



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS ARARANGUÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE

Débora de Medeiros Domingos

**Toxicidade das cinzas volantes geradas pela utilização de madeira tratada com
Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) como material combustível**

Araranguá

2020

Débora de Medeiros Domingos

**Toxicidade das cinzas volantes geradas pela utilização de madeira tratada com
Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) como material combustível**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Energia e Sustentabilidade da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Energia e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr.Claus Tröger Pich

Araranguá

2020

Ficha de identificação da obra

Domingos, Débora de Medeiros Domingos

Toxicidade das cinzas volantes geradas pela utilização de madeira tratada com Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) como material combustível / Débora de Medeiros Domingos Domingos ; orientador, Claus Tröger Pich. Tröger Pich., 2020. 70 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade, Araranguá, 2020.

Inclui referências.

1. Energia e Sustentabilidade. 2. CCA. . 3. Combustível.. 4. Madeira tratada. 5. Toxicologia. . I. Tröger Pich., Claus Tröger Pich.. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Energia e Sustentabilidade. III. Título.

Débora de Medeiros Domingos

Toxicidade das cinzas volantes geradas pela utilização de madeira tratada com Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) como material combustível

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Reginaldo Geremias,
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Dr. Elídio Angioletto
Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

Profa. Dra. Kátia Cilene Rodrigues Madruga
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em energia e sustentabilidade.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Claus Tröger Pich
Orientador

Araranguá, 2020

Este trabalho é dedicado aos meus amados pais, Alcione Quintino Domingos e Alzira de Medeiros Domingos e minha filha Helena Domingos Ramos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, pela paciência, esforço e confiança.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Claus Tröger Pich, pela paciência, confiança, acompanhamento durante todo o processo de aprendizado, pela ajuda, dedicação com o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Elídio Angioletto pelo apoio e disponibilização dos locais de trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica Barbara Queiroz Soarez, Guilherme Gomes Gabriel, Silvia Betta Canever pela dedicação e paciência.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.

RESUMO

Devido à utilidade da madeira e pensando na sua durabilidade, utilizam-se preservantes, substâncias tóxicas, com ação inibidora de agentes biodeterioradores como o arseniato de cobre cromatado (CCA). Madeira tratada com CCA aumenta gradualmente com o passar dos anos. Problemas sérios surgirão de grandes quantidades de resíduos de madeira tratada com CCA. Muitos estudos investigaram maneiras de descartar eficientemente a madeira tratada com CCA, utilizando-as como combustíveis de fornos e estufas, mas o grande problema é a quantidade de compostos químicos tóxicos que são liberados em sua utilização como combustível. Entretanto, em respeito ao meio ambiente e à saúde pública seu uso é polêmico, devido seu alto teor de toxicidade. O objetivo deste trabalho é determinar os efeitos toxicológicos das cinzas volantes das queimas de madeira tratada com CCA comparada com as cinzas volantes das queimas de madeira não tratada. Para as análises de toxicidade, amostras de madeira tratada e não tratada foram adquiridas do comércio local para realização de queima controlada. O material particulado foi precipitado em garrafas contendo como solvente meio ácido e água. As amostras de material precipitado em ácido foram utilizadas para realizar análises físico-químicas e as amostras coletadas em água para análises de toxicidade e gentoxicidade. As análises físico-químicas demonstraram a presença do arsênio em maior quantidade, de cromo em pouca quantidade, respectivamente em média de 0,46mg/mL e de 0,11mg/mL dos constituintes do arseniato de cobre cromatado (CCA), nas amostras dos efluentes de cinzas volantes da queima da madeira tratada, nas amostras dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada os valores encontrados foram abaixo do limite de quantificação. Entretanto nas análises de HPA ambas as amostras mostraram a presença quantitativa de compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos resultando na toxicidade de ambas as amostras dos efluentes das cinzas volantes. As análises de toxicidade revelaram alto teor de toxicidade agudo e subagudo nas plantas *Lactuca sativa* e *Allium cepa* L e nos microcústáceo *Artemia spp* referente as amostras das cinzas volantes da queima de madeira tratada, nos testes antimicrobianos a bactéria *Staphylococcus aureus* foi vulnerável aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada na concentração de 85%, no restante das concentrações e coma na bactéria *Escherichia coli* os resultados não demonstraram diferença significativa entre os efluentes das cinzas volantes. Nos ensaios genotóxicos, o teste de clivagem de DNA Plasmidial *in vitro* mostrou que ambas as amostras de cinzas volantes promovem a quebra de moléculas de DNA com diferença significativa entre as amostras de cinzas volantes. No teste de MTT o efeito citotóxico nas células NH3T3 foram significativos nas concentrações de 25 e 50% revelando uma maior citotoxicidade dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada em relação aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada. Ambas as amostras de efluentes de cinzas volantes causaram hemólise em eritrócitos humanos nas concentrações de 50, 75 e 90%. O efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA desempenha um papel importante nos efeitos toxicológicos, genotóxico e ecotóxico superiores aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada.

Palavras-chave: CCA. Combustível. Madeira tratada. Toxicologia. Ecotoxicologia.

ABSTRACT

Due to the usefulness of wood and thinking about its durability, preservatives, toxic substances are used, with an inhibitory action by biodeteriorating agents such as chromed copper arsenate (CCA). The amount of CCA-treated wood gradually increases over the years and serious problems arise from large amounts of wood residues. Some efforts were performed in finding ways to efficiently dispose of CCA-treated wood residues, using it as fuels in shafts and greenhouses, but the problem persists once the amount of toxic chemical elements that are released still being dangerous. However, with respect to the environment and public health, its use is controversial, due to its high toxicity. The objective of this work is to determine the toxicological effects of flying ashes obtained from CCA treated wood burning compared to untreated wood ones. For toxicity analyses, samples of treated and untreated wood were purchased from the local market and burned in controlled conditions. The particulate material was precipitated in bottles containing acid and water as solvent. Samples of acid-precipitated material were used to perform physical-chemical analyses and the samples collected in water were destined to toxicity analyses. The physical-chemical analyses showed the presence of arsenic in greater quantity, of chromium in small quantity, respectively on average of 0.46mg / mL and 0.11 mg / mL of the constituents of the chromed copper arsenate (CCA), in the samples of the effluents of fly ash from burning treated wood, in the samples of effluents from fly ash from burning untreated wood the values found were below the limit of quantification. However, in the HPA analyzes, both samples showed the quantitative presence of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds resulting in the toxicity of both samples of the fly ash effluents. The toxicity analyzes revealed a high level of acute and subacute toxicity in the plants *Lactuca sativa* and *Allium cepa* L and in the microcrustaceans *Artemia salina* referring to the fly ash samples of the treated wood burning, in the antimicrobial tests the *Staphylococcus aureus* bacteria was vulnerable to the treated wood burning effluent at a concentration of 85%. Concentrations lower than this did not show significant difference as well as all concentrations when *Escherichia coli* was tested. In the plasmid DNA cleavage test it was demonstrated that both fly ash samples promote breakdown of DNA molecules but with significant difference between fly ash samples. In the MTT test, the cytotoxic effect on NH3T3 cells was significant at concentrations of 25 and 50%, revealing a greater cytotoxicity of the fly ash effluents from treated wood burning in relation to the fly ash effluents from untreated wood burning. Both samples of fly ash effluents caused hemolysis in human erythrocytes at concentrations of 50, 75 and 90%. The effluent of fly ash from burning wood treated with CCA plays an important role in the toxicological, genotoxic and ecotoxic effects superior to the effluent from fly ash from burning untreated wood.

Keywords: CCA. Fuel. Treated wood. Toxicology. Ecotoxicology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aparato Experimental para queima controlada composto de A) câmara de combustão e B) Amostrador / coletor de material particulado (cinzas volantes).....	37
Figura 2 - Amostra de madeiras não tratadas e tratadas antes e após a combustão em ambiente controlado.....	37
Figura 3 - Amostrador / coletor de material particulado (cinzas volantes).....	38
Figura 4 - Queima controlada de uma amostra de madeira dentro da câmara de combustão.....	38
Figura 5 - Germinação de sementes da <i>Lactuca sativa</i>	41
Figura 6 - Germinação de sementes da <i>Lactuca sativa</i>	41
Figura 7 - Ensaio da toxicidade da <i>Allium Cepa</i>	42
Figura 8 - Esquema de Corte da Molécula de DNA Plasmidial.....	43
Figura 9 - Fotografia de um gel de agarose demonstrando a separação das formas do DNA plasmidial.....	43
Figura 10 - Aparência típica de um gel obtido a partir de análise de concentrações variadas de compostos e consequente corte de DNA plasmidial.....	43
Figura 11 - Resultados da viabilidade das bactéria <i>Escherichia coli</i> e <i>Staphylococcus aureus</i> (ambas 1×10^8 UFC/mL) de exposição aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada.....	49
Figura 12 - Letalidade de dos efluentes das cinzas volantes de madeira tratada e não tratada com CCA em <i>Artemia spp.</i>	50
Figura 13 - Crescimento hipocótilo e crescimento radicular de sementes de <i>Lactuca Sativa</i> seguidamente da exposição dos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratada e não tratada com CCA.....	51
Figura 14 - Toxicidade dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA observada em <i>Allium cepa</i> sob os parâmetros de crescimento de raiz (A) e massa média de raiz (B).....	52
Figura 15 - Porcentagens das formas de DNA intacto e clivado na análise de clivagem de DNA plasmidial com efluente de cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluente de cinzas volantes da queima de madeira não tratada.....	53
Figura 16 – Resultados do teste MTT- Citotoxicidade dos efluentes das cinzas	

volantes da queima de madeira tratada com CCA e de efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada nas células NIH3T3.....	54
Figura 17 - Avaliação de hemólise por citometria de fluxo dos eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas com CCA.....	55
Figura 18 - Avaliação de hemólise por citometria de fluxo dos eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA.....	56
Figura 19 - Controle negativo e positivo dos ensaios de hemólise por citometria por fluxo.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Teor total de metais e semimetais nas amostras de efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras tratadas com CCA e de efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas.....	46
Tabela 02 - Teor total em mg/L de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contidos em efluentes de madeiras tratadas com CCA e de efluentes de madeiras não tratadas com CCA.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCA- arseniato de cobre cromatado

CCB - borato de cobre cromatado,

ACQ - Amônia Cobre Quaternário

ACA - arseniato de cobre amoniacal

AWPA - *American Wood Protection Association*

As - arsênico

Cu- cobre

Cr - cromo

IARC - Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer

EPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA

POP - Poluentes Orgânico Persistentes

EPA - Environmental Protection Agency

IARC – International Agency for Researchon Cancer

NTP – National Toxicology Program

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos

Especiais

PNRS - Política Nacional de Resíduos Sólidos

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS.....	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 UTILIZAÇÃO DA MADEIRA.....	16
2.1.1 Madeira utilizada para fins energético	17
2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE MADEIRA.....	18
2.3 PRINCIPAIS TIPOS DE PRESERVATIVOS DE MADEIRA.....	20
2.3.1 Componentes Metálicos e Semimetálicos do CCA e seus Efeitos	22
2.4 UTILIZAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES.....	25
2.4.1 Os riscos dos preservantes da madeira	26
2.4.2 Reciclagem dos Resíduos de Madeiras Tratadas com CCA	31
2.5 NORMAS BRASILEIRAS.....	33
3 METODOLOGIA	36
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	36
3.2 QUEIMA DAS AMOSTRAS.....	36
3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	38
3.3.1 Preparação das Diluições dos Efluentes	39
3.4 TESTES FÍSICO-QUÍMICOS.....	39
3.4.1 Análises de metais	39
3.4.2 Análise de HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)	39
3.5 TESTES TOXICOLÓGICOS.....	40
3.5.1 Teste de atividade antibacteriana (Método de microdiluição em caldo)	40
3.5.2 Ensaio de toxicidade em <i>Artemia spp</i>	40
3.5.3 Ensaio subagudo de germinação de sementes da <i>Lactuca Sativa</i>	41
3.5.4 Ensaio das toxicidades subagudo em <i>Allium Cepa</i>	41
3.5.5 Teste de clivagem de DNA <i>Plasmidial in vitro</i>	42

3.5.6 Teste MTT	43
3.5.7 Teste de hemólise <i>in vitro</i>	44
3.5.7.1 Ensaio de hemólise <i>in vitro</i> por citometria de fluxo.....	44
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	46
4.1.1 Análises de Metais	46
4.1.2 Análises de HPA	47
4.2 TESTES TOXICOLÓGICOS	48
4.2.1 Teste de atividade antibacteriana	48
4.2.2 Ensaio de Toxicidade em <i>Artemia spp</i>	49
4.2.3 Ensaio Subagudo de Germinação de Sementes de <i>Lactuca Sativa</i>	50
4.2.4 Ensaio das Toxicidades Subagudo em <i>Allium Cepa</i>	51
4.2.5 Testes de Clivagem de DNA <i>Plasmidial in Vitro</i>	52
4.2.6 Teste MTT	53
4.2.7 Teste de Hemólise por Citometria de Fluxo (<i>in Vitro</i>)	54
5 CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

No panorama ambiental, a debilidade dos recursos naturais advindas da produção e distribuição de energia acarreta impactos que criam pressão sobre o meio ambiente (KEMMLER e SPRENG, 2007). A biomassa integra a queima da madeira, carvão vegetal, resíduos agrícolas, cana de açúcar, palha de cana, cavaco de madeira, licor negro, dentre outros. Fontes não renováveis poderão se esgotar a médio e longo prazo, a partir dessa expectativa, o consumo energético da biomassa tende a aumentar, por se uma energia renovável (MME, 2016).

O alto potencial florestal do Brasil faz com que se torne um país de grande evidência na geração de energia elétrica, suas grandes extensões territoriais proporciona uma alta demanda na produção de madeira, a qual hoje é utilizada de várias maneiras, como indústria de papel e celulose, construção civil e indústria moveleira, gerando uma grande quantidade de resíduo considerando os processos primários, secundários e terciários, acarretando um problema ambiental. No processo primário, constituído pela extração da madeira da floresta, sendo ela nativa ou de reflorestamento, convertendo-as em “toras”, esse processo reflete em cerca de 28% da massa total do plantio de Pinus que fica na floresta em resíduo, já nas florestas de Eucaliptos essa porcentagem fica em torno de 22% de resíduos. No processo secundário, as “toras” são transformadas em barras, placas, laminas, painéis, compensados, entre outros, gerando ainda uma maior quantidade de resíduos, uma tonelada de madeira bruta beneficiada gera uma média de 35 a 50% de resíduo. O processo terciário também gera perdas nas suas operações, pois é nesse processo que a madeira é finalizada tanto na construção civil, como nas montagens de móveis, gerando perdas nos corte e acabamentos (BBER,2007).

A madeira tratada tem como suas principais aplicações as seguintes utilidades: construção civil, ferroviário, rural e elétrico.

Para Tolmasqim (2011), fundamentos para sustentabilidade econômica de um país é a capacidade de proporcionar logística e energia para o desenvolvimento de sua produção, com segurança e em condições competitivas e ambientalmente sustentáveis.

No ambiente terrestre, os fungos, as bactérias e os insetos são os principais agentes biológicos que destroem a madeira. Para atenuar ou até mesmo impedir a biodeterioração, utilizam-se principalmente preservantes, que são substâncias químicas tóxicas aos agentes biodeterioradores. Os hidrossolúveis são os mais utilizados para esse fim e são compostos por uma associação de vários sais solúveis em água, em que as substâncias químicas presentes possuem ação inseticida e fungicida. Entre esses preservantes destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA) utilizado em diversos países gerando, conseqüentemente, um grande volume

de madeira tratada no mundo inteiro.

Do ponto de vista comercial, a associação de sais presentes no CCA é uma excelente alternativa para aumentar a durabilidade da madeira. Entretanto, no que diz respeito ao meio ambiente e à saúde pública, seu uso é polêmico, devido ao alto índice de toxicidade apresentada. Os componentes presentes nesse preservante, principalmente arsênio e cromo, são elementos com alta toxicidade e, em vários países, há restrições quanto à sua utilização. Essas restrições possuem como base a perda desses constituintes da madeira para o solo, ar e águas ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, demonstrando que estes resíduos mereçam uma maior atenção. A presença de madeira tratada com CCA em combustível de biomassa foi reconhecida com concentrações de arsênico, cobre e cromo nas cinzas (SOLO-GABRIELE *et al.*, 2002).

Para uma economia circular, uma prioridade fundamental deve ser reduzir a distância entre as direções pretendidas e a legislação (AUGUSTSSON *et al.*, 2017). Apesar disso, a vida útil prolongada da madeira resultará em altos volumes de entrada no fluxo de resíduos de madeira ao longo dos próximos 50 anos (MERCER; FROSTICK, 2014). Geralmente são dispostos em aterros ou instalações de queima, mas o risco de dispersão de arsênico, cromo e cobre no ambiente vem tornando-se um problema (JANIN *et al.*, 2012). Vários estudos mostraram que os metais são liberados de madeira tratada com CCA em uso em uma extensão que pode ter implicações para a saúde humana e as funções do ecossistema (AUGUSTSSON *et al.*, 2017).

Um dos desafios encontrados é a dificuldade de implementação da legislação e políticas destinadas a controlar vários fluxos de resíduos da sociedade. Estes resíduos de produtos provindos de madeira tratada com CCA e uma melhor recolha de resíduos perigosos de madeira, bem como melhores rotinas para identificá-los e separá-los de outros não perigosos.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é determinar os efeitos toxicológicos de cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA comparada com as cinzas volantes da queima de madeira não tratada. Nas seções a seguir, encontra-se o objetivo geral e os objetivos específicos dessa dissertação.

1.1.1 Objetivo Geral

Determinar comparativamente a composição e os efeitos toxicológicos das cinzas

volantes da queima de madeira tratada com CCA e das cinzas volantes da queima de madeira sem tratamento com CCA para efeitos de determinação de seu perigo potencial no uso como material combustível.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar a queima de amostras de madeira tratada e não tratada em ambiente controlado com o objetivo de capturar o material volante para futuras análises;
- b) Determinar a partição de arsénio, crómio e cobre entre as cinzas volantes e as cinzas de fundo através de análises de metais quantificando os mesmos nas referidas amostras;
- c) Analisar a toxicidade aguda usando como modelo animal o microcrustáceo *Artemia spp*;
- d) Analisar a toxicidade sub aguda nos modelos vegetais *Allium cepa* (cebola) e *Latuca sativa* (alface);
- e) Determinar a inibição de crescimento microbiológico frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphilococcus aureus*;
- f) Analisar a citotoxicidade através do teste de Hemólise em sangue humano;
- g) Analisar a genotoxicidade através do teste quebra de DNA plasmidial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 UTILIZAÇÃO DA MADEIRA

A madeira é empregada em diversas funções, por apresentar inúmeras vantagens e opções de utilização. Um dos seus principais usos encontra-se na construção civil, devido ao baixo consumo de energia durante o seu processamento quando comparado a outros materiais, tais como aço, cimento e alumínio. Porém, a grande desvantagem associada a este fato é a propensão à deterioração. Dessa forma, para atenuar ou até mesmo impedir, utilizam-se os preservantes, os quais os mais utilizados são os hidrossolúveis. Entre esses preservantes destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA), utilizado em diversos países gerando como consequência, um grande volume de madeira tratada no mundo inteiro (WASSON *et al.*, 2005).

Os conservantes de CCA foram introduzidos na década de 1940, e desde o final dos anos 70 as formulações do CCA dominaram o mercado da preservação da madeira. As soluções de CCA são aplicadas à madeira através de um processo de tratamento por pressão (WASSON *et al.*, 2005). Em uma escala mundial, a indústria de preservação da madeira trata aproximadamente 30 milhões de m³ de madeira por ano. O volume de dois terços disso foi tratado com CCA (BOSMANS *et al.*, 2011).

Na América Latina, o Brasil aparece como o maior consumidor de madeira tratada, com aproximadamente 700.000 m³/ano, a maior parte oriunda de florestas plantadas de eucalipto (93,5%) e pinus (6,5%). Deste total, a grande maioria é tratada com CCA, aplicada na produção de moirões (62%), postes (30%), dormentes (5%) e para a construção civil (3%).

Com as limitações impostas pela *States Environmental Protection Agency* (EPA), em 2003 para o uso residencial, Jambeck *et al.* (2007) contabilizaram para o ano de 2008 uma média de 9,7 milhões de m³ de madeira tratada com CCA desprezados nos EUA. A projeção para os anos 2000 e 2030 estaria em torno de 6 a 10 milhões de m³ por ano nos EUA de madeira tratada.

Em outros países, como o Brasil, os resíduos tóxicos ainda não despertaram atenção necessária e são tratados da mesma forma que os demais resíduos sólidos, conforme a norma brasileira. Segundo as legislações brasileiras, apenas os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira provenientes de plantas que recebem preservantes inorgânicos, contendo As ou Cr, são classificados como resíduos perigosos.

Apesar do uso intensivo de madeira tratada com CCA no Brasil, não existem estudos sobre a classificação dos resíduos gerados no final da vida útil dessas estruturas. Arsênico e

cromo são considerados carcinógenos humanos e Cu pode ser tóxico para os organismos vivos (HASAN *et al.*, 2010).

A presença de grandes quantidades de madeira tratada com CCA como combustível cria uma preocupação sob várias perspectivas Solo-Gabriele *et al.*, (2002), recentemente, a liberação de resíduos de madeira tratada com CCA também foi considerada um problema ambiental mundial, pois quantidades substanciais de CCA se encontram em ambientes aquáticos, resultando em aumento do conteúdo de metal pesado na água e no solo (KIM *et al.*, 2012).Humar *et al.*,(2004) estimaram que a quantidade de madeira tratada com CCA descartada atingirá aproximadamente 16 milhões de m³ em 2020.

A madeira é matéria-prima da construção civil há muitos anos. No século XIX, a madeira de eucalipto foi muito usada em construções de imóveis, transformando-se em tornando-se modelo da construção daquele século. (RAPOSO *et al.*, 2017).

A utilização da madeira em grande escala no Brasil e na Europa na esfera da construção civil tornou-se um importante no campo socioeconômico, com expressiva contribuição ao PIB (CAPANEMA *et al.*, 2013).

2.1.1 Madeira utilizada para fins energéticos

Segundo Brito (2007), nesta circunstância, para o emprego da madeira como recurso energético diminui o consumo energético do mercado externo, além de disponibilizar garantia quanto ao abastecimento da demanda necessária, conceituada como recurso energético renovável. No Brasil, 69% da madeira utilizada é para fins energéticos: produção de carvão vegetal, consumos residenciais, industrial e agropecuário (BRITO, 2007).

O setor de energia é o principal consumidor de madeira de florestas naturais. Em 2011, a produção de carvão vegetal foi de 4.951.207 toneladas, das quais 69,5% foram produzidas em florestas plantadas e 30,4% em florestas naturais. A maior atuação referente às madeiras originárias de florestas naturais está na fabricação de lenha para uso industrial, que utiliza 43,8% das florestas nativas comercialmente exploradas (COLODETTE *et al.*, 2014).

De acordo com Gioda (2019), a lenha constitui uma fonte de energia primária provida pela natureza na sua forma direta, e por muito tempo foi a exclusiva fonte de energia disponível para cozinhar, para aquecimento e proteção. Atualmente é utilizada em diversas áreas, tais como: uso na cocção de alimentos; em indústrias químicas, alimentícias, têxtil, papel e celulose, cerâmica, cimento e para o setor agropecuário, na secagem de grãos e aquecimento de animais. Segundo Fontes (2005), esta energia primária também é transformada em usinas termelétricas,

onde é convertida em fontes de energia secundária.

Desde os tempos coloniais, a lenha tem desempenhado um papel importante na matriz energética brasileira, quando era usada em caldeiras e fogões (GIODA, 2019). Projeta-se uma expansão no fornecimento de energia elétrica, entre os anos de 2017 e 2030, tendo a lenha e o carvão vegetal como fonte de energia, de 1% em 2017 para 6% até 2030 (MARTINEZ *et al.*, 2019).

Mesmo a madeira tendo fortes características de fonte energética renovável, sua aplicação na forma de lenha apresenta encargos ambientais e à saúde humana. No uso doméstico, a madeira não é submetida à uma combustão completa, originando produtos de combustão incompleta como: monóxido de carbono em grande quantidade, mas também compostos orgânicos como: benzeno, butadieno, formaldeído, hidrocarbonetos poliaromáticos e muitos outros compostos que representam riscos para saúde humana e são contaminantes atmosféricos (GIODA, 2019; SMITH, 2006). O perigo ainda é maior quando a madeira com tratamentos preservativos, tais como as tratadas com arseniato de cobre cromatado (CCA), são submetidas à combustão, pois há emissões atmosféricas de compostos tóxicos voláteis e cinzas (WASSON *et al.*, 2005).

Para a utilização energética, segundo Alakangas *et al.* (2015), ainda é incipiente a atividade que destina-se à classificação dos resíduos oriundos de madeira tratada para o alcance de combustíveis de alta qualidade e ambientalmente seguros (ALAKANGAS *et al.*, 2015).

Ainda assim são poucos os estudos sobre a classificação energética dos resíduos provindo da madeira tratada com CCA (FERRARINI *et al.*, 2012)

2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE MADEIRA

Na década de 1960, a produção de madeiras tratadas ganhou um maior destaque no Brasil, igualando-se à tendência do mercado internacional e sua produção de madeiras tratadas ganhou um maior destaque e, por consequência, no final desta década, em 1969, foi formada a Associação Brasileira dos Preservadores de Madeira (ABPM) em São Paulo. Nos anos seguintes o desenvolvimento na quantidade de usinas de tratamento de madeira no Brasil foi altamente relevante: em 1982, havia 13 usinas e entre 1995 e 1996, este valor subiu para 68 usinas registradas com uma estimativa de produção anual em torno de 865 mil m³ de madeira tratada (VIDAL *et al.*, 2015).

Segundo Calil Juniors (1997), a ideia equivocada de que a madeira tem vida útil curta, negligenciou-a como material de construção. Embora seja susceptível ao ataque de organismos

deterioradores sob condições específicas, quando preparada com tecnologia e tratamento preservativo eficiente, torna-se um material muito durável, tendo em vista que se pode obter proteção efetiva por períodos de até 50 anos ou mais.

No entanto, Wilkinson (1979), comenta que a preservação da madeira visa o uso adequado e racional da floresta, mas a aplicação de um preservativo só é economicamente viável se a vida útil da madeira for significativamente aumentada em relação àquela usada sem tratamento. O preservativo de madeira precisaria ter características únicas de eficiência e segurança e apresentar o menor risco possível para o aplicador, para a pessoa que manipula a madeira tratada e para quem a utiliza.

As suas características ideais seriam:

- Mínima toxicidade aos seres vivos;
- Proteção da madeira contra os organismos xilófagos;
- Retenção do produto na madeira ao longo dos anos e custo reduzido.

Ademais, não deveria ser inflamável e muito menos modificar as características da madeira e dos materiais em contato com ela. No presente, este preservativo ideal ainda não foi descoberto.

As substâncias com maior eficiência apresentam toxicidade e os produtos relativamente atóxicos são ineficazes como preservativos, Lepage (1986) comenta que um produto químico para ser utilizado como preservativo de madeira tem de satisfazer uma série de requisitos:

- a) Eficiência:** É o requisito básico de todo o preservativo. Apresentar-se tóxico a gama mais ampla possível de organismos xilófagos, permitindo a penetração profunda e uniforme na madeira. Esta característica está correlacionada com o método de tratamento empregado. A medida da eficiência é feita, preliminarmente, por meio de ensaios de laboratório e depois por ensaios de campo.
- b) Segurança:** Há necessidade de apresentar toxidez baixa em relação a seres humanos e animais domésticos, além de não aumentar as características de combustibilidade inerentes à madeira.
- c) Permanência ou resistência à lixiviação:** Depende das propriedades físicas e químicas do preservativo e a maneira pela qual se fixa na madeira: para ser resistente à lixiviação deve ser insolúvel em água ou formar complexos insolúveis por meio de reação química com os componentes da parede celular da madeira.

- d) Custo:** é sem dúvida o fator que viabiliza o uso de um produto que apresente todas as potencialidades anteriormente mencionadas e apresentar competitividade com outros materiais. Para dormentes ferroviários, a condutividade elétrica é um fator relevante devido ao sistema de sinalização. Segundo PFEIL (2011), os principais processos de preservação podem ser classificados e definidos como:
- e) Processo de impregnação superficial:** são processos de pinturas superficiais, ou por imersão das peças em preservantes. Este procedimento é econômico, sendo recomendável somente em peças não expostas as intemperes. Tanto na imersão como na pintura, a impregnação dificilmente será superior a 2 ou 3 mm, sendo suficiente para tratamento contra inseto e pequenas trincas e fendas.
- f) Processo de impregnação por pressão reduzida:** processo de impregnação por pressões naturais, conseguindo-se penetração em todo o alburno. Pode ser efetuado de três maneiras: processo de dois banhos, um quente e outro frio, é um processo bastante efetivo recomendado para topo de postes, mourões de cerca tanto na parte enterrada como na superior; Processo de substituição da seiva sendo possível somente em peças verdes e, portanto, um processo lento como a entrada do preservativo é realizado através da pressão atmosférica sobre o vácuo relativo, as peças de madeira são imersas no imunizante havendo a troca da seiva por capilaridade e osmose;
- g) Processo de impregnação por pressão elevada em que existem dois processos clássicos:** de células cheias, sendo as peças carregadas em autoclaves, os de células vazias, sendo as peças submetidas a uma pressão inicial.

2.3 PRINCIPAIS TIPOS DE PRESERVATIVOS DE MADEIRA

Os preservantes de madeira podem ser classificados em óleosolúveis e hidrossolúveis, sendo os mais habituais: o creosoto, o alcatrão, naftalenos, pentaclorofenol, borato de cobre cromatado (CCB), Amônia Cobre Quaternário (ACQ), arseniato de cobre amoniacal (ACA) e o arseniato de cobre cromatado (CCA) (MENDES; ALVES, 1988; MAGALHÃES; PEREIRA, 2003; GALVÃO *et al.*, 2004).

O creosoto é uma substância oleosa de cor escura obtida através da destilação de alcatrão de hulha que contém basicamente 90% de hidrocarbonetos, ácidos e bases de alcatrão. É solúvel em óleo, repelente à água, atua como anticorrosivo e possui um forte cheiro característico. É um dos mais eficientes preservativos de madeira, entretanto, deixa a madeira escurecida e

oleosa e não aceita pintura (LEPAGE, 1986, *apud* APPEL *et al.*, 2006).

Pentaclorofenol é um produto solúvel em vários tipos de óleos, obtido da reação entre o fenol e o cloro pela completa substituição dos átomos de hidrogênio pelo de cloro. Proporciona alta durabilidade e proteção à madeira e por ser insolúvel em água, não sofre lixiviação. Entretanto, a ANVISA (2007), proíbe o uso deste produto no Brasil, devido às suas características toxicológicas e à contaminação ambiental, em decorrência da emissão de dioxinas e outras substâncias tóxicas resultadas da queima da madeira tratada. Esse preservativo, também conhecido como “Pó da China”, é um dos produtos controlados no Tratado PIC Global (informação e consentimento prévio em caso de comércio ou transporte internacional). Altamente persistente no ambiente e comprovadamente carcinogênico para animais, pode afetar os sistemas cardiovascular, respiratório, gastrointestinal, neurológico, endócrino e reprodutivo, além de causar problemas dermatológicos (CDC, 2005 *apud* APPEL *et al.*, 2006).

O composto CCB tem como ingredientes ativos o óxido cuproso e o boro. Existem dúvidas em relação à sua resistência à lixiviação e sua eficiência, a longo prazo no combate aos insetos. Os compostos de boro, apesar de terem menor toxicidade, não se fixam adequadamente na madeira (LEPAGE, 1986).

O CCA é o preservativo responsável pelo maior volume de madeira tratada e tem sido utilizado amplamente no mundo inteiro, desde a sua descoberta em 1933 pelo cientista indiano Dr. SontiKamesan. Protege-a contra o apodrecimento por fungos, ataque por insetos ou brocas marinhas. É indicado para tratamento de madeira em uma grande variedade de usos, incluindo dormentes, postes, mourões, construções residenciais e comerciais, estacas e outros. A Norma NBR- 8456:1984 regula a sua fabricação no Brasil (AWPA, 1996 *apud* APPEL *et al.*, 2007). O CCA é classificado pela American Wood Protection Association - AWP (1991) em três tipos, de acordo com as diferentes formulações e as variações das porcentagens de cobre, cromo e arsênio. Segundo AWP (1991) eles são:

- **tipo A:** composto por 65,5% de cromo (CrO₅), 18,1% de cobre (CuO) e 16,4% de arsênio (As₂O₅);
- **tipo B:** composto por 35,3% de cromo (CrO₅), 19,6% de cobre (CuO) e 45,1% de arsênio (As₂O₅);
- **tipo C:** composto por 47,5% de cromo (CrO₅), 18,5% de cobre (CuO) e 34,0% de arsênio (As₂O₅).

No Brasil, o tipo de preservante de CCA mais utilizado é o tipo C (AWPA, 1996 apud APPEL et al 2006). O cromo provoca a precipitação de grande parte do cobre e do arsênico na madeira. Os preservativos com CCA são indicados somente para tratamento pelo processo de vácuo- pressão em autoclave (célula cheia) pelo fato de reagirem muito rapidamente com a madeira, e logo após a impregnação no seu interior, há a formação de um complexo polimérico, repelente à água, o que o torna insolúvel e resistente à lixiviação (WILKINSON, 1979).

É recomendado para as mais variadas situações, como excelente protetor e também por apresentar propriedades tanto fungicidas como inseticidas. Os papel do cobre e arsênico na formulação é o de inibir o desenvolvimento de fungos e insetos, respectivamente, enquanto o cromo desempenha o seu papel no processo de "fixação" (DAWSON et al., 1991). Contudo, no que diz respeito ao meio ambiente e à saúde pública, seu uso é polêