meio. De acordo com os referidos autores, a síntese desses ácidos é realizada por meio do ciclo de Krebs, onde o ácido glucônico é produzido pela oxidação de glicose em uma reação rápida catalisada pela glicose oxidase (Figura 2). O piruvato da glicólise é transformado em oxalacetato, sendo este último hidrolisado em oxalato para a produção do ácido oxálico.

Os fungos da podridão branca também são úteis para a biorremediação. Segundo Mileski et al. (1988), estes fungos podem transformar ou mineralizar uma série de produtos químicos orgânicos presentes na madeira, como o creosoto e o pentaclorofenol. Ainda segundo o autor, o fungo de podridão branca *Phanerochaete chrysosporium* foi capaz de mineralizar mais de 50% de pentaclorofenol.

Figura 2 – Via metabólica para a síntese de ácido cítrico, glucônico e oxálico utilizando o fungo *Aspergillus niger*.



Fonte: Camessele et al. (1998).

Jusoh e Kamdem (2001) concluíram que baixos níveis de retenção de CCA eram necessários para evitar o crescimento dos fungos *Irpex lacteus* e *Trametes versicolor* causadores da podridão branca, em comparação com o crescimento dos fungos de podridão parda.

Embora sejam geralmente menos tolerantes aos preservativos de madeira à base de cobre do que os fungos de podridão parda, alguns fungos de podridão branca são capazes de deteriorar a madeira tratada com CCA. Os fungos da podridão branca podem concentrar os metais retirados do substrato no seu micélio por bioissorção. Além disso, seus corpos de frutificação que crescem na madeira podem acumular o cobre da madeira tratada (KARTAL; IMAMURA, 2003).

Outro mecanismo relatado para os fungos de podridão branca são as enzimas hemicelulolíticas e ligninolíticas secretadas que desempenham algum papel na remoção ou deterioração de metais pesados.

Em alguns casos, a estrutura celular do fungo possui a capacidade de absorver metais pesados de vários meios contendo íons de metais pesados. A bioissorção de metais pesados por fungos ocorre como resultado de interações iônicas e uma formação complexa entre os íons metálicos e grupos funcionais presentes na superfície das células dos fungos. Os grupos funcionais responsáveis pela bioissorção de metais pesados são fosfato, carboxilo, amina e amida (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1997; KARTAL; IMAMURA, 2003).

Ao mesmo tempo, o processo de biorremediação não depende somente dos microrganismos utilizados. As condições para a remediação devem ser realizadas com o objetivo do crescimento microbiano, a partir do fornecimento de nutrientes inorgânicos, oxigênio, umidade e temperatura adequada. O processo de captação de metal, por exemplo é complexo e dependente da química dos íons metálicos, propriedades de superfície específicas dos organismos, fisiologia celular e condições físicas, como pH, temperatura e concentração de metal do meio (KARTAL; IMAMURA, 2003).

Alguns autores descreveram na literatura informações para a melhoria da bioadsorção de produtos preservantes, como pela alteração dos níveis de pH em soluções aquosas de fungos. De acordo com Ojuederie e Babalola (2017) a capacidade de bioadsorção de *A. niger* na remoção de pentaclorofenol a partir de soluções aquosas foram relatadas como sendo dependentes do pH. Os mesmos autores relataram vários resultados que destacam a importância do uso do pH adequado para o melhor desempenho dos microrganismos utilizados na biorremediação.

A temperatura tem um efeito crucial no sistema de biorremediação de metais pesados. A solubilidade de metais pesados aumenta com o incremento da temperatura, o que melhora a biodisponibilidade de metais pesados, no entanto, esse aumento deve ocorrer até uma faixa adequada para potencializar o metabolismo dos microrganismo e a atividade enzimática, acelerando o processo de biorremediação (LIU et al., 2017). De acordo com os mesmos autores, os mecanismos de atuação dos fungos para a remediação são altamente dependentes das características do meio, portanto, devem se buscar as condições adequadas para que o processo atinja sua máxima eficiência.

O uso de microrganismos para remediação de madeira tratada apresenta baixo custo e alta eficiência em comparação com os processos de extração química. Por outro lado, mais informações sobre os mecanismos de desintoxicação e a interação com as características do processo são necessárias para avaliar a capacidade de biodeterioração e o desenvolvimento de novas tecnologias.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PROCEDÊNCIA, AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA

O material utilizado na pesquisa foi proveniente de dois postes de madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson tratados com CCA-A e removidos de serviço após 30 anos. Os postes foram removidos pela empresa Engelmig Energia, prestadora de serviço da empresa EDP Brasil, concessionária do setor elétrico do estado do Espírito Santo, no município de Alegre, ES. Cada poste possuía uma placa de identificação com as informações descritas no Quadro 1.

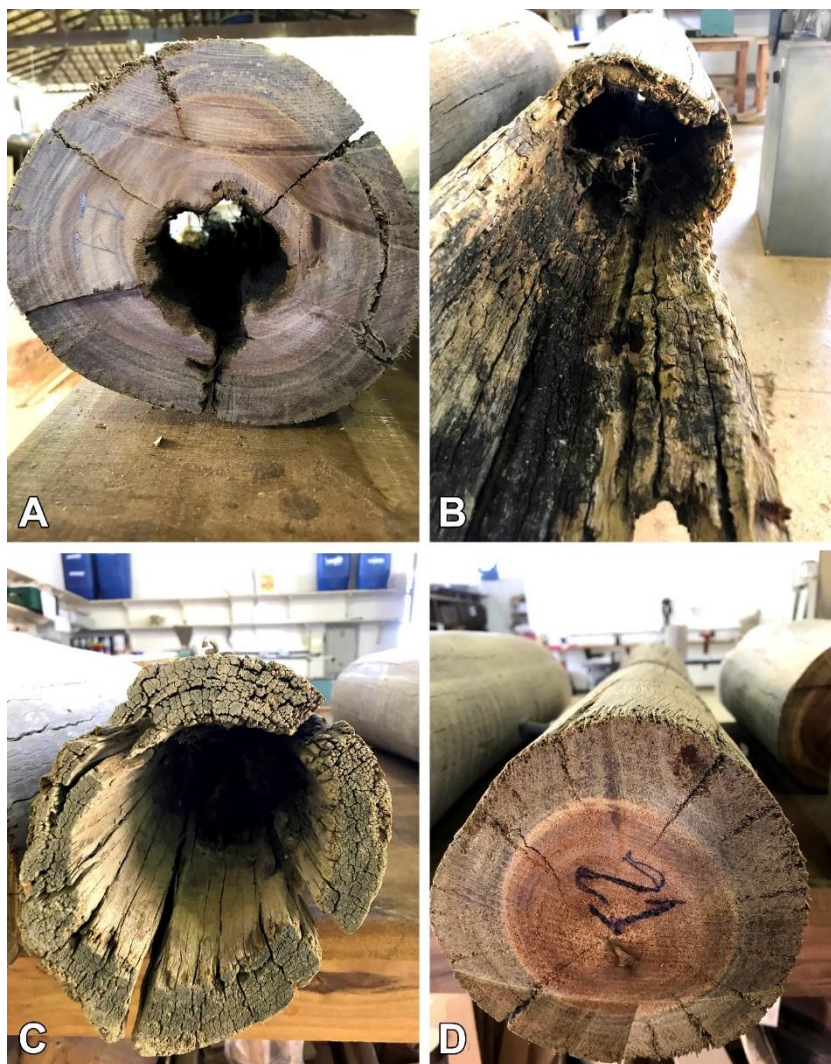
Quadro 1 – Informações sobre os postes de madeiras tratada com CCA-A.

| | |
|------------------------|--|
| Empresa | Ceima – Sociedade Espiritosantense de Industrialização de Madeiras, Rodovia Br-101 - Pista Lateral, km 266, Manoel Plaza, Serra – ES, CEP: 29160-001, (27) 3328-1966 |
| Espécie | <i>Eucalyptus (=Corymbia) citriodora</i> |
| Tratamento | Sob pressão com CCA-A osmose K-33 |
| Identificação | Número 398 e 483 |
| Comprimento | 10 metros |
| Data de preservação | Agosto de 1988 |
| Classificação NBR 8456 | Tipo M -Médio |

De acordo com informações coletadas com a Engelmig Energia, a substituição dos postes de madeira tratada ocorre após inspeções periódicas em que são detectados defeitos estruturais, como por exemplo, perda de fixação da cruzeta, presença de fendas e rachaduras nessa região, e apodrecimento na região de aterramento e no topo do poste. Assim, por não oferecerem mais segurança para exercer a função a qual foram destinados, os postes são substituídos.

Os postes em questão são removidos de serviço e, na maioria das vezes, são vendidos e reutilizados para construções rurais. De modo geral, a parte reaproveitada dos postes é a parte central pois, diferentemente da base, que ficou em contato com o solo e, está mais sujeita ao apodrecimento, e o topo, que ficou sujeito as ações do intemperismo, é a parte com menos defeitos (Figura 3).

Figura 3 – Partes deterioradas do topo (A, B e C) e sadia abaixo da região deteriorada do topo (D) provenientes dos postes de madeira tratada com CCA-A após utilização por 30 anos em serviço.

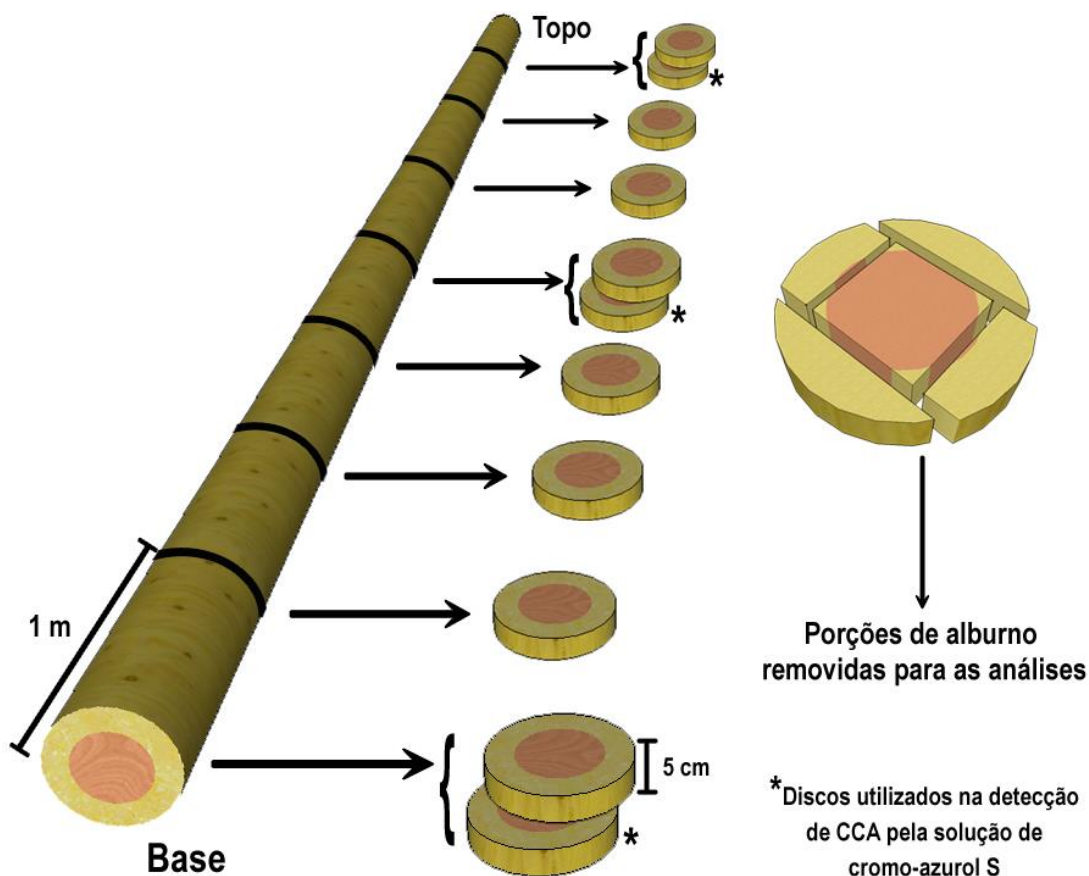


Fonte: O autor (2019).

As partes deterioradas do topo dos postes, onde não foi possível retirar discos (Figura 3 B, C), não foram utilizadas na amostragem, assim como a base dos postes abaixo da região de afloramento, que ficou retida no solo após a remoção dos postes. Sendo assim, os postes foram seccionados em oito toretes de 1 metro, a partir da região de afloramento (base) até a parte aproveitável do topo dos postes. Na marcenaria do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM), Centro de Ciências Agrárias e Engenharias (CCAe), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), em Jerônimo Monteiro, os toretes foram utilizados para a obtenção de discos com espessura de 5 cm de várias regiões dos postes (Figura 4). Em seguida os discos foram empregados para a obtenção de porções de alburno de madeira tratada.

A madeira de *C. citriodora* sem tratamento preservativo com idade de 12 anos foi utilizada como padrão de comparação (controle) nos ensaios de densidade, retenção e resistência biológica da madeira.

Figura 4 – Esquema da amostragem dos discos ao longo da parte aproveitável do poste.



Fonte: O autor (2019).

Parte do material (discos e porções de alburno) foi enviado para o *United States Department of Agriculture – Forest Service (USDA – FS), Forest Products Laboratory (FPL)*, Madison, Wisconsin, Estados Unidos da América (EUA). Na Unidade de Pesquisa em Durabilidade e Proteção da Madeira (RWU 4723) o material foi utilizado nos ensaios de penetração ou distribuição e retenção de ingredientes ativos de CCA, resistência da madeira a fungos e remediação (itens 3.3, 3.4.1 e 3.5).

Os demais ensaios, densidade e resistência da madeira a térmitas (itens 3.2, 3.4.2, 3.4.3) foram realizados no Laboratório de Biodeterioração e Proteção da Madeira (LBPM) localizado no DCFM.

3.2 DENSIDADE DA MADEIRA

A densidade básica foi determinada de acordo com a Norma Brasileira – NBR 11941 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (2003) e a densidade aparente a 12% de umidade e anidra pela NBR 7190, ABNT (1997). Os valores de densidade anidra foram utilizados no cálculo da retenção final de CCA, descritas no item 3.3.

As médias da densidade foram obtidas a partir de quatro porções de alburno localizadas diametralmente opostas no disco. Foram utilizados os discos localizados nas posições da base, meio e topo dos postes, totalizando 12 amostras para cada poste. Como padrão de comparação, a densidade básica também foi realizada para a madeira de alburno de *C. citriodora* sem tratamento preservativo com idade de 12 anos, onde foram utilizadas quatro porções de alburno diametralmente opostas no disco.

3.3 DETECÇÃO E RETENÇÃO DO CCA NA MADEIRA

A detecção da presença de CCA na madeira foi realizada de acordo com a NBR 6232 (ABNT, 2013), sendo utilizados três discos de cada poste, localizados na base, meio e topo. Os discos foram utilizados para identificar a presença do elemento cobre por meio de reações colorimétricas após a aplicação da solução de cromo-azurool S. A madeira ao ser pulverizada com a solução adquire a coloração azul-escuro caso exista a presença do elemento cobre.

Posteriormente, de cada disco obtido nas oito posições para cada poste, foram retiradas porções de alburno com espessura de 5 cm, que foram utilizadas para a produção de serragem. As porções de alburno obtidas foram convertidas em cavacos e transformadas em serragem em moinho do tipo Willey com peneira de aço inox e abertura de 10 *mesh* (2 mm). Para cada disco foram utilizados aproximadamente 250 g de cavacos, totalizando 2 kg para cada poste. A serragem obtida foi classificada em peneira de 40 *mesh* (0,42 mm) e empregada para a retenção dos elementos As, Cr e Cu na madeira, e nos processos de remediação.

A quantificação dos elementos As, Cr e Cu nos postes de madeira tratada foi realizada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

(ICP-OES) no Laboratório de Química Analítica e Microscopia do FPL. A análise do ICP-OES foi realizada em duplicata com três repetições para cada situação analisada, e empregou-se a serragem proveniente das posições base, meio e topo (Figura 4). Da serragem obtida, foram utilizados aproximadamente 3 g para cada posição (3 níveis) e poste (2 níveis) analisado. Antes das análises, as amostras de serragem foram secas em estufa (103 ± 2 °C) até obtenção de massa constante.

A digestão das amostras de serragem foi realizada em um digestor de micro-ondas Anton Paar. Para tanto, 3 mL de HNO₃ a 70% foram adicionados a cada frasco de digestão, deixado em repouso por cerca de 15 min em capela de exaustão para pré-digestão. Em seguida, foram adicionados 4 mL de H₂O 18 MΩ e os frascos foram devidamente fechados.

O programa de temperatura da digestão por micro-ondas foi composto em quatro etapas, sendo uma rampa de aquecimento inicial de 15 min até 145 °C, manutenção da temperatura por 10 min, rampa de aquecimento final de 15 min até 190 °C e manutenção da temperatura por 10 min. Após resfriamento, as soluções digeridas foram filtradas e transferidas para frascos de polipropileno, onde o volume foi ajustado a 50 mL com H₂O 18 MΩ.

As determinações dos elementos As, Cr e Cu foram efetuadas ao empregar o equipamento ICP-OES, modelo *Ultima 2* (Horiba Jobin Yvon). O equipamento continha uma fonte de radiofrequência de 40 MHz refrigerada a água, monocromador Czerny Turner com distância focal de 1 m, sistema óptico purgado com nitrogênio (6 L min⁻¹), grade holográfica (2400 linhas mm⁻¹) com resolução < 5 pm (elevada resolução) na faixa de comprimento de onda de 120-320 nm (1ª ordem) e <10 pm (boa resolução) na faixa de 320-800 nm (2ª ordem) e tocha posicionada verticalmente com visão radial.

O aparelho foi ligado ~30 min, antes de iniciar as leituras, a fim de se minimizar o desvio instrumental. A calibração foi realizada com padrões externos com coeficiente de correlação $r > 0,999$ para As, Cr e Cu. Os padrões foram preparados a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ sem diluição em série. Com os valores obtidos pela leitura por ICP-OES, a retenção final do CCA na madeira foi calculada de acordo com a Equação 1. As condições operacionais estão descritas na Tabela 4.

$$R = \frac{L \times F_d \times F \times \rho_a}{m_a} \quad (1)$$

em que: R - Retenção do elemento na amostra (kg i.a. m⁻³); L - Leitura obtida por ICP-OES (mg L⁻¹); F_d - fator de diluição (L) = 0,05 L; F - Fator estequiométrico empregado para transformação dos elementos químicos As, Cu e Cr para óxidos, sendo de 1,5340; 1,2518 e 1,9230, respectivamente; ρ_a - densidade anidra (g cm⁻³); e m_a - massa da amostra (g).

Tabela 4 – Parâmetros instrumentais do ICP-OES.

| Parâmetros instrumentais | Característica |
|---------------------------------|--------------------------|
| Vazão do gás principal | 12 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás auxiliar | 0,2 L min ⁻¹ |
| Vazão do gás nebulizador | 0,28 L min ⁻¹ |
| Potência de radiofrequência | 1000 W |
| Leituras por replicata | 3 |
| Comprimento de onda de detecção | nm |
| As | 188,983 |
| Cr | 276,654 |
| Cu | 327,396 |

3.4.1 Ensaio de resistência a fungos xilófagos

O ensaio de resistência a fungos xilófagos foi realizado segundo a norma American Wood Protection Association – AWP A E10-16 (2016) com algumas adaptações. Para tanto, foram produzidos corpos de prova com dimensões de 10 x 10 x 10 mm, de seções de alburno dos postes nas posições da base, meio e topo (Figura 4), com cinco repetições em cada posição. A madeira de alburno de *C. citriodora* sem tratamento preservativo foi utilizada para os corpos de prova do tratamento controle.

As amostras foram submetidas à ação de quatro fungos apodrecedores com reconhecida capacidade de deterioração da madeira e depositados na Coleção de Culturas do *Center for Forest Mycology Research* (CFMR) do FPL (Quadro 2).

Quadro 2 – Fungos xilófagos utilizados no ensaio de resistência biológica da madeira.

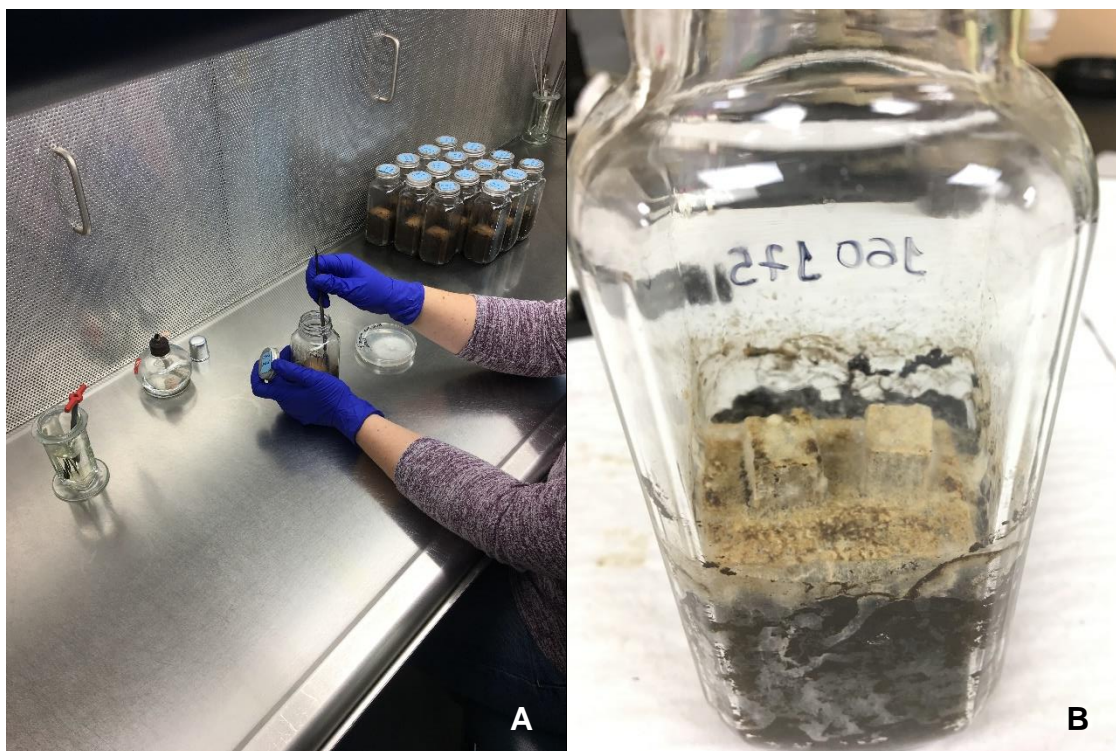
| Espécie | Número de identificação | Tipo de podridão |
|--|-------------------------|------------------|
| <i>Postia</i> (= <i>Rhodonia</i>) <i>placenta</i> (Fr.) M.J. Larsen & Lombard | Mad-698-R | Parda |
| <i>Wolfiporia</i> <i>cocos</i> (F.A. Wolf) Ryvardeen & Gilb. | MD-106-R | |
| <i>Pycnoporus</i> <i>sanguineus</i> (L.) Murrill | FP-105829-Sp | Branca |
| <i>Trametes</i> <i>versicolor</i> (L.) Lloyd | Mad-697 | |

Na montagem do experimento foram usados frascos de vidro com capacidade de 225 mL, preenchidos com aproximadamente 120 g de solo e umedecido para 130% da capacidade de retenção de água, pela adição de 25 mL de água deionizada. Foi adicionado um alimentador de madeira alburno de *Pinus* spp. por frasco, para os fungos de podridão parda e alburno de *red maple* (*Acer rubrum* L.), para os de podridão branca. Os frascos foram esterilizados em autoclave a 103 kPa e 121 °C por 30 min.

Após o resfriamento dos frascos, dois fragmentos do fungo, cultivados em placas de Petri com meio de cultura extrato de malte ágar (MEA) foram retirados da borda com crescimento ativo do fungo e inoculados nas extremidades do alimentador em contato com o solo (Figura 5A). Para a preparação de 1000 mL de meio de cultura MEA foram utilizados 33,6 g do produto sintético, contendo 12,75 g de maltose, 2,75 g de dextrina, 2,35 g de glicerol, 0,78 g de peptona e 15 g de ágar.

Após o desenvolvimento do fungo e a colonização do mesmo no alimentador e no solo, as amostras de madeira, previamente esterilizadas em autoclave à 103 kPa e 121 °C por 30 min, foram adicionadas no frasco (Figura 5B). Foram utilizadas duas amostras por frasco, sendo cada uma delas retiradas de diferentes posições dos postes (base, meio e topo). No caso das amostras controle, foram adicionadas uma amostra por frasco. O ensaio foi mantido em sala climatizada (27 °C e 65% UR) por oito semanas. Decorrido tal período, o ensaio foi desativado e a perda de massa avaliada conforme a classificação descrita na Tabela 5.

Figura 5 – Montagem do ensaio de solo bloco: inoculação dos frascos (A) e frasco com as amostras após inoculação com fungo (B).



Fonte: O autor (2019).

Tabela 5 – Classificação da perda de massa em ensaio de resistência a fungos xilófagos.

| Perda de Massa (%) | Massa Residual (%) | Classe de Resistência |
|--------------------|--------------------|--------------------------|
| 0 - 10 | 90 - 100 | Altamente resistente |
| 11 - 24 | 76 - 89 | Resistente |
| 25 - 44 | 56 - 75 | Moderadamente resistente |
| ≥ 45 | ≤ 55 | Não resistente |

Fonte: American Society for Testing and Materials – ASTM D – 2017 (2005).

3.4.2 Ensaio de alimentação forçada a térmitas xilófagas

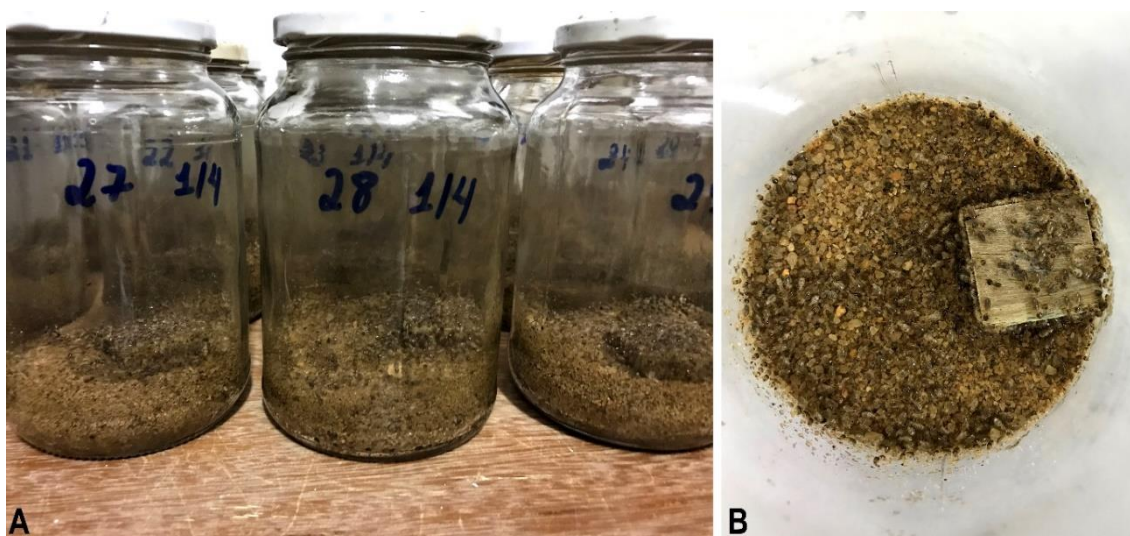
O ensaio biológico de alimentação forçada a térmita arborícola *Nasutitermes corniger* Motsch. (Blattodea: Termitidae) foi realizado conforme o método descrito pela AWWA E1-16 (2016) com algumas adaptações. Os corpos de prova, com dimensões de 25 x 25 x 6 mm (radial x longitudinal x tangencial), foram produzidos da porção de alburno retirado dos discos obtidos nas posições da base, meio e topo (Figura 4), com cinco repetições em cada posição. A madeira de alburno de *C. citriodora* sem

tratamento foi utilizada para os corpos de prova do tratamento controle e da perda operacional.

Os frascos de tampa rosqueada com capacidade de 600 mL foram preenchidos com 150 g de areia peneirada, lavada e esterilizada em estufa (130 °C). A areia foi umedecida a 7% abaixo da sua capacidade de retenção de água pela adição 27 mL de água destilada por frasco duas horas antes da adição das amostras e térmitas.

Da colônia das térmitas, coletada na área experimental do DCFM, foram retiradas as térmitas e adicionadas na razão de, aproximadamente, 400 indivíduos por frasco, o que correspondeu a 1,48 g com a proporção de 12% de soldados e 88% de operários. Esta proporção, obtida pela pesagem de cinco grupos de térmitas de ~1 g, está de acordo com a proporção natural encontrada na colônia coletada e também semelhante a outras colônias já utilizadas no LBPM (Figura 6).

Figura 6 – Frascos com térmitas (A) e o interior dos frascos com amostras de madeira (B) submetidas ao ensaio de alimentação forçada.



Fonte: O autor (2019).

O ensaio permaneceu em sala climatizada (27 °C e 65% UR) durante 28 dias, quando foi avaliada a resistência natural da madeira em função do desgaste visual (nota) dos corpos de prova (Tabela 6), mortalidade dos cupins (%), tempo (dias) para a mortalidade total dos cupins e da perda de massa (%).

Tabela 6 – Avaliação do desgaste dos corpos de prova submetidos a ação dos cupins.

| Classificação visual do desgaste | Nota |
|--|------|
| Sadio | 10 |
| Traços, escarificações superficiais permitidas | 9,5 |
| Ataque leve, até 3% da área da seção transversal (AST) afetada | 9 |
| Ataque moderado, 3-10% da AST afetada | 8 |
| Ataque moderado a severo, penetração de 10-30% da AST afetada. | 7 |
| Ataque severo, 30-50% da AST afetada. | 6 |
| Ataque muito severo, 50-75% da AST afetada | 4 |
| Falha, ruptura das amostras | 0 |

Fonte: Adaptado da AWWA E1-16 (2016).

3.4.3 Ensaio de preferência alimentar a térmitas xilófagas

O ensaio biológico de preferência alimentar à térmita arborícola *N. corniger* foi realizado conforme o método proposto por Paes, Morais e Lima (2001) e Paes, Ramos e Farias Sobrinho (2006) com algumas adaptações descritas por Brocco (2019). Os corpos de prova, com dimensões de 25 x 100 x 6 mm (radial x longitudinal x tangencial), foram produzidos com alburno das toras provenientes das posições da base, meio e topo dos postes (Figura 4), com cinco repetições em cada posição. O alburno de *C. citriodora* sem tratamento foi utilizado para os corpos de prova do tratamento controle.

Na instalação do ensaio, os corpos de prova, secos em estufa (103 ± 2 °C) até atingirem massa constante, foram distribuídos segundo um delineamento em blocos casualizado em uma caixa de amianto com capacidade de 250 L, contendo uma camada de areia de ~5 cm, o que correspondeu a 40 kg de areia seca. A areia teve seu teor de umidade corrigido para 18% pela adição de 7,2 L de água destilada, o que correspondeu a, aproximadamente, 70% de sua capacidade de retenção de água.

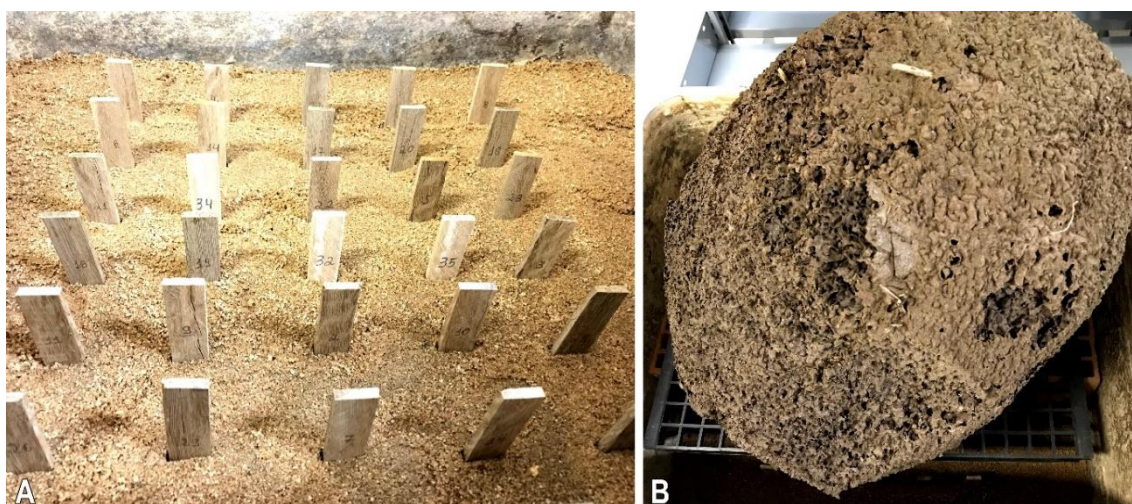
O ensaio permaneceu em sala climatizada (27 °C e 65% UR) durante 45 dias, após as primeiras 48 h, a areia foi inspecionada para determinação do teor de umidade por meio da retirada de quatro amostras de 25 g equidistantes das bordas da caixa. As amostras de areia foram imediatamente pesadas e secas em estufa para determinação do teor de umidade. Assim, foi calculado o volume de água a ser

adicionado diariamente para a correção e manutenção da umidade da areia na faixa de $18 \pm 2\%$, que correspondeu a ~ 600 mL/dia.

As amostras de madeira foram dispostas lado a lado, espaçadas de forma igualitária no centro da caixa e tiveram 1/3 ($\sim 3,5$ cm) do seu comprimento fixada na areia. A colônia das térmitas foi disposta em uma grade apoiada sobre a areia em dois blocos de cerâmica (Figura 7).

Ao término do ensaio, as amostras foram limpas com escovas de cerdas macias, secas em estufa (103 ± 2 °C) e pesadas para avaliação da resistência da madeira tratada em função da perda de massa (%) e do desgaste (nota) provocado pelas térmitas nos corpos de prova (Tabela 6).

Figura 7 – Distribuição das amostras de madeira (A) e disposição da colônia das térmitas sobre as amostras (B).



Fonte: O autor (2019).

3.5 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA

3.5.1 Remediação biológica

3.5.1.1 Quantificação da biomassa fúngica

Anteriormente à remediação biológica, os fungos selecionados foram quantificados quanto a produção de biomassa fúngica. Os fungos foram selecionados por serem descritos na literatura com potencial para a remediação de madeira de

coníferas tratadas com CCA, ou por serem causadores de podridão branca tendo preferência por madeiras de folhosas (eucalipto) ou ainda por possuírem tolerância ao elemento Cu (fungicida) (ARANGO; LEBOW; GREEN III, 2009; CLAUSEN et al., 2000; HUMAR et al., 2004; OHNO et al., 2015). Os fungos selecionados (Quadro 3) foram obtidos na Coleção de Culturas do CFMR/FPL, sendo inicialmente realizada a quantificação da biomassa micelial produzida em meio líquido.

Quadro 3 – Fungos utilizados na quantificação da biomassa fúngica e na remediação biológica.

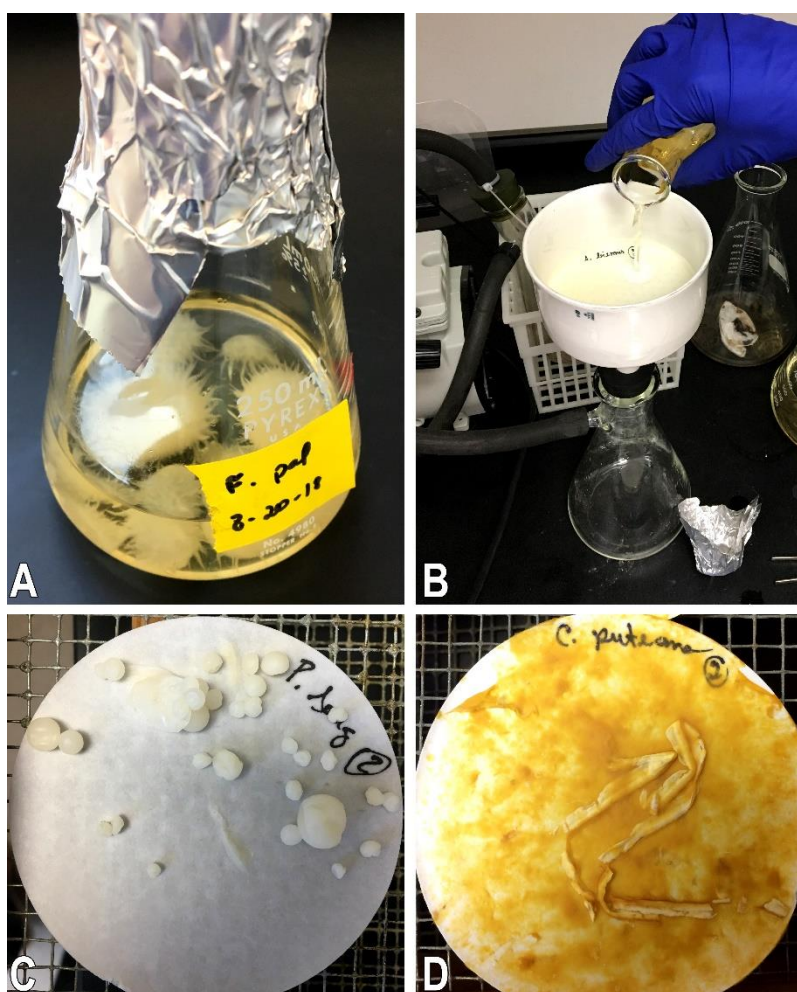
| Espécie | Número de identificação | Tipo de podridão |
|--|-------------------------|------------------|
| <i>Fibroporia radiculosa</i> (Peck) Parmasto. | L-9414-Sp | Parda |
| <i>Wolfiporia cocos</i> (F.A. Wolf) Ryvarden & Gilb. | MD-106-R | |
| <i>Coniophora puteana</i> (Schumach.) P. Karst. | ME-715 | |
| <i>Antrodia xantha</i> (Fr.) Ryvarden | Mad-5096-35 | |
| <i>Fomitopsis palustris</i> (Berk. & M.A. Curtis) Gilb. & Ryvarden | TYP-6137 | |
| <i>Postia</i> (= <i>Rhodonia</i>) <i>placenta</i> (Fr.) M.J. Larsen & Lombard | Mad-698-R | |
| <i>Antrodia vaillantii</i> (DC.) Ryvarden | RWD-63-263 | |
| <i>Phanerochaete chrysosporium</i> Burds. | ME-461 | Branca |
| <i>Phlebia brevispora</i> Nakasone | MD-192 | |
| <i>Pycnoporus sanguineus</i> (L.) Murrill | FP-105829-Sp | |
| <i>Abortiporus biennis</i> (Bull.) Singer | 508 | |
| <i>Schizophyllum commune</i> Fr. | ME-441 | |

Para a quantificação da biomassa micelial dos fungos, um fragmento de cultura pura, obtido na margem de crescimento fúngico ativo em placa de Petri contendo meio de cultura MEA, foi inoculado em frascos do tipo Erlenmeyer com capacidade de 250 mL conforme recomendações de Clausen et al. (2000), com algumas adaptações. Os frascos continham 100 mL de meio de cultura líquido esterilizado (20 min, 103 kPa e 121 °C), o qual foi preparado com 40 g glicose, 3 g peptona, 15 g de malte, e 1000 mL água deionizada.

Após a inoculação em meio líquido, os frascos, sendo três repetições para cada fungo, foram mantidos por 10 dias em uma incubadora de bancada com agitação de 120 rpm e temperatura de 27 °C. Após esse período, o meio de cultura inoculado foi filtrado em disco de papel filtro (Whatman n. 1) e lavado com 200 mL de água deionizada com um funil de Büchner acoplado a um Kitassato ligado a uma bomba de

vácuo, onde a biomassa micelial de cada fungo ficou retida. Os papéis de filtro foram retirados do funil de Büchner e mantidos em estufa a 60 °C por 72 h, e após esse período foram pesados para obtenção da massa seca das hifas dos fungos ao descontar a massa seca inicial do papel filtro (Figura 8).

Figura 8 – Principais etapas da quantificação da biomassa micelial dos fungos: meio de cultura inoculado (A); filtragem do meio em filtro de papel (B) e hifas retidas no filtro de papel após a filtragem (C e D).



Fonte: O autor (2019).

3.5.1.2 Remediação fúngica da madeira tratada

A serragem obtida nas oito posições de cada poste (Figura 4) foi misturada e homogeneizada para utilização nos processos de remediação, seguindo os procedimentos utilizados por Kartal et al. (2004), com algumas adaptações. Os fungos

utilizados no processo de remediação biológica (Quadro 3) foram cultivados sob as mesmas condições descritas no item 3.5.1.1, durante 10 dias.

Após esse período, uma bolsa de remediação do tipo sachê (confeccionada em fibras de poliéster com dimensões de 6 x 7 cm) contendo 3 g da serragem tratada com CCA, foi esterilizada (20 min, 103 kPa, 121 °C) e, adicionada em frascos Erlenmeyer, com capacidade de 250 mL, contendo 100 mL do meio cultivado com o fungo. Para o tratamento controle, as bolsas de remediação com a serragem foram adicionadas nos frascos contendo meio de cultura não inoculado esterilizado e água deionizada. Os frascos, sendo três repetições para cada fungo, foram mantidos por 10 dias em uma incubadora de bancada, nas mesmas condições anteriormente citadas.

Decorrido esse período o meio de cultura foi removido dos frascos, e as bolsas de remediação foram lavadas 3 vezes com 100 mL de água deionizada para remover as hifas dos fungos que estavam em contato com as bolsas. As bolsas de remediação foram mantidas em estufa a 60 °C por 72 h e após a secagem, a serragem foi removida e armazenada em frascos de vidro para a quantificação remanescente dos elementos As, Cr e Cu por ICP-OES, conforme item 3.3.

3.5.2 Remediação química

Na remediação química foram utilizados os ácidos oxálico, cítrico, maleico e etilenodiamino tetra-acético (EDTA), na concentração de 1%. As bolsas de remediação contendo 3 g de serragem tratada com CCA foram expostas aos ácidos, e as combinações com EDTA, por 24 e 48 horas, conforme os tratamentos descritos na Tabela 7. A água deionizada foi utilizada para o tratamento controle.

Para a realização do experimento, 100 mL do ácido na concentração de 1% foi adicionado em um frasco do tipo Erlenmeyer com capacidade de 250 mL contendo uma bolsa de remediação. Os frascos, sendo três repetições para cada ácido, foram mantidos por 24 h em uma incubadora de bancada com agitação de 120 rpm e temperatura de 27 °C. Após 24 h, as bolsas foram retiradas do Erlenmeyer e lavadas individualmente três vezes com 100 mL de água deionizada.

Para os tratamentos em que a serragem foi exposta por 48 h aos ácidos, após as primeiras 24 h, as bolsas foram lavadas, como já descrito, e novamente expostas

por mais 24 h, nas mesmas condições de agitação e temperatura citadas anteriormente. Decorrido o tempo dos tratamentos, as bolsas foram retiradas do Erlenmeyer e lavadas três vezes com 100 mL de água deionizada e, posteriormente, secas em estufa à 60 °C por 72 h. Ao final, a serragem foi removida da bolsa de remediação e armazenada em frascos de vidro para a quantificação remanescente dos elementos As, Cr e Cu por ICP-OES, conforme item 3.3.

Tabela 7 – Tratamentos empregados na remediação química.

| Tratamentos | Tempo de exposição (h) |
|----------------------------|------------------------|
| Ácido oxálico (1%, pH 1,4) | 24 |
| Ácido cítrico (1%, pH 2,2) | |
| Ácido maleico (1%, pH 2,3) | |
| EDTA (1%, pH 4,6) | |
| Água deionizada | |
| Ácido oxálico (1%, pH 1,4) | 48 |
| Ácido cítrico (1%, pH 2,2) | |
| Ácido maleico (1%, pH 2,3) | |
| EDTA (1%, pH 4,6) | |
| EDTA + Ácido oxálico | |
| EDTA + Ácido cítrico | |
| EDTA + Ácido maleico | |
| Água deionizada | |

3.6 AVALIAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A densidade da madeira e retenção do CCA na madeira antes da remediação, foram analisados por meio da estatística descritiva ao serem empregadas as médias e os desvios padrões de quatro e três repetições, respectivamente, por posição e poste analisado.

Para os ensaios de resistência biológica da madeira a fungos e térmitas, foi utilizado um delineamento inteiramente casualizado, em que foram avaliados os efeitos da posição (3 níveis) e poste testado (2 níveis), sendo utilizadas cinco repetições por situação.

Para a avaliação da quantidade de As, Cr e Cu removida pelos métodos de remediação biológica e química, foi empregado um delineamento inteiramente casualizado, em que foram analisados os fungos (12 níveis), os ácidos (5 níveis), e tempos de extração química (24 e 48 h). Foram realizadas também correlações de Pearson entre as remoções dos elementos As, Cr e Cu para os métodos de remediação testados.

Para todos os casos foi verificada a normalidade dos dados pelo teste de Kolmogorov–Smirnov e a homogeneidade das variâncias pelo teste de Cochran, quando houve necessidade, os valores foram transformados para permitir as análises estatísticas. Para os fatores e interação detectados como significativos pelo teste F ($p \leq 0,05$), foi empregado o teste de Tukey ou Scott-Knott ($p \leq 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4 RESISTÊNCIA BIOLÓGICA DA MADEIRA TRATADA

4.1 DENSIDADE DA MADEIRA

Os valores de densidade básica, aparente e anidra da madeira de alburno para as três posições ao longo dos postes tratados com CCA não tiveram grandes variações. A densidade obtida a partir do alburno de *C. citriodora* não tratado foi semelhante ao do alburno dos postes tratados (Tabela 8). Os valores de densidade básica para a madeira de *C. citriodora* obtidos por Medeiros Neto (2017) e Oliveira, Hellmeister e Tomazello Filho (2005) foram semelhantes aos encontrados neste trabalho, sendo de $0,73 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela 8 – Densidade da madeira de alburno dos postes tratados com CCA utilizados por 30 anos em serviço.

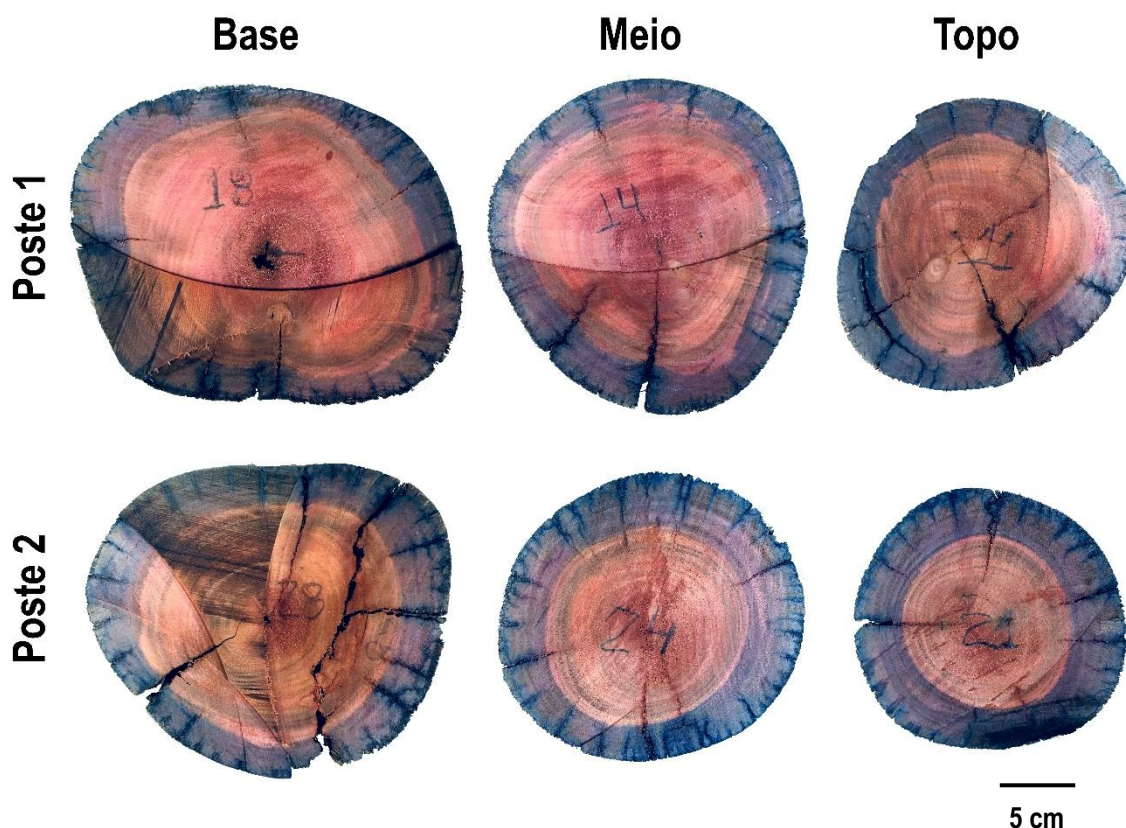
| Poste | Posição | Densidade (g cm^{-3}) | | |
|-------|----------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | Básica | Aparente (12%) | Anidra |
| 1 | Base | $0,74 \pm 0,04$ | $0,94 \pm 0,06$ | $0,91 \pm 0,06$ |
| | Meio | $0,75 \pm 0,02$ | $0,96 \pm 0,03$ | $0,94 \pm 0,03$ |
| | Topo | $0,74 \pm 0,02$ | $0,93 \pm 0,04$ | $0,91 \pm 0,04$ |
| 2 | Base | $0,76 \pm 0,00$ | $0,96 \pm 0,01$ | $0,94 \pm 0,02$ |
| | Meio | $0,75 \pm 0,03$ | $0,95 \pm 0,01$ | $0,93 \pm 0,01$ |
| | Topo | $0,73 \pm 0,02$ | $0,94 \pm 0,01$ | $0,91 \pm 0,02$ |
| | Média | $0,74 \pm 0,02$ | $0,94 \pm 0,03$ | $0,92 \pm 0,03$ |
| | Controle | $0,74 \pm 0,06$ | $0,92 \pm 0,08$ | $0,89 \pm 0,09$ |

4.2 DETECÇÃO E RETENÇÃO DO CCA NA MADEIRA

A presença do elemento cobre foi detectada na porção de alburno dos discos de madeira tratada, onde foi possível visualizar, por meio da reação colorimétrica, a coloração azul-escuro (Figura 9). A penetração foi mais profunda na região periférica

do alburno e nas rachaduras distribuídas ao longo dos raios, indicado pela coloração azul mais intensa nesta região, e com tonalidade menos intensa na região intermediária e próxima ao cerne.

Figura 9 – Presença do elemento cobre após a aplicação da solução de cromo-azurol S.



Fonte: O autor (2019).

Além do fato da madeira de *C. citriodora* ter uma elevada densidade, a alta porcentagem de cerne, dificulta o fluxo intercelular do produto químico na madeira (CALIL JUNIOR; LAHR; DIAS, 2003). A principal razão para essa diminuição ocorre durante o processo de cernificação da madeira, em que ocorre o fechamento dos vasos por tiloses ou oclusão por depósitos orgânicos, como extrativos e incrustações (SIAU, 1984; ZABEL; MORRELL, 1992).

Para a permeabilidade da madeira de *C. citriodora*, Silva et al. (2010) obtiveram um teor de extrativos quatro vezes maior no cerne quando comparado com o alburno. Além disso, observaram no cerne a presença de vasos obstruídos completamente por tiloses. Tais características da madeira, segundo os autores, podem explicar a falta de permeabilidade a líquidos e gases, sendo nula no cerne.

Ao analisar os valores de retenção dos postes de madeira tratada com CCA descritos na Tabela 9, observa-se uma variação entre os postes e entre as posições. Foi observado que o poste 2 teve um maior valor de retenção em todas as posições quando comparado ao poste 1. Em relação as posições, para ambos os postes, os menores valores de retenção foram encontrados na posição do meio e a maior retenção no topo. Ao observar a concentração de ingredientes ativos dos postes (Tabela 9) e ao comparar com os valores das formulações de CCA estabelecidos pela norma P5-14 (AWPA, 2014) (Tabela 1), confirmou-se que o produto utilizado para o tratamento da madeira foi o CCA-A.

Tabela 9 – Retenção de CCA-A na madeira de alburno dos postes tratados, após 30 anos em serviço.

| Posição | Composto químico | Poste 1 | | Poste 2 | |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | | Retenção (kg m ⁻³) | Concentração (% i.a.) | Retenção (kg m ⁻³) | Concentração (% i.a.) |
| Base | As ₂ O ₅ | 1,25 ± 0,07 | 15,19 | 1,55 ± 0,05 | 16,30 |
| | CrO ₃ | 5,32 ± 0,19 | 64,64 | 5,97 ± 0,09 | 62,78 |
| | CuO | 1,66 ± 0,06 | 20,17 | 1,99 ± 0,01 | 20,93 |
| | CCA-A | 8,23 ± 0,31 | | 9,51 ± 0,15 | |
| Meio | As ₂ O ₅ | 1,11 ± 0,01 | 14,45 | 1,15 ± 0,03 | 14,30 |
| | CrO ₃ | 5,02 ± 0,05 | 65,36 | 5,09 ± 0,03 | 63,31 |
| | CuO | 1,55 ± 0,01 | 20,18 | 1,80 ± 0,01 | 22,39 |
| | CCA-A | 7,68 ± 0,03 | | 8,04 ± 0,07 | |
| Topo | As ₂ O ₅ | 1,40 ± 0,03 | 15,27 | 2,43 ± 0,05 | 19,84 |
| | CrO ₃ | 5,98 ± 0,08 | 65,21 | 7,59 ± 0,14 | 61,96 |
| | CuO | 1,79 ± 0,01 | 19,52 | 2,23 ± 0,02 | 18,20 |
| | CCA-A | 9,17 ± 0,12 | | 12,25 ± 0,18 | |
| Média geral | CCA-A | 8,36 ± 0,67 | | 9,93 ± 1,86 | |

De acordo com NBR 16202 (ABNT, 2013), o valor de retenção mínima do preservativo CCA para postes de madeira tratada é de 9,6 kg m⁻³. De maneira geral, a retenção de CCA nos postes foi próxima do que é exigido inicialmente pela referida norma, estando a retenção média geral do poste 2 acima deste valor. Cabe ressaltar ainda que os valores que foram encontrados abaixo desse limite, são níveis

considerados altos, tendo em vista o tempo em que estes postes ficaram expostos aos efeitos do intemperismo por cerca de 30 anos.

Além disso, os valores de retenção encontrados estão acima do requerido por outras normas de exigências menores quanto à retenção, como a NBR 6236 (ABNT, 2017) que estabelece retenção mínima de 2,0 ou 4,0 kg m⁻³ para madeiras utilizadas na fabricação de carretéis para fios, cordoalhas e cabos; e a NBR 6232 (ABNT, 2013) que estabelece retenção mínima de 6,5 kg m⁻³ para mourões de madeira preservada para cercas. Sendo assim, de acordo com as retenções obtidas os postes removidos de serviço ainda se adequam a outros usos, como os citados pelas normas acima, podendo ser reutilizados para estes fins.

Valores de retenção relativamente altos também foram encontrados por Cooper et al. (1996) ao avaliarem postes de madeira tratados com CCA utilizados durante 31 a 45 anos em serviço. Segundo os autores, a retenção média dos postes foi de 13 kg m⁻³, e indicou alta permanência do CCA na madeira. O mesmo foi observado por Freitas (2002) em estacas de *Pinus* spp. tratadas com CCA-A, em que após 21 anos em ensaio de campo de apodrecimento, houve apenas redução de 10% na faixa de retenção inicial de 11 kg m⁻³.

Em relação às variações de retenção ao longo dos postes, maior retenção na região do topo e menor na região do meio também foi notado por Humar e Thaler (2017), em postes utilizados por 15 anos em serviço. A dificuldade de impregnação da solução preservativa na região central dos postes é justificada, segundo os autores, pela maior facilidade da penetração do preservativo na direção axial (região da base e topo) em relação à direção radial (meio do poste).

4.3 RESISTÊNCIA BIOLÓGICA DA MADEIRA TRATADA

4.3.1 Ensaio de resistência a fungos xilófagos

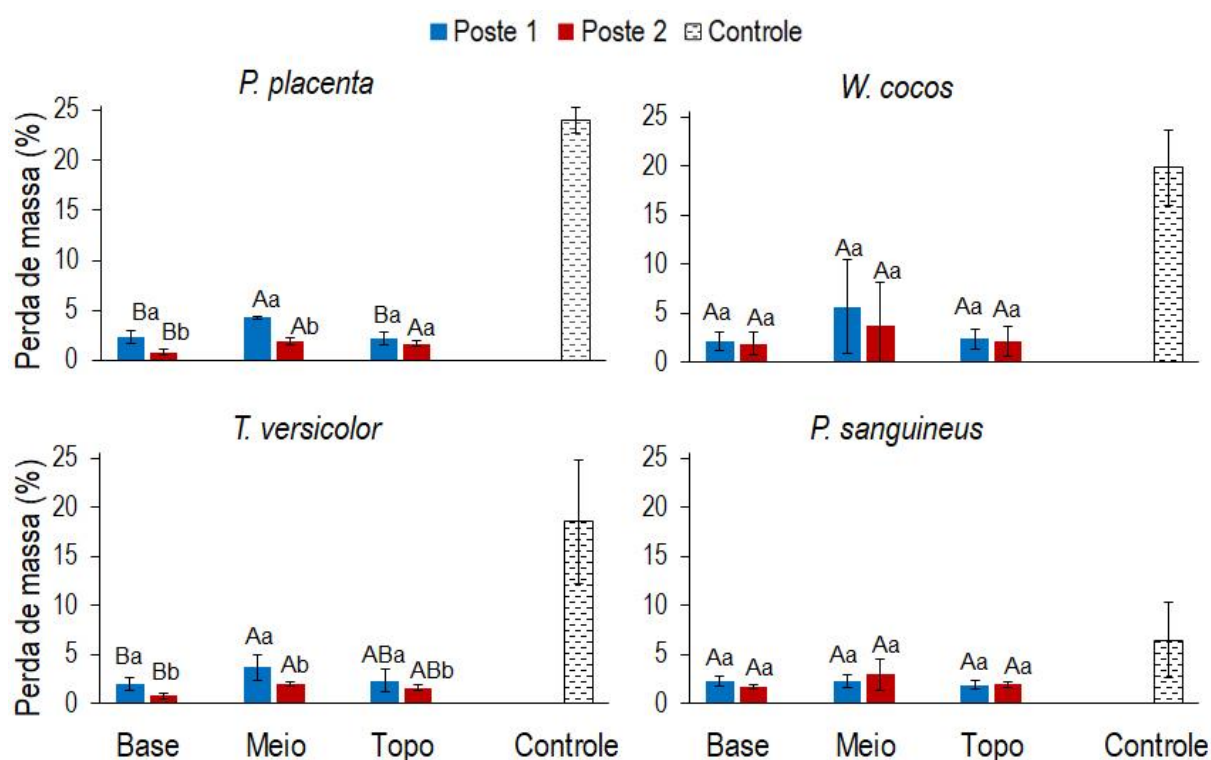
A análise de variância (Apêndice A, Tabela 1A) indicou diferença significativa na resistência da madeira somente para a interação entre os postes e posições testadas ao fungo *P. placenta*. Quanto aos demais fungos, para o *T. versicolor* os fatores poste e posição, isoladamente, apresentaram diferença significativa e para os

fungos *W. cocos* e *P. sanguineus* não houve diferença significativa entre os fatores e interação analisados.

Para o fungo *P. placenta* (Figura 10) observou-se que a perda de massa da madeira tratada variou de 0,80 (base, poste 2) a 4,31% (meio, poste 1). Na comparação entre os postes, notou-se que, para cada posição testada, o poste 1 teve perda de massa significativamente superior ao poste 2, com exceção do topo, em que as perdas variaram de 1,70% (poste 2) a 2,20% (poste 1).

Ainda em relação ao fungo *P. placenta*, entre as posições de cada poste, notou-se para os postes 1 e 2, que a posição do meio foi onde ocorreu a maior perda de massa, no entanto apenas para o poste 2, a mesma não diferiu do topo. Na madeira de *C. citriodora* sem tratamento (controle) usada como padrão de comparação, observou-se uma alta perda de massa (24%) se comparado com a perda de massa dos postes tratados.

Figura 10 – Perda de massa da madeira tratada com CCA, em função dos postes e posições testadas, submetida a ação dos fungos *P. placenta*, *W. cocos*, *T. versicolor* e *P. sanguineus*.



Médias seguidas pela mesma letra, maiúscula entre posições para cada poste ou minúscula entre os postes em cada posição, não diferem (Tukey, $p > 0,05$). Barras verticais representam o desvio padrão.

Para o fungo *W. cocos* as perdas de massa variaram de 1,93% (base, poste 2) a 5,68% (meio, poste1), no entanto sem diferença significativa. O mesmo foi

observado no fungo *P. sanguineus* que obteve perdas de massa abaixo de 5%. No controle os valores atingidos foram de 20 e 7%, respectivamente, para os fungos citados anteriormente. Para o fungo *T. versicolor*, em ambos os postes testados a posição mediana apresentou maior perda em relação a base e o mesmo foi observado para o poste 1 em comparação com o poste 2. O controle apresentou perda de massa (19%) semelhante ao fungo *W. cocos*.

De maneira geral, as perdas de massa dos postes tratados com CCA foram consideradas baixas, uma vez que os valores foram inferiores a 5%, indicando elevada resistência aos fungos testados. No geral, houve uma maior perda de massa no poste 1 em relação ao poste 2, e considerando as posições, a perda de massa foi maior na posição do meio em relação as posições do topo e base. Tais fatos podem ser explicados pela maior retenção do CCA no poste 2 e menor retenção na região do meio em ambos os postes.

Para a perda de massa da madeira de *C. citriodora* na região de transição entre o cerne e alburno, Medeiros Neto (2017) encontrou 13% e 10% de perda de massa para os fungos *T. versicolor* e *P. placenta*, respectivamente. Ao comparar esses valores de perda de massa com os obtidos neste estudo (controle), observa-se um maior valor para ambos os fungos (19% - *T. versicolor* e 24% - *P. placenta*), o que já era esperado, tendo em vista a utilização somente da porção de alburno da madeira de *C. citriodora*. Oliveira, Tomasello e Silva (2005) ao trabalharem com a mesma espécie de madeira, porém utilizando a porção de cerne externo e submetida ao fungo *Gloeophyllum trabeum* obtiveram perdas de massa que variaram de 0,4-18,2%.

De acordo com Vivian et al. (2015), em *Eucalyptus cloeziana* tratado com CCA, a perda de massa variou de 29% (controle) para 5% após ataque do fungo *T. versicolor*. A alta eficiência do CCA também é enfatizada por Lopes, Paes e Bobadilha (2018), em que as madeiras de *C. torelliana* e *E. grandis* x *E. urophylla* obtiveram perdas de massa variando de 1-2% para os fungos *T. versicolor* e *P. placenta*, enquanto nos controles a variação foi de 39-42%. Mesmo em madeiras consideradas de baixa resistência como o *Pinus* sp. as perdas de massa após tratamento com CCA atingiram valores abaixo de 5% após ataque do *P. placenta* como observado por Kartal et al. (2015).

Todos os autores citados anteriormente trabalharam com madeira recém tratada e encontraram perdas de massa semelhantes às obtidas no presente estudo, indicando que mesmo após 30 anos em serviço, a maior parte dos postes tratados

ainda exibe alta eficiência aos fungos testados. Considerando a eficácia da madeira tratada após vários anos em serviço, Humar e Thaler (2017) ao trabalharem com postes de *Picea abies* tratados com CCB e removidos de serviço após 15 anos, encontraram perdas de massa menores que 1% aos fungos *G. trabeum* e *T. versicolor* no topo dos postes, e 25% e 3% para os respectivos fungos na posição da base. De acordo com os autores, houve uma grande diferença na retenção das partes estudadas, sendo a retenção da região do topo de 2-3 vezes superior à da base.

4.3.2 Ensaio de alimentação forçada a térmitas xilófagas

A análise de variância (Apêndice A, Tabela 2A) indicou diferença significativa na perda de massa para a interação entre os postes e posições testadas à térmita *N. corniger*. Quanto aos demais parâmetros avaliados, o tempo para morte das térmitas foi significativo somente para o fator poste, enquanto o desgaste da madeira não foi significativo entre os fatores e interação analisados.

A perda de massa da madeira tratada atingiu valores abaixo de 5%, considerados baixos se observada a perda de massa na madeira de *C. citriodora* sem tratamento (20,99%) (Tabela 10). Na comparação entre os postes, foi possível observar que em todas as posições a perda de massa do poste 1 foi superior ao poste 2, porém, diferiu estatisticamente apenas nas posições da base e meio.

Em relação às posições para cada poste, somente o poste 2 apresentou diferença estatística entre as posições, tendo a maior perda de massa na região do topo. As notas do desgaste variaram pouco entre os postes e posições testadas, de 9,30 a 9,50 indicando, de acordo com a Tabela 6, que os corpos de prova tinham traços e escarificações superficiais. Contudo, nota inferior aos demais tratamentos foi atribuída à madeira do tratamento controle (6,60), o que indicou ataque severo, em que 30-50% da área da seção transversal (AST) foi afetada (Tabela 6).

Tabela 10 – Perda de massa da madeira tratada com CCA, em função dos postes e posições testadas, submetida ao ensaio de alimentação forçada a térmita *N. corniger*.

| Poste | Posição | | | Controle |
|---------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| | Base | Meio | Topo | |
| Perda de massa (%) | | | | |
| 1 | 5,20 Aa (1,10) | 4,90 Aa (0,69) | 4,28 Aa (0,96) | 20,99 (1,67) |
| 2 | 1,97 Bb (0,69) | 2,99 ABb (0,35) | 3,31 Aa (0,85) | |
| Desgaste (notas) | | | | |
| 1 | 9,30 (0,27) | 9,50 (0,00) | 9,40 (0,22) | 6,60 (0,55) |
| 2 | 9,40 (0,55) | 9,50 (0,00) | 9,50 (0,00) | |
| Mortalidade (%) / Tempo (dias) | | | | |
| 1 | 100 / 12 a | 100 / 11 a | 100 / 11 a | 30,50 (3,90) / 28 O: 256 / S: 13 |
| 2 | 100 / 10 b | 100 / 10 b | 100 / 10 b | |

Médias seguidas pela mesma letra, maiúscula (linhas) ou minúscula (coluna), não diferem (Tukey, $p > 0,05$). Números em parêntesis representam o desvio padrão. O e S número médio de operários e soldados sobreviventes ao término do ensaio, respectivamente.

A mortalidade das térmitas submetidas a madeira tratada foi de 100% ao término do ensaio, porém a análise estatística indicou que o tempo para morte das térmitas foi superior no poste 1 em relação ao 2. Na amostra controle houve uma mortalidade considerada baixa, e ao final do experimento ainda restavam 256 operários e 13 soldados vivos (Tabela 10).

Para a resistência da madeira de *C. torelliana* e *E. grandis* x *E. urophylla* tratadas com CCA em ensaio de alimentação forçada a térmita *N. corniger*, Lopes et al. (2017) observaram que houve 95 e 100% de mortalidade, respectivamente, ao fim dos 28 dias de ensaio. Assim, destaca-se a efetividade da toxicidade do CCA a térmitas em madeiras recém tratadas e até mesmo em madeiras que foram utilizadas por anos em serviço, como o observado neste trabalho.

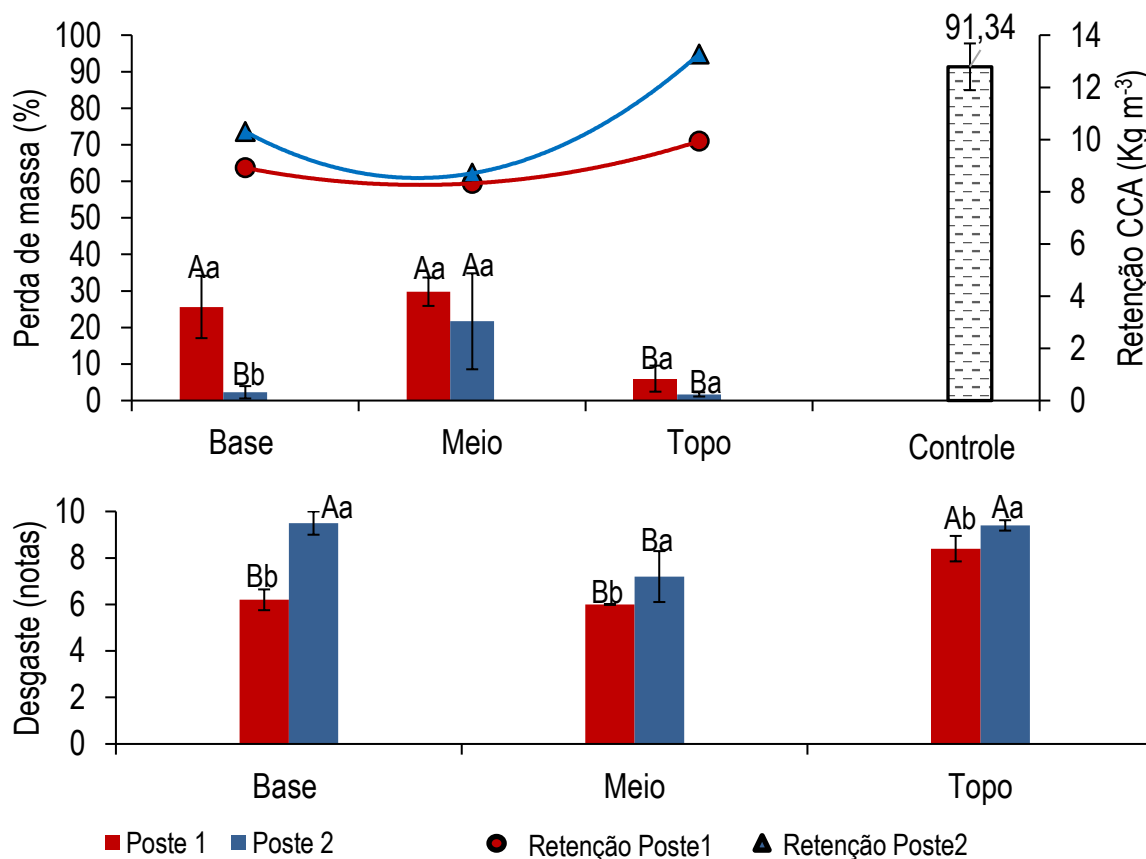
Em relação à resistência natural da madeira de *C. citriodora*, Paes e Vital (2000) encontraram perda de massa de 8,21% e mortalidade de 100% para porções externas da madeira. Resistência superior também foi encontrada por Medeiros Neto (2017), sendo a perda de massa e a mortalidade de 5% e 83%, após o ataque de *N. corniger* em ensaio de alimentação forçada. Os valores encontrados pelos autores citados apresentaram uma resistência superior à exibida no presente estudo, porém, destaca-se que os autores não utilizaram peças exclusivamente do alburno, o que pode justificar essa diferença.

4.3.3 Ensaio de preferência alimentar a térmitas xilófagas

A análise de variância (Apêndice A, Tabela 2A) indicou diferença significativa na perda de massa e no desgaste para a interação entre os postes e posições testadas no teste de preferência alimentar à térmita *N. corniger*. Na comparação da perda de massa (Figura 11) entre os postes para cada posição, observa-se que o poste 2 teve os menores valores de perda de massa em todas as posições, porém somente na base houve diferença estatística entre os postes.

Em relação as posições para cada poste, o poste 1 assumiu os maiores valores de perda de massa nas posições da base (26%) e meio (30%), diferindo estatisticamente do topo (6%). No poste 2, a maior perda de massa ocorreu no meio (22%), diferindo das posições base e topo, sendo a perda de massa de ~2%. Quando observada a perda de massa obtida nas amostras controle, as amostras tratadas ainda possuem um desempenho considerável.

Figura 11 – Perda de massa e desgaste da madeira tratada com CCA, em função dos postes e posições testadas, submetida ao ensaio de preferência alimentar a térmita *N. corniger*.



Médias seguidas pela mesma letra, maiúscula entre posições para cada poste ou minúscula entre os postes em cada posição, não diferem (Tukey, $p > 0,05$). Barras verticais representam o desvio padrão.

Na comparação das notas atribuídas à análise visual do desgaste das amostras, observa-se que o padrão obtido na perda de massa foi seguido. Entre os postes para cada posição, observou-se que as maiores notas foram atribuídas ao poste 2, independente das posições. Entre as posições testadas, no poste 1, as notas foram maiores na posição do topo (8,4) classificando o ataque entre leve e moderado, enquanto as posições base e meio receberam a classificação de ataque severo (6). O poste 2 apresentou classificação com notas acima de 9 (escarificações superficiais) na base e topo, diferindo apenas do meio (ataque moderado-severo).

Ao observar os dados de retenção para cada poste e posição (Figura 11), é possível afirmar que a resistência da madeira variou de forma similar à retenção de CCA, tendo, de maneira geral, a retenção do poste 2 sido superior ao poste 1, e as maiores retenções foram obtidas no topo de ambos os postes e as menores no meio.

Ao avaliar a resistência da madeira de *C. torelliana* e *E. grandis* x *E. urophylla* tratadas com CCA na faixa de retenção de 11 kg m^{-3} , Lopes et al. (2017) obtiveram perda de massa de 5% em ensaio de preferência alimentar à térmita *N. corniger*, enquanto as amostras controle atingiram 100% de perda de massa. Cabe ressaltar que os autores citados utilizaram madeira recém tratada e que a madeira utilizada no presente estudo foi exposta durante 30 anos em serviço, o que pode justificar os valores altos de perda de massa em algumas das posições testadas. Além disso, as térmitas, em geral, são mais atraídas por madeiras que tiveram a ação do intemperismo, quando comparado as suas condições normais (GAZAL et al., 2014).

Em relação às amostras controle, a baixa resistência natural a térmitas, da madeira de eucalipto não tratada também foi observada por Paes et al. (2013), que obtiveram perda de massa de 100% para o alburno de *Eucalyptus camaldulensis*. Porém o mesmo comportamento não ocorreu no estudo de Medeiros Neto (2017) ao utilizar a madeira de *C. citriodora* sem tratamento, que obteve uma perda de massa de apenas 12%, embora o autor tenha empregado posição intermediária entre cerne e alburno.

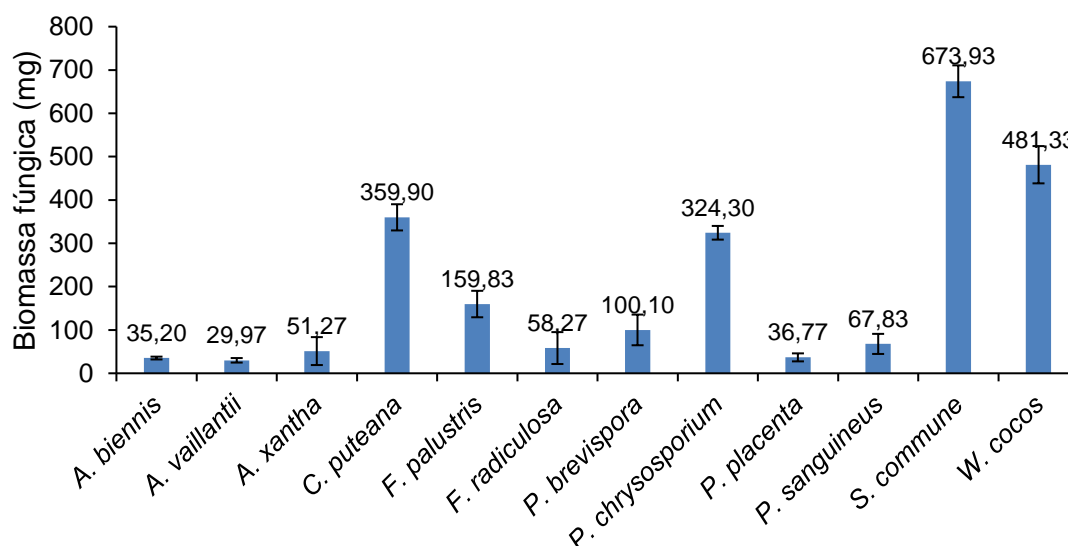
É importante salientar também que os valores de perda de massa para uma mesma espécie madeireira podem variar em função da quantidade de insetos existente na colônia e das diferentes espécies de madeira disponíveis para as térmitas no ensaio de preferência alimentar. No caso de Medeiros Neto (2017), foram utilizadas outras sete espécies de madeiras, tendo as térmitas maior preferência pela madeira de *Eucalyptus grandis*, que obteve uma perda de massa de 100%.

4.4 REMEDIAÇÃO DA MADEIRA TRATADA

4.4.1 Remediação biológica

Ao analisar os valores do crescimento micelial dos fungos (Figura 12), observou-se uma variação na quantidade de massa produzida para cada fungo. Nota-se que alguns fungos como *S. commune*, *W. cocos*, *C. puteana* e *P. chrysosporium* produziram quantidade de hifas consideravelmente maior, quando comparado aos demais.

Figura 12 – Quantificação do crescimento micelial dos fungos em meio de cultura líquido, após 10 dias de incubação.



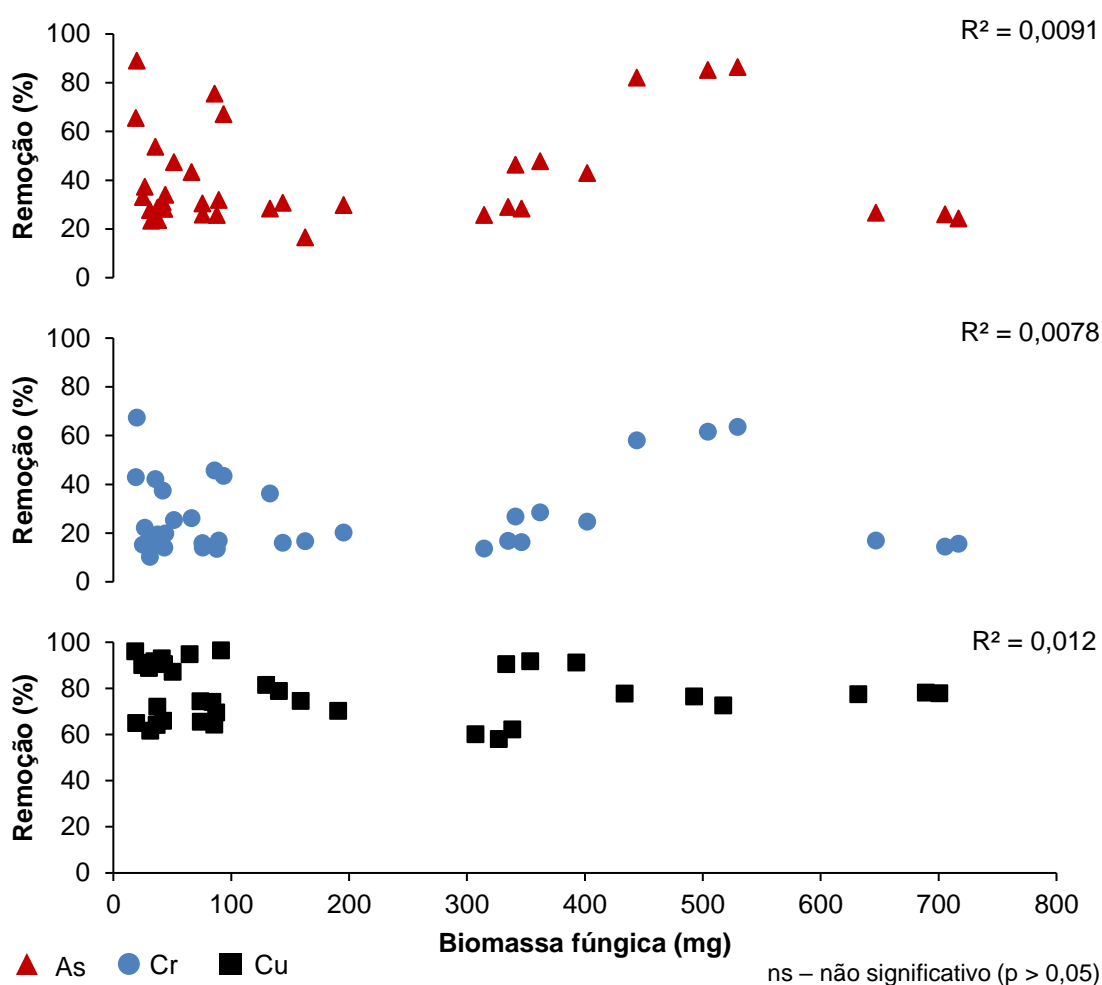
Várias abordagens são descritas na literatura sobre os mecanismos do processo de remediação por fungos, sendo as principais; a atuação das enzimas hemicelulolíticas e ligninolíticas, a produção de ácidos orgânicos (ex. ácido oxálico) e a biossorção por meio da biomassa fúngica (KARTAL; IMAMURA, 2003). Ainda de acordo com Rudakiya et al. (2019), a biomassa fúngica tem a maior capacidade de absorção de contaminantes em comparação com outros microrganismos.

Porém, de acordo com o observado no presente estudo, não houve uma relação direta do crescimento micelial, entre as espécies de fungos avaliadas, com a remoção dos elementos presentes na madeira tratada com CCA. Na Figura 13

observa-se que não houve uma tendência de maior remoção dos elementos As, Cr e Cu com o maior crescimento micelial dos diversos fungos testados.

É possível visualizar ainda na Figura 13 que a maioria dos fungos estão dentro de uma zona de crescimento de até 200 mg de biomassa micelial, em que as maiores remoções foram para os elementos As e Cu, no entanto com ampla variação (As: 17-90%; Cu: 62-97%). Enquanto os fungos que tiveram maior crescimento micelial (>400 mg) mostraram desempenho semelhante (As: 24-86%; Cu: 72-91%).

Figura 13 – Correlação entre a remoção de arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) com o crescimento micelial.

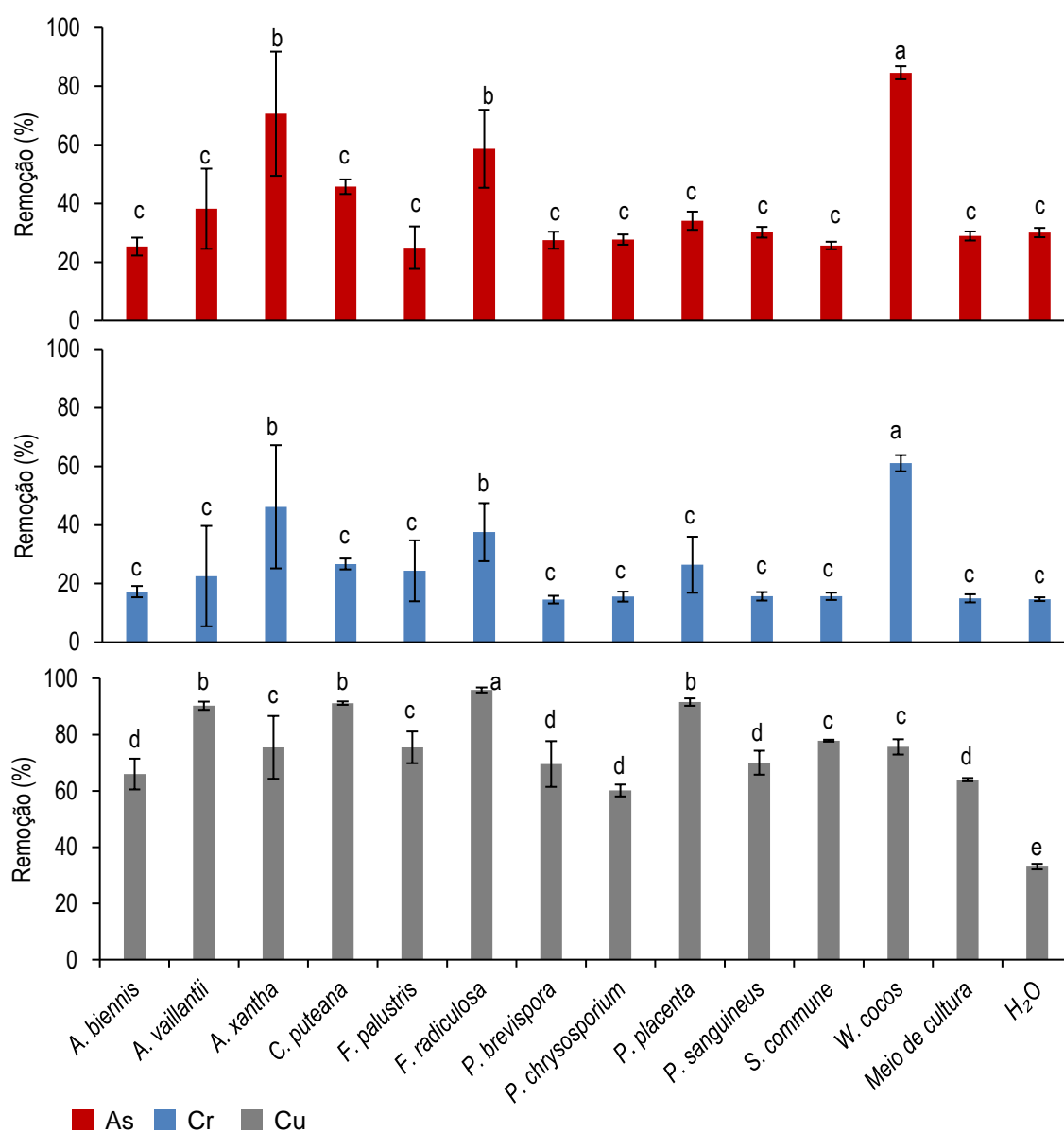


A análise de variância (Apêndice B, Tabela 1B) indicou diferença significativa na remoção dos elementos As, Cr e Cu pelos fungos testados. Ao analisar as porcentagens de remoção dos elementos arsênio, cromo e cobre para cada fungo, observou-se diferença significativa entre os fungos testados (Figura 14). Em relação ao elemento As, o fungo *W. cocos* foi o que removeu a maior quantidade de As (85%),

diferindo estatisticamente dos fungos *A. xantha* (71%) e *F. radiculosa* (59%), que obtiveram o segundo melhor desempenho. Os demais fungos testados apresentaram desempenho estatisticamente similar entre si e os tratamentos controle (meio de cultura: 29%; H₂O: 30%), removendo cerca de 25-46% do elemento As.

A remoção do elemento Cr alcançou menores valores quando comparada aos elementos As e Cu, variando de 15 (*P. brevispora*) a 61% (*W. cocos*). Como observado anteriormente para o elemento As, o *W. cocos* obteve a maior porcentagem de remoção, seguido novamente dos fungos *A. xantha* (46%) e *F. radiculosa* (38%).

Figura 14 – Remoção dos elementos arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) após o processo de remediação biológica.



Médias seguidas pela mesma letra não diferem (Scott-Knott, $p > 0,05$). Barras verticais representam o desvio padrão.

Entre os elementos analisados, o elemento Cu foi o mais facilmente removido pelos fungos testados, os quais conseguiram uma remoção acima de 60%. Diferentemente dos elementos anteriores, o fungo *F. radiculosa* apresentou o melhor desempenho para a remoção de Cu (96%), seguido dos fungos *A. vaillantii*, *C. puteana* e *P. placenta*, que removeram aproximadamente 90%. Os fungos *A. xantha*, *F. palustris*, *S. commune* e *W. cocos* apresentaram desempenho intermediário na remoção do Cu (75-78%), enquanto os demais fungos (*A. biennis*, *P. brevispora* e *P. sanguineus*) não apresentaram diferença em relação ao meio de cultura utilizado como controle.

Ao considerar a retenção final após a remediação (Tabela 11), é possível observar que os fungos *W. cocos*, *A. xantha* e *F. radiculosa* obtiveram as maiores remoções totais, alcançado valores acima de 50%.

Tabela 11 – Retenção final após remediação biológica com os fungos testados.

| Fungo | Retenção final (kg m ⁻³) | | | | Remoção total (%) |
|--|--------------------------------------|------------------|------|-------|-------------------|
| | As ₂ O ₅ | CrO ₃ | CuO | Total | |
| <i>W. cocos</i> | 0,25 | 2,38 | 0,49 | 3,12 | 68 |
| <i>A. xantha</i> | 0,48 | 3,29 | 0,49 | 4,26 | 56 |
| <i>F. radiculosa</i> | 0,68 | 3,82 | 0,08 | 4,58 | 53 |
| <i>C. puteana</i> | 0,89 | 4,48 | 0,18 | 5,55 | 43 |
| <i>P. placenta</i> | 1,08 | 4,50 | 0,17 | 5,74 | 41 |
| <i>A. vaillantii</i> | 1,01 | 4,74 | 0,19 | 5,94 | 39 |
| <i>F. palustris</i> | 1,23 | 4,63 | 0,49 | 6,34 | 35 |
| <i>S. commune</i> | 1,22 | 5,16 | 0,68 | 6,82 | 30 |
| <i>P. sanguineus</i> | 1,14 | 5,16 | 0,68 | 6,90 | 29 |
| <i>A. biennis</i> | 1,22 | 5,06 | 0,68 | 6,96 | 29 |
| <i>P. brevispora</i> | 1,19 | 5,23 | 0,61 | 7,02 | 28 |
| <i>P. chrysosporium</i> | 1,18 | 5,16 | 0,80 | 7,14 | 27 |
| Meio de cultura (Controle) | 1,16 | 5,20 | 0,72 | 7,08 | 27 |
| H ₂ O (Controle) | 1,14 | 5,22 | 1,34 | 7,70 | 21 |
| Serragem – CCA-A (Retenção inicial) | 1,64 | 6,12 | 2,00 | 9,75 | - |

Ao estudarem 19 isolados de *W. cocos*, que é descrito na literatura como tolerante ao elemento Cu, Clausen et al. (2000) concluíram que todos foram tolerantes ao Cu e nove isolados tiveram crescimento micelial e produção de ácido oxálico

potencializada em meio de cultura enriquecido com cobre, com exceção de três isolados. Os autores citados sugeriram que esse ácido pode contribuir na capacidade do fungo em colonizar a madeira tratada e remover o Cu, no entanto não fizeram menção a outros elementos como As e Cr.

O ácido oxálico tem sido descrito na literatura como um importante metabólito produzido principalmente por fungos de podridão parda (CAMESELLE et al., 1998; KARTAL; IMAMURA, 2003). Seguindo essa hipótese vários autores testaram fungos de podridão parda na biorremediação de coníferas tratadas com CCA.

De acordo com Kartal et al. (2004) os fungos de podridão parda *F. palustris*, *Laetiporus sulphureus* e *C. puteana*, produziram cerca de 0,42; 0,32 e 0,03%, respectivamente, de ácido oxálico em meio líquido após 10 dias, e removeram respectivamente 100; 85; e 18% do elemento As e 72; 50; e 67% do Cu de postes de *Pinus sylvestris* tratados com CCA. No entanto, os valores de remediação de As encontrados no presente estudo para os fungos *F. Palustris* e *C. puteana* foram inferiores aos encontrados por Kartal et al. (2004). Além disso, o fungo *C. puteana* (46%) removeu uma quantidade maior de As que o *F. palustris* (25%), no presente estudo (Figura 14).

Os fungos do gênero *Antrodia* sp. também estão descritos como eficientes na produção de ácido oxálico (HUMAR et al., 2004). Como observado no presente estudo, o fungo *Antrodia xantha* produziu o segundo melhor desempenho na remoção de As (Figura 14). Seguindo essa mesma linha de pesquisa, Clausen (2004) e Kartal, Kakitani e Imamura (2004) estudaram o fungo *A. niger*, também citado pela alta produção de ácido oxálico. Nestes estudos foram encontradas concentrações semelhantes desse ácido (~1,4%) após 10 dias de cultivo em meio líquido. No entanto, os resultados para a biorremediação foram contrastantes, tendo as remoções de As sido de 52 e 97% e as de Cu de 84 e 49%, respectivamente para os autores citados.

Em relação ao elemento Cr, Kartal et al. (2008) também observaram que este elemento foi o mais resistente à remoção na madeira tratada. De acordo com esses autores, a remoção limitada de Cr pode ser explicada pelo alto poder de fixação na madeira e baixa capacidade dos agentes produzidos pelos fungos na sua remoção. Sabe-se que o cromo atua como agente fixador do As e Cu na madeira, pela redução de Cr^{+6} para Cr^{+3} , formando fortes complexos insolúveis com a lignina (KARTAL et al., 2008; LEPAGE et al., 1986). Além disso, a formulação empregada para o tratamento

dos postes (CCA-A) é a que possui a maior proporção de Cr entre as formulações existentes.

Em relação ao elemento Cu, a maioria dos basidiomicetos são descritos como não tolerantes ao cobre (KIM et al., 2007). No entanto, alguns fungos de podridão parda possuem relatos na literatura, de serem mais tolerantes ao CCA quando comparados aos de podridão branca (CLAUSEN et al., 2000; KARTAL et al., 2015).

O fungo *F. radiculosa* (podridão parda) tem sido reportado desde 1952 como tolerante a alguns preservativos de madeira, chegando a alcançar até 40% de perda de massa em madeira de pinus tratada com CCA (CLAUSEN; JENKINS, 2011; OHNO et al., 2015). De acordo com Akgul, Ohno e Akgul (2018), o mecanismo para essa tolerância está associado ao elevado nível de oxalato produzido pelo fungo, no entanto, não foram encontrados trabalhos que utilizaram a metodologia do presente estudo para quantificar a remediação com esse fungo.

Dentre os fungos de podridão parda, as espécies do gênero *Antrodia*, *Coniophora*, *Postia*, *Serpula*, *Fibroporia*, e *Wolfiporia* estão entre os mais tolerantes e agressivos a madeira tratada com Cu, enquanto espécies do gênero *Gloeophyllum* são mais sensíveis (AKGUL; OHNO; AKGUL, 2018; CLAUSEN et al., 2000; CLAUSEN; JENKINS, 2011). Essas afirmações corroboram com o resultado do presente estudo, em que os fungos de podridão parda, *F. radiculosa*, *C. puteana*, *A. vailianthii* e *P. placenta* removeram acima de 90% de Cu, enquanto as de podridão branca, obtiveram os piores desempenhos (Figura 14).

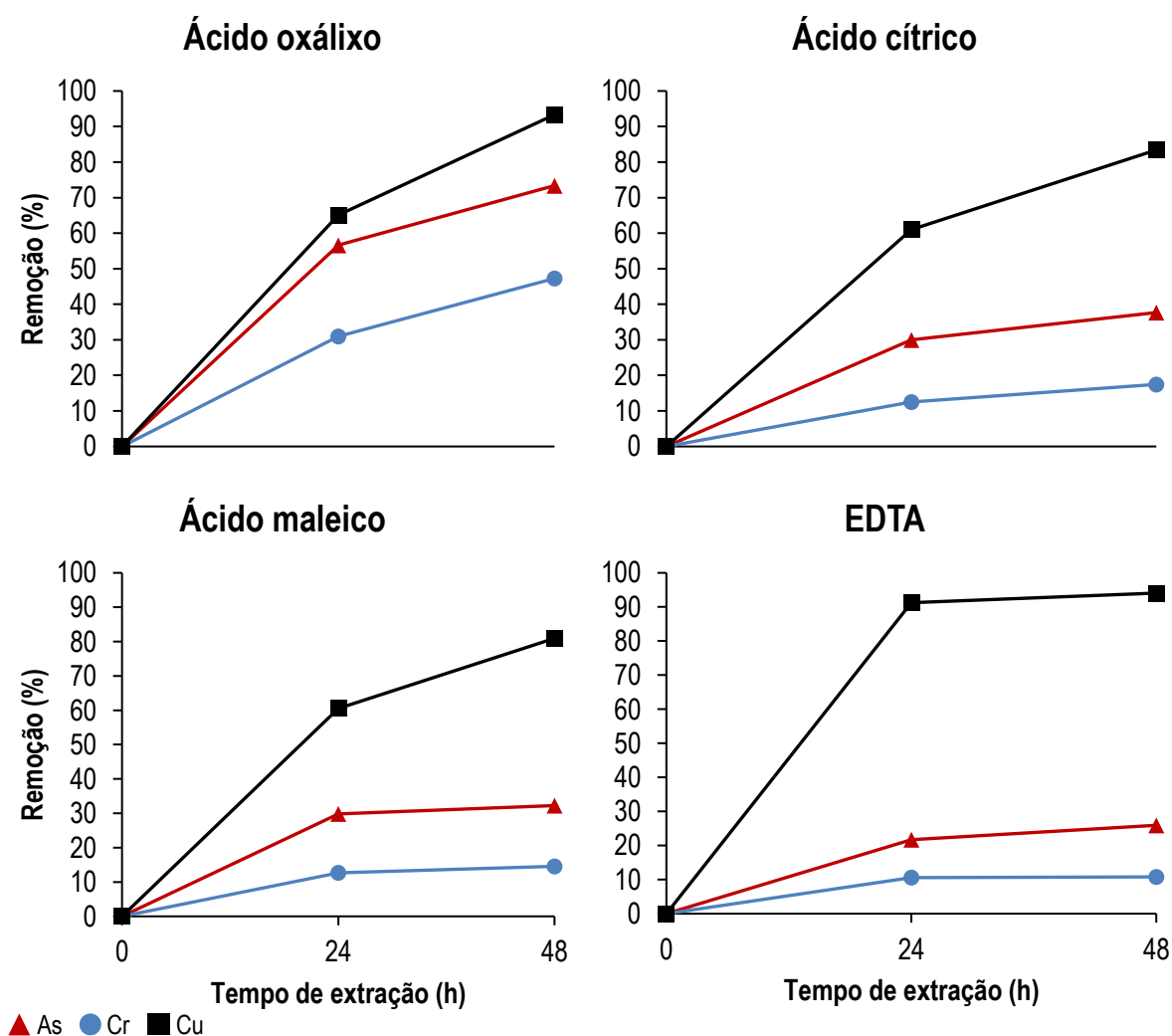
Os resultados encontrados por Kartal et al. (2015) também corroboram para os fatos citados anteriormente, em que os fungos de podridão parda *T. palustris*, *G. trabeum*, *P. placenta* e *C. puteana* removeram cerca de 80% do elemento Cu da madeira tratada com CCA, enquanto os fungos de podridão branca *Trametes versicolor* e *Irpex lacteus* removeram 60%.

Os resultados encontrados na literatura para a remediação fúngica mostram uma ampla variação dentro e entre as espécies de fungos estudadas, o que pode ser explicado pelo fato da remoção dos metais pesados depender de vários fatores, como: pH, temperatura, meio nutriente, tempo de exposição e concentração do preservativo.

4.4.2 Remediação química

A análise de variância (Apêndice B, Tabela 2B) indicou diferença significativa na remoção dos elementos As, Cr e Cu para a interação entre os ácidos e tempos testados. Ao analisar a remoção dos elementos As, Cr e Cu pelos ácidos oxálico, cítrico, maleico e EDTA nos tempos de extração utilizados (Figura 15; Tabela 12), observa-se, de maneira geral, que houve um aumento da remoção desses elementos de 24 para 48 horas, porém, para alguns elementos, como As e Cr, o aumento da remoção não foi expressivo com a variação do tempo, principalmente para o ácido maleico e EDTA.

Figura 15 – Remoção dos elementos arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) após o processo de remediação química pelos tempos de extração de 24 e 48 horas.



Para o ácido oxálico a extração por 48 h foi consideravelmente superior em todos os elementos, quando comparado com o tempo de 24 h, sendo este aumento de 28%, para o Cu, e 16% para os elementos As e Cr. O efeito do tempo de extração no ácido cítrico foi significativo para todos os elementos analisados, com aumento da remoção de 8; 5 e 22%, para As, Cr e Cu, respectivamente, no tempo de 48 h (Tabela 12).

O ácido maleico apresentou incrementos de 2; 2 e 20% na remoção As, Cr e Cu em 48 h, no entanto, o efeito do tempo foi significativo apenas para o elemento Cu. O efeito do tempo na remoção obtida pela extração com EDTA foi similar ao obtido pelo ácido maleico, tendo havido diferença significativa apenas para o elemento Cu. No tratamento controle (H₂O), observou-se, novamente que o tempo de extração foi significativo apenas para o elemento Cu (Tabela 12).

Tabela 12 – Remoção dos elementos arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) após o processo de remediação química para os tempos de extração de 24 e 48 horas.

| Tratamento | Remoção (%) | | | | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | As | | Cr | | Cu | |
| | 24 h | 48 h | 24 h | 48 h | 24 h | 48 h |
| Ácido oxálico | 56,64 Ba (2,14) | 73,39 Aa (3,39) | 31,01 Ba (1,31) | 47,27 Aa (3,33) | 65,10 Bb (1,26) | 93,33 Aa (1,05) |
| Ácido cítrico | 30,03 Bb (2,91) | 37,67 Ab (2,21) | 12,55 Bb (2,31) | 17,46 Ab (1,22) | 60,96 Bc (0,80) | 83,41 Ab (0,37) |
| Ácido maleico | 29,86 Ab (2,37) | 32,24 Ab (2,72) | 12,68 Ab (1,34) | 14,56 Ab (2,22) | 60,49 Bc (0,99) | 80,94 Ac (1,16) |
| EDTA | 21,73 Ac (1,72) | 25,94 Ac (3,14) | 10,56 Ab (0,38) | 10,80 Ac (0,96) | 91,26 Ba (0,04) | 94,07 Aa (0,14) |
| H ₂ O (Controle) | 17,30 Ac (6,23) | 22,24 Ac (3,83) | 9,69 Ab (4,11) | 7,75 Ac (2,60) | 26,63 Bd (3,15) | 38,64 Ad (0,91) |

Médias seguidas pela mesma letra, para cada elemento (As, Cr e Cu), maiúscula (linhas) ou minúscula (coluna), não diferem (Scott-Knott, $p > 0,05$). Números em parêntesis representam o desvio padrão.

Na comparação entre os ácidos utilizados (Tabela 12), a remoção do elemento As alcançou os melhores resultados para o ácido oxálico em ambos tempos de extração (24 e 48 h), diferindo estatisticamente das demais soluções extratoras. As segundas maiores médias de remoção de As foram para os ácidos cítrico e maleico no entanto, com valores abaixo de 50%. O menor desempenho para a remoção do As ocorreu com o EDTA, que não diferiu significativamente do controle (H₂O).

Para o elemento Cr, novamente o ácido oxálico obteve a maior média de remoção nos dois tempos de extração (24 e 48 h), diferindo estatisticamente das demais soluções extratoras. As demais soluções extratoras alcançaram remoções abaixo de 20% e não diferiram das amostras controle no tempo de 24 h, enquanto no de 48 h apenas o EDTA não diferiu do controle.

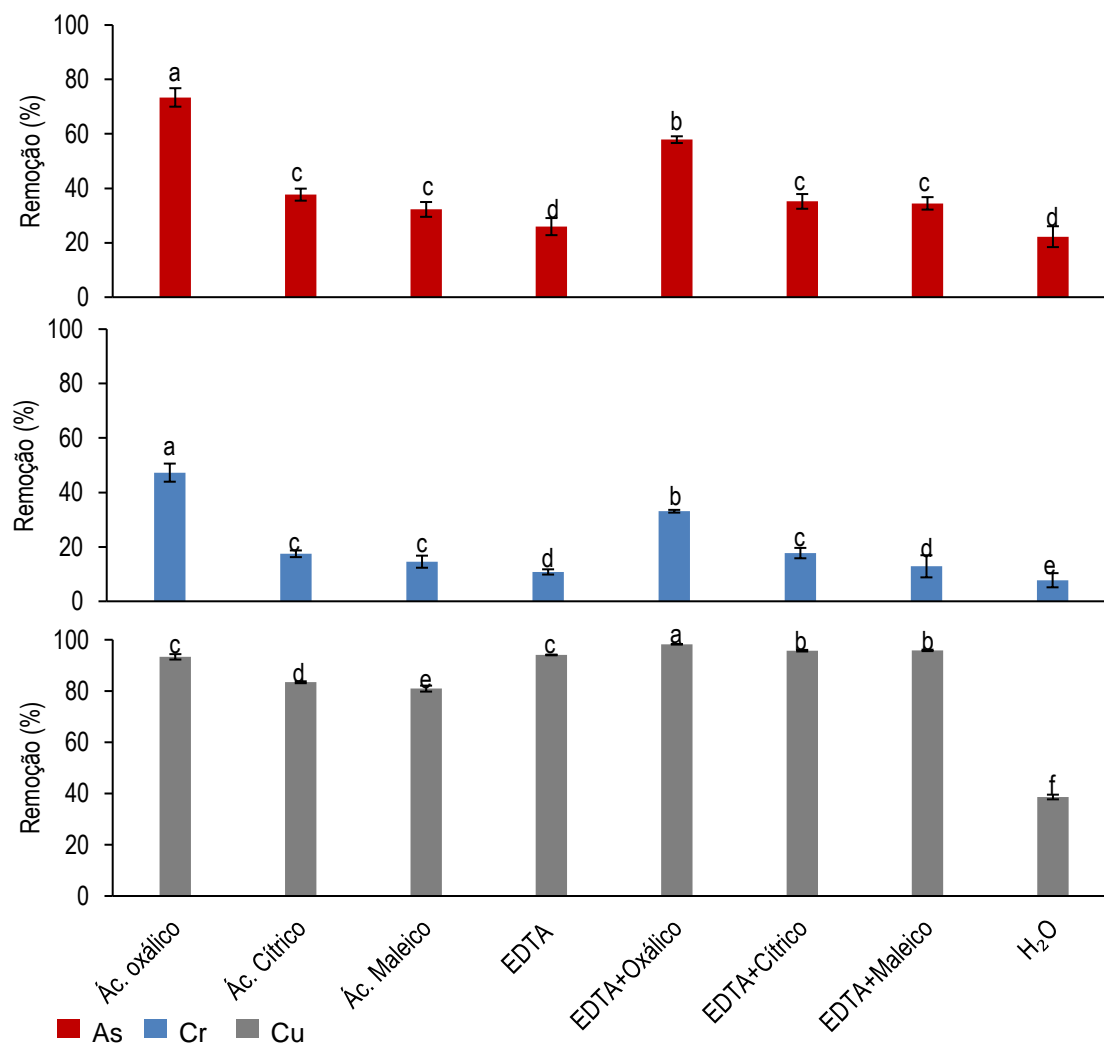
Para o elemento Cu, as maiores remoções foram obtidas com o EDTA (>90%), o qual diferiu significativamente das outras soluções extratoras no tempo de extração de 24 h. Porém, no tempo de 48 h, o ácido oxálico alcançou valores de extração de Cu estatisticamente similar ao EDTA. No tempo de 48 h o ácido cítrico (83%) e maleico (80%) alcançaram desempenho intermediário na remoção de Cu, diferindo entre si. O tratamento controle (H₂O) alcançou as menores médias de remoção de Cu em ambos os tempos de extração com remoção abaixo de 40%.

A análise de variância (Apêndice B, Tabela 3B) indicou diferença significativa na remoção dos elementos As, Cr e Cu pelos ácidos oxálico, cítrico, maleico e EDTA e com a combinação destes com o EDTA.

Ao analisar a remoção dos elementos As, Cr e Cu (Figura 16), observa-se que as combinações obtidas não apresentaram efeito sinérgico na remoção dos elementos As e Cr, tendo o ácido oxálico (As: 74%; Cr: 47%) de forma isolada sido superior aos demais tratamentos. A combinação de EDTA + ácido oxálico obteve a segunda melhor remoção de As e Cr (58 e 33%, respectivamente), enquanto as combinações de EDTA com os ácidos cítrico e maleico, não diferiram dos mesmos, quando usados de forma isolada.

Para a remoção de Cu, notou-se que houve uma sinergia quando os ácidos oxálico, cítrico e maleico foram combinados ao EDTA, superando os valores alcançados quando utilizados de forma isolada. O melhor desempenho foi obtido para a combinação EDTA + ácido oxálico (98%). Em seguida, as combinações EDTA + ácido cítrico e EDTA + ácido maleico alcançaram 96% de remoção, diferindo dos demais tratamentos (Figura 16).

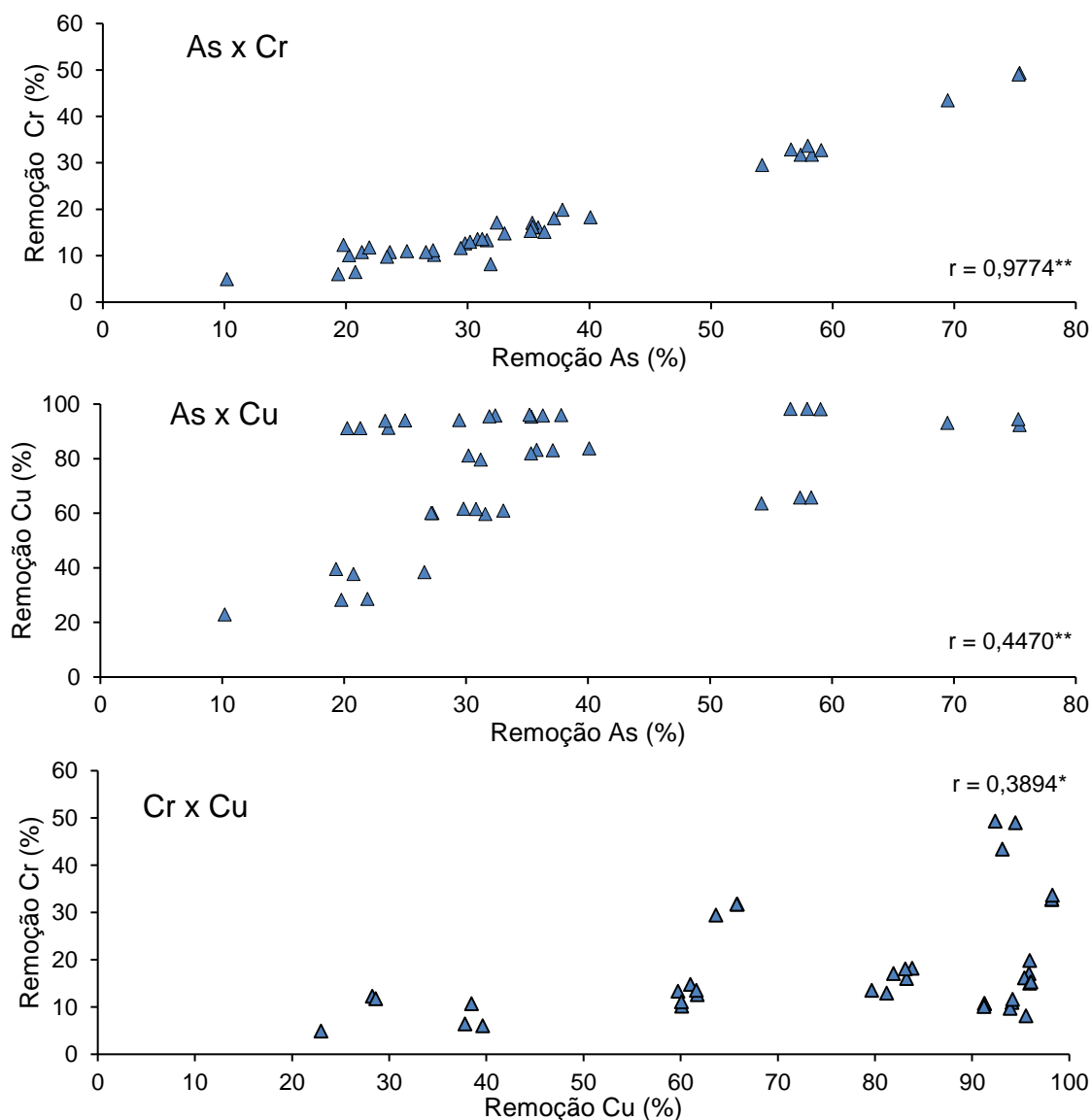
Figura 16 – Remoção dos elementos arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) após o processo de remediação química por 48 horas de extração.



Médias seguidas pela mesma letra não diferem (Scott-Knott, $p > 0,05$). Barras verticais representam o desvio padrão.

Além disso, notou-se que a remoção de As e Cr foram dependentes, sendo em média a remoção de As duas a três vezes maior que a remoção de Cr. Tal fato ser explicado pelo Cr formar compostos com a madeira nas formas trivalente e hexavalente. Além disso, estima-se que na madeira tratada, aproximadamente 85% do arsênio reage com o cromo na forma trivalente, formando o composto CrAsO_4 (CHRISTENSEN et al., 2006; LEPAGE, 1986). Na figura 17, pode ser observado forte correlação significativa para a dependência da remoção de As e Cr, enquanto a remoção de Cu foi mais independente destes dois elementos.

Figura 17 – Correlação entre as remoções de arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu) para os processos de remediação química.



**Significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$). * significativo a 5% de probabilidade ($p \leq 0,05$).

De forma geral, a extração em ácido oxálico durante 48 h obteve a menor retenção final de CCA na madeira, o que representou uma remoção total de 61% (Tabela 13). A combinação EDTA + ácido oxálico apresentou a menor retenção para CuO e a segunda maior remoção total (51%). Quando observado o desempenho geral da remediação biológica (Tabela 11), com exceção da retenção de CuO, a extração química não foi superior aos resultados obtidos com o fungo *W. cocos* (68% de remoção total).

Tabela 13 – Retenção final após remediação química com os ácidos e combinações testados.

| Tratamento | Retenção final (kg m ⁻³) | | | | Remoção total (%) |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------|------|-------|-------------------|
| | As ₂ O ₅ | CrO ₃ | CuO | Total | |
| Ácido oxálico (48 h) | 0,44 | 3,22 | 0,13 | 3,79 | 61 |
| EDTA + ácido oxálico | 0,69 | 4,09 | 0,04 | 4,82 | 51 |
| Ácido oxálico (24 h) | 0,71 | 4,22 | 0,70 | 5,63 | 42 |
| EDTA + ácido cítrico | 1,06 | 5,03 | 0,09 | 6,18 | 37 |
| Ácido cítrico (48 h) | 1,02 | 5,05 | 0,33 | 6,40 | 34 |
| EDTA + ácido maleico | 1,07 | 5,33 | 0,08 | 6,48 | 33 |
| Ácido maleico (48 h) | 1,11 | 5,23 | 0,38 | 6,71 | 31 |
| EDTA (48 h) | 1,21 | 5,46 | 0,12 | 6,79 | 30 |
| EDTA (24 h) | 1,28 | 5,47 | 0,17 | 6,92 | 29 |
| Ácido cítrico (24 h) | 1,14 | 5,35 | 0,78 | 7,27 | 25 |
| Ácido maleico (24 h) | 1,15 | 5,34 | 0,79 | 7,28 | 25 |
| H ₂ O (48 h) | 1,27 | 5,64 | 1,23 | 8,14 | 17 |
| H ₂ O (24 h) | 1,35 | 5,52 | 1,47 | 8,34 | 14 |
| Serragem – CCA | 1,64 | 6,12 | 2,00 | 9,75 | - |

De maneira geral, o ácido oxálico apresentou resultados satisfatórios, principalmente para a remoção de CuO. Na abordagem realizada nos resultados de remediação biológica (Item 4.4.1), os fungos tolerantes ao Cu, citados na literatura pela produção de ácido oxálico, também foram os que mais removeram esse elemento. No entanto, outros mecanismos de atuação dos fungos provavelmente levaram a uma maior remoção de As e Cr em comparação à remediação química.

Resultados obtidos por Clausen e Smith (1998) para a remediação química da madeira de *Pinus* sp. tratada com CCA (6,4 kg m⁻³) mostraram uma remoção média de 89, 62 e 81% para As, Cr e Cu, respectivamente, após 24 h de extração em ácido oxálico (1%). No presente estudo, os resultados encontrados para o mesmo ácido após 24 e 48 h de extração são inferiores ao obtido por Clausen e Smith (1998), com exceção a remoção Cu após 48 h.

Os agentes quelantes têm sido citados como potenciais alternativas para remoção de metais pesados em áreas contaminadas em função da habilidade em separar metais de resíduos contaminados, formando complexos solúveis estáveis de metal-quelato (CHANG et al., 2013; PAPASSIOPI; TAMBOURIS; KONTOPOULOS, 1999). Dentre eles, o EDTA tem sido citado como efetivo na remoção de Cu, porém pouco efetivo para As e Cr (JANIN et al., 2009b; KARTAL, 2003).

No presente estudo, embora o ácido oxálico tenha apresentado melhores resultados no geral, o EDTA foi mais efetivo na remoção do Cu. Kartal (2003) encontraram cerca de 38, 36 e 93% de remoção de As, Cr e Cu, respectivamente, após extração em EDTA (1%, 24 h) para a madeira de *Pinus sylvestris* tratada com CCA-C (21 kg m⁻³), confirmando a efetividade do EDTA para a remoção de Cu mesmo em altas retenções.

Analogamente aos autores citados anteriormente, Janin et al. (2009a) obtiveram 100% para a remoção Cu em madeira tratada com CCA após extração em EDTA (2%, 22 h), e apenas 20% de As e 4% de Cr, enquanto o ácido oxálico atingiu remoções de 80, 61 e 49% de As, Cr e Cu, respectivamente.

Em um outro estudo, Kartal et al. (2014) testaram a remoção de Cu na madeira de *Pinus* sp. tratada com CCA-C (~7,5 kg m⁻³), e obtiveram uma remoção de 47% e 97% após 24 h de extração em ácido oxálico (1%) e EDTA (1%), respectivamente. Embora a remoção para o EDTA tenha sido similar ao encontrado no presente estudo, a remoção para o ácido oxálico apresentou menor eficiência.

De maneira geral, os estudos encontrados na literatura mostram uma maior eficácia e estabilidade do EDTA para a remoção de Cu, atingindo valores constantes e acima de 90%, enquanto a remoção com ácido oxálico apresenta valores de remoção variando de 47% (CLAUSEN; SMITH, 1998) a 81% (KARTAL et al., 2014) após 24 h de extração. Embora o ácido oxálico tenha um desempenho maior para remoção dos outros elementos testados (As e Cr), tais fatos sugerem que o desempenho do mesmo seja mais influenciado por fatores como espécie, tamanho das partículas de madeira, difusão do produto químico na madeira e concentração inicial de CCA.

Em relação ao ácido cítrico, Sierra-Alvarez (2009) ao avaliar a remoção deste ácido na madeira tratada com CCA encontrou resultados poucos expressivos de As (~20%) e Cr (~8%) e considerados expressivos para Cu (~60%) no tempo de extração por 5 h. Os resultados corroboram para o encontrado no presente estudo, em que mesmo após 48 h o ácido cítrico removeu apenas 38% de As e 17% de Cr, enquanto a remoção de Cu foi de 83%. Os autores ainda citaram que ao utilizar o ácido cítrico em combinação com a remediação biológica (*A. vaillantii*) houve um forte efeito sinérgico, removendo cerca de 100% de As.

5 CONCLUSÕES

Mesmo após 30 anos em serviço, a madeira de postes tratados apresentou alta retenção de CCA, mantendo elevada resistência biológica aos fungos e as térmitas.

Na remediação biológica, os fungos de podridão parda, descritos como tolerantes ao Cu, desempenharam os melhores resultados. Não houve relação direta da produção de biomassa micelial, entre os diferentes fungos testados, com a remoção dos elementos As, Cr e Cu. Na remoção dos elementos As e Cr destaca-se o fungo *W. cocos* e para o elemento Cu os fungos *F. radiculosa*, *C. puteana*, *A. vaillantii* e *P. placenta*.

Na remediação química o tempo de 48 h de extração foi o mais efetivo, tendo o ácido oxálico, de maneira geral, alcançado as maiores extrações dos elementos constituintes do CCA, no entanto, a remediação biológica atingiu resultados superiores. Apenas para a combinação EDTA + ácido oxálico a extração de Cu foi superior a remediação biológica, tendo removido o elemento quase em sua totalidade.

A biorremediação da madeira tratada apesar de ter alcançado maiores remoções em relação à remediação química, necessita de um processo de maior tempo. Além disso, são necessárias mais informações sobre os mecanismos de remediação pelos fungos testados. A análise da eficácia da combinação de métodos de remediação biológica e química é uma outra abordagem que deve ser investigada.

Os postes de madeira tratada, removidos em razões de falhas e desgastes após o fim da vida útil em serviço, ainda possuem grandes quantidades de CCA. O descarte e reutilização desses resíduos, quando manejado de forma incorreta, pode apresentar um risco à saúde humana e ambiental. Assim, estudos futuros precisam ser conduzidos de modo a se aprofundar em métodos de remediação economicamente viáveis e para uso em larga escala. Além disso, maior aprofundamento deve ser dado na caracterização da serragem ou madeira remediada visando sua reutilização para manufatura de outros produtos.

6 REFERÊNCIAS

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION. AWWA. **E1-16**: Laboratory methods for evaluating the termite resistance of wood-based materials: choice and no-choice tests. AWWA Book of Standards, Birmingham, 2016. P. 379-384.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION – AWWA. **P5-14**: standard for waterborne preservative. AWWA Book of Standards. Birmingham, 2014. p. 112-117.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR-11941**: madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6236**: madeira para carretéis para fios, cordoalhas e cabos – Requisitos. Rio de Janeiro, 2017. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 6232**: penetração e retenção de preservativos em madeira tratada sob pressão. Rio de Janeiro, 2013. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 16202**: postes de eucalipto preservado para redes de distribuição elétrica – Requisitos. Rio de Janeiro, 2013. 57p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10005**: procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR-7190**: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997. 107p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos - classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRESERVADORES DE MADEIRA – ABPM. **Setor elétrico**: cruzeta roliça de madeira tratada já tem norma técnica. 2013. Disponível em: < <http://www.abpm.com.br/noticia/setor-eletrico-cruzeta-rolica-de-madeira-tratada-ja-tem-norma-tecnica>> Acesso em: 28 set. 2017.

AKGUL, A.; OHNO, K. M.; AKGUL, A. Mycoremediation of copper: exploring the metal tolerance of brown rot fungi. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 7155–7171, 2018.

ARANGO, R. A.; LEBOW, P. K.; GREEN III, F. Correlation between oxalic acid production and tolerance of *Tyromyces paulstris* strain TYP-6137 to N',N'-naphthaloylhydroxamine. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 46–51, 2009.

BRAZOLIN, S.; ROMAGNANO, L. F. T.; 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: UFSCAR, 2003. Cd-Rom.

BROCCO, V. F. **Extratos de resíduos industriais da madeira de teca para proteção da madeira a organismos xilófagos**. 2019, 90 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2019.

CALIL JUNIOR, C.; LAHR, F. A. R.; DIAS, A. A. **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira**. Rio de Janeiro: Manole, 2003. 152 p.

CAMESELLE, C. et al. Oxalic acid production by *Aspergillus niger*. **Bioprocess Engineering**, v. 19, n. 4, p. 247–252, 1998.

CHANG, F. C. et al. Factors affecting chelating extraction of Cr, Cu, and As from CCA-treated wood. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 42–46, 2013.

CHANG, Y.; CHOI, D.; KIKUCHI, S. Enhanced extraction of heavy metals in the two-step process with the mixed culture of *Lactobacillus bulgaricus* and *Streptococcus thermophilus*. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 477–480, 2012.

CHEN, S. A. Green and novel technology for recovering copper and wood from treated wood waste – Part 1. In: ANNUAL MEETING OF THE INTERNATIONAL RESEARCH GROUP ON WOOD PROTECTION. 46, 2015. Viña del Mar. **Proceedings...** Stockholm: IRG, 2015. (Doc. IRG/WP, 15-50309).

CHOI, Y. S.; AHN, B. J.; KIM, G. H. Extraction of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood by using wood vinegar. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 328–331, 2012.

CHRISTENSEN, I. V. et al. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in a 2 m³ pilot plant. **Science of the Total Environment**, v. 364, n. 1–3, p. 45–54, 2006.

CLAUSEN, C. Improving the two-step remediation process for CCA-treated wood : Part I . Evaluating oxalic acid extraction. **Waste Management**, v. 24, p. 401–405, 2004.

CLAUSEN, C. A. CCA removal from treated wood using a dual remediation process. **Waste Management & Research**, v. 18, p. 485–488, 2000a.

CLAUSEN, C. A. Isolating metal-tolerant bacteria capable of removing copper, chromium, and arsenic from treated wood. **Waste Management & Research**, v. 18, p. 264–268, 2000b.

CLAUSEN, C. A. et al. Correlation between oxalic acid production and copper tolerance in *Wolfiporia cocos*. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 46, p. 69–76, 2000.

CLAUSEN, C. A.; JENKINS, K. M. **Chronicles of *Fibroporia radiculosa* (= *Antrodia radiculosa*) TFFH 294**. Madison: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2011. 5 p. (General Technical Report FPL–GTR-204).

CLAUSEN, C. A.; LEBOW, S. T. Reuse and disposal. In: MORRELL, J.J., BROOKS, K.M., DAVIS, C. M. (Eds.). **Managing treated wood in aquatic environments**. Madison: Forest Products Society, 2011. p. 435–449.

CLAUSEN, C. A.; SMITH, R. L. Removal of CCA from treated wood by oxalic acid extraction, steam explosion, and bacterial fermentation. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 20, n. 3–4, p. 251–257, 1998.

COOPER, P. et al. The potential for re-use of preservative-treated utility poles removed from service. **Waste Management & Research**, v. 14, p. 263–279, 1996.

COOPER, P. A.; JEREMIC, D.; TAYLOR, J. L. Residual CCA levels in CCA-treated poles removed from service. **Forest Products Journal S**, v. 51, n. 10, p. 58–62, 2001.

COOPER, P.A. A review of issues and technical options for managing spent CCA treated wood. In: ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN WOOD PRESERVERS' ASSOCIATION. 99, 2003. Birmingham. **Proceedings...** Birmingham: AWPA, 2003. 17p.

CORDEIRO JÚNIOR, C. R.; SILVA, W. C. R.; SOARES, P. T. M. L. Uso da madeira na construção civil. **Projectus**, v. 2, n. 4, p. 79–93, 2017.

COUDERT, L. et al. Pilot-scale investigation of the robustness and efficiency of a copper-based treated wood wastes recycling process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 253, p. 277–285, 2013.

COUDERT, L. et al. Demonstration of the efficiency and robustness of an acid leaching process to remove metals from various CCA-treated wood samples. **Journal of Environmental Management**, v. 132, p. 197–206, 2014.

EUFLOSINO, A. E. R. **Análise química da madeira tratada com CCA - C, do carvão vegetal e do licor pirolenhoso**. 2015, 40 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2015.

FELTON, C. C.; DE GROOT, R. C. The recycling potential of preservative-treated wood. **Forest Products Journal**, v. 46, n. 7/8, p. 37–46, 1996.

FERRARINI, S. F. et al. Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor. **Quimica Nova**, v. 35, n. 9, p. 1767–1771, 2012.

FERRARINI, S. F. et al. Determination of As, Cr, and Cu concentrations in CCA-treated wood poles using acid decomposition in closed flasks, oven heating, and ICP-MS analysis. **Atomic Spectroscopy**, v. 36, n. 5, p. 187–195, 2015.

FREITAS, V. P. E. **Variações na retenção de CCA-A em estacas de pinus após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento**. 2002, 65 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

GAZAL, V. et al. Behavioral responses of the arboreal termite *Nasutitermes corniger* (Isoptera: Termitidae) to wood extracts. **Wood Science and Technology**, v. 48, n. 3, p. 581–590, 2014.

GEZER, E.D. et al. Removing Cu, Cr and As from CCA-treated yellow pine by oleic acid. **Building and Environment**, v. 41, n 3, p. 380-385, 2006.

HARMS, H.; SCHLOSSER, D.; WICK, L. Y. Untapped potential: exploiting fungi in bioremediation of hazardous chemicals. **Nature Reviews Microbiology**, v. 9, n. 3, p. 177–192, 2011.

HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. **Environmental Pollution**, v. 134, n. 2, p. 301–314, 2005.

HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E.; HERY, J. Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis. **Waste Management**, v. 18, n. 6–8, p. 571–578, 1998.

HIRATA, T.; INOUE, M.; FUKUI, Y. Pyrolysis and combustion toxicity of wood treated with CCA. **Wood Science and Technology**, v. 27, p. 35–47, 1993.

HSE, C. Y.; SHUPE, T. F.; YU, B. Rapid microwave-assisted acid extraction of southern pine waste wood to remove metals from chromated copper arsenate (CCA) treatment. **Holzforschung**, v. 67, n. 3, p. 285–290, 2013.

HUMAR, M. et al. Fungal bioremediation of copper, chromium and boron treated wood as studied by electron paramagnetic resonance. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 53, p. 25–32, 2004.

HUMAR, M.; THALER, N. Performance of copper treated utility poles and posts used in service for several years. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 116, p. 219–226, 2017.

JANIN, A. et al. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 136–145, 2009a.

JANIN, A. et al. Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 96, n. 4, p. 318–326, 2009b.

JANIN, A. et al. Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1880–1887, 2011.

JANIN, A. et al. Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA-treated wood remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 90–95, 2012.

JUSOH, I.; KAMDEM, D. P. Laboratory evaluation of natural decay resistance and efficacy of CCA-treated rubberwood (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.). **Holzforschung**, v. 55, n. 3, p.250–254, 2001.

KAKITANI, T. et al. A novel extractant for removal of hazardous metals from preservative-treated wood waste. **Journal of Environment Quality**, v. 35, n. 3, p. 912–917, 2006.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 61, n. 3, p. 221–227, 1997.

KARTAL, S. N. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. **Waste Management**, v. 23, n. 6, p. 537–546, 2003.

KARTAL, S. N. et al. Bioremediation of CCA-treated wood by brown-rot fungi *Fomitopsis palustris*, *Coniophora puteana* and *Laetiporus sulphureus*. **Journal of Wood Science**, v. 50, p. 182–188, 2004.

KARTAL, S. N. et al. Adsorption of copper, chromium, and arsenic from chromated copper arsenate (CCA) treated wood onto various adsorbents. **The Open Waste Management Journal**, v. 1, p. 11–17, 2008.

KARTAL, S. N. et al. Chemical remediation of wood treated with micronised , nano or soluble copper preservatives. **Holzforschung**, v. 68, n. 7, p. 831–837, 2014.

KARTAL, S. N. et al. Bioremediation and decay of wood treated with ACQ , micronized ACQ , nano-CuO and CCA wood preservatives. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 99, p. 95–101, 2015.

KARTAL, S. N.; CLAUSEN, C. A. Leachability and decay resistance of particleboard made from acid extracted and bioremediated CCA-treated wood. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 47, n. 3, p. 183–191, 2001.

KARTAL, S. N.; IMAMURA, Y. Chemical and biological remediation of CCA-treated waste wood. **Wood Research: Bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University**, v. 90, p. 111–115, 2003.

KARTAL, S. N.; KAKITANI, T.; IMAMURA, Y. Bioremediation of CCA-C treated wood by *Aspergillus niger* fermentation. **Holz Roh Werkst**, v. 62, p. 64–68, 2004.

KARTAL, S. N.; KATSUMATA, N.; IMAMURA, Y. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-treated wood by organic acids released by mold and staining fungi. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 9, p. 33–37, 2006.

KAZI, F. K. M.; COOPER, P. A. Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood. **Waste Management**, v. 26, n. 2, p. 182–188, 2006.

KIM, J. J. et al. Microfungi potentially disfiguring CCA-treated wood. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, n. 3, p. 197–201, 2007.

LEBOW, S. **Alternatives to chromated copper arsenate for residential construction**. Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2004. (Research Paper, FPL-RP-618).

LEBOW, S. T. Wood preservation. In: **Wood handbook: wood as an engineering material**. 100th edition. Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p. 1–28. (General Technical Report, FPL-GTR-190).

LEPAGE, E. S. et al. Preservativos e sistemas preservativos. In: LEPAGE, E. S. (Coord.). **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1986. v1., p. 279–330.

LIU, S.-H. et al. Bioremediation mechanisms of combined pollution of PAHs and heavy metals by bacteria and fungi: A mini review. **Bioresource Technology**, v. 224, p. 25–33, 2017.

LOPES, D. J. V. et al. Resistência biológica da madeira de eucalipto tratada com CCA-C a cupins subterrâneos em laboratório. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 115, p. 467–479, 2017.

LOPES, D. J. V.; PAES, J. B.; BOBADILHA, G. S. Resistance of *Eucalyptus* and *Corymbia* treated woods against three fungal species. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 4964–4972, 2018.

MCQUEEN, J.; STEVENS, J. Disposal of CCA-treated wood. **Forest Products Journal**, v. 48, n. 11/12, p. 86–90, 1998.

MEDEIROS NETO, P. N. **Resistência natural da madeira de sete espécies de *Eucalyptus* a agentes xilófagos**. 2017, 125f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2017.

MILESKI, G. J. et al. Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 54, n. 12, p. 2885–9, 1988.

MOLINA, J. C.; CALIL JUNIOR, C. Sistema construtivo em wood frame para casas de madeira. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 2, p. 143–156, 2010.

MOSKAL, T. M.; HAHN, D. W. On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy. **Applied spectroscopy**, v. 56, n.10, p.1337–1344, 2002.

NANSEU-NJIKI, C.-P. et al. Electrolytic arsenic removal for recycling of washing solutions in a remediation process of CCA-treated wood. **Science of The Total Environment**, v. 384, n. 1–3, p. 48–54, 2007.

OHNO, K. M. et al. Insights into the mechanism of copper-tolerance in *Fibroporia radiculosa*: The biosynthesis of oxalate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 105, p. 90–96, 2015.

OJUEDERIE, O. B.; BABALOLA, O. O. Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, p. 1–26, 2017.

OLIVEIRA, J. T.; TOMASELLO, M.; SILVA, J.C. Resistência natural da madeira de sete espécies de eucalipto ao apodrecimento. **Revista Árvore**, v. 29, n. 6, p. 993–998, 2005.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMEISTER, J. C.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação do teor de umidade e da densidade básica na madeira de sete espécies de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 115–127, 2005.

PAES, J. B. et al. Efeitos dos extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 399–405, 2013.

PAES, J. B.; MORAIS, V. M.; LIMA, C. R. . Resistência natural de nove madeiras do semi-árido brasileiro a cupins subterrâneos, em ensaio de preferência alimentar. **Brasil Florestal**, v. 20, n. 72, p. 59–69, 2001.

PAES, J. B.; RAMOS, I. E. C.; FARIAS SOBRINHO, D. W. Eficiência do CCB na resistência da madeira de algaroba (*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.) a cupins subterrâneos (*Nasutitermes corniger* Motsch.) em ensaio de preferência alimentar. **Ambiência**, v. 2, n. 1, p. 51–64, 2006.

PAES, J. B.; VITAL, B. R. Resistência natural da madeira de cinco espécies de eucalipto a cupins subterrâneos, em testes de laboratório. **Revista Árvore**, v. 24, n. 1, p. 97–104, 2000.

PAPASSIOPI, N.; TAMBOURIS, S.; KONTOPOULOS, A. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 109, n. 1–4, p. 1–15, 1999.

PEDRESCHI, R.; GOMES, F. C.; MENDES, L. M. Avaliação do desempenho da madeira na habitação utilizando abordagens de sistemas. **Cerne**, v. 11, n. 3, p. 283–293, 2005.

PREILIPPER, U. E. M. et al. Aproveitamento do resíduo madeireiro na produção de energia termoeletrica no município de Marcelândia-MT. **Desenvolvimento e Meio Ambiente**, v. 36, p. 411–428, 2016.

- RUDAKIYA, D. M. et al. Fungal bioremediation: a step towards cleaner environment. In: SATYANARAYANA, T.; DESHMUKH, S. K.; DESHPANDE, M. V. (Eds.). **Advancing frontiers in mycology & mycotechnology**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 229–249.
- SHIAU, R. J.; SMITH, R. L.; AVELLAR, B. Effects of steam explosion processing and organic acids on CCA removal from treated wood waste. **Wood Science and Technology**, v. 34, n. 5, p. 377–388, 2000.
- SIAU, J. F. **Transport processes in wood**. Berlim: Springer-verlag, 1984. 245 p.
- SIERRA-ALVAREZ, R. Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. **Waste Management**, v. 29, n. 6, p. 1885–1891, 2009.
- SILVA, J. C. **Madeira preservada – os impactos ambientais**. 2006. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=985&%3Bsubject>. Acesso em: 25 set. 2017.
- SILVA, M. R. et al. Permeability measurements of brazilian *Eucalyptus*. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 281–286, 2010.
- SOLO-GABRIELE, H.; TOWNSEND, T. **Generation , use , disposal , and management options for CCA-treated wood**. Gainesville: State University System of Florida, 1998.
- VELIZAROVA, E.; RIBEIRO, A. B.; OTTOSEN, L. M. A comparative study on Cu, Cr and As removal from CCA-treated wood waste by dialytic and electro-dialytic processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 94, n. 2, p. 147–160, 2002.
- VIDAL, J. M. et al. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257–271, 2015.
- VIVIAN, M. A. et al. Resistência biológica da madeira tratada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* a fungos apodrecedores em ensaios de laboratório. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 175–183, 2015.
- WANG, L. et al. Recycling contaminated wood into eco-friendly particleboard using green cement and carbon dioxide curing. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 861–870, 2016.
- XIE, Y.; SHA, Z.; YU, M. Remote sensing imagery in vegetation mapping: a review. **Journal of Plant Ecology**, v. 1, n. 1, p. 9–23, 2008.
- ZABEL, R. A. .; MORRELL, F. L. **Wood microbiology: decay and its prevention**. San Diego: Academic Press, 1992.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resumo das análises de variância para os ensaios biológicos analisados em função dos postes e posições testadas.

Tabela 1A – Resumo das análises de variância para resistência a fungos de podridão.

| Fonte de Variação | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| | | <i>P. placenta</i> | <i>W. cocos</i> | <i>T. versicolor</i> | <i>P. sanguineus</i> |
| Poste | 1 | 0,0189 ** | 0,0050 ns | 0,0133 ** | 0,0000 ns |
| Posição | 2 | 0,0074 ** | 0,0109 ns | 0,0069 ** | 0,0012 ns |
| Interação | 2 | 0,0020 ** | 0,0014 ns | 0,0006 ns | 0,0009 ns |
| Tratamentos | 5 | 0,0076 ** | 0,0059 ns | 0,0057 ** | 0,0008 ns |
| Resíduo | 24 | 0,0002 | 0,0044 | 0,0006 | 0,0005 |

** significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$); ns – não significativo ($p > 0,05$). Dados transformados em $\text{Arcsen}\sqrt{\text{PM}_{(%)}/100}$. PM – perda de massa.

Tabela 2A – Resumo das análises de variância para perda de massa e mortalidade em ensaio a térmitas.

| Ensaio | Fonte de Variação | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | | |
|-----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------|---------------------|
| | | | Perda de Massa | Desgaste | Mortalidade (tempo) |
| Alimentação forçada | Poste | 1 | 30,9860 ** | 0,0008 ns | 0,2061* |
| | Posição | 2 | 0,3233 ns | 0,0015 ns | 0,0223 ns |
| | Interação | 2 | 3,1992 * | 0,0002 ns | 0,0510 ns |
| | Tratamentos | 5 | 7,6062 ** | 0,0008 ns | 0,0706 ns |
| | Resíduo | 24 | 0,6046 | 0,0017 | 0,0405 |
| Preferência alimentar | Poste | 1 | 0,3022 ** | 0,7645 ** | ----- |
| | Posição | 2 | 0,2878 ** | 0,4104 ** | ----- |
| | Interação | 2 | 0,0636 ** | 0,1237 ** | ----- |
| | Tratamento | 5 | 0,2010 ** | 0,3665 ** | ----- |
| | Resíduo | 24 | 0,0081 | 0,0105 | ----- |

** significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$); * significativo a 5% de probabilidade ($p \leq 0,05$); ns – não significativo ($p > 0,05$). Dados transformados em $\text{Arcsen}\sqrt{\text{PM}_{(%)}/100}$ e $\sqrt{X/0,5}$ (X – Desgaste/Mortalidade)

APÊNDICE B – Resumo das análises de variância para os ensaios de remediação analisados em função dos fungos e ácidos testados.

Tabela 1B – Resumo das análises de variância para remediação fúngica da madeira tratada.

| Fonte de Variação | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | | |
|-------------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|
| | | As | Cr | Cu |
| Tratamentos | 13 | 0,1227 ** | 0,0713 ** | 0,1135 ** |
| Resíduo | 28 | 0,0078 | 0,0092 | 0,0028 |

** significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$). Dados transformados em $\text{Arcsen}\sqrt{X_{(%)}/100}$ (X – % de remoção de arsênio (As), cromo (Cr) e cobre (Cu)).

Tabela 2B – Resumo das análises de variância para remediação química da madeira tratada entre as soluções extratoras nos tempos de 24 e 48 horas.

| Fonte de Variação | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | | |
|-------------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|
| | | As | Cr | Cu |
| Tratamento | 4 | 0,2135 ** | 0,1351 ** | 0,3886 ** |
| Tempo | 1 | 0,0478 ** | 0,0168 ** | 0,3231 ** |
| Interação | 4 | 0,0051 * | 0,0088 ** | 0,0222 ** |
| Tratamentos | 9 | 0,1025 ** | 0,0658 ** | 0,2185 ** |
| Resíduo | 20 | 0,0016 | 0,0012 | 0,0002 |

** significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$). * significativo a 5% de probabilidade ($p \leq 0,05$). Dados transformados em $\text{Arcsen}\sqrt{X_{(%)}/100}$ (X – % de remoção de As, Cr e Cu).

Tabela 3B – Resumo das análises de variância para remediação química da madeira tratada entre as soluções extratoras e a combinação destas com EDTA pelo tempo de 48 horas.

| Fonte de Variação | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | | |
|-------------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|
| | | As | Cr | Cu |
| Tratamentos | 7 | 0,0962 ** | 0,0751 ** | 0,1819 ** |
| Resíduo | 16 | 0,0010 | 0,0012 | 0,0001 |

** significativo a 1% de probabilidade ($p \leq 0,01$). Dados transformados em $\text{Arcsen}\sqrt{X_{(%)}/100}$ (X – % de remoção de As, Cr e Cu).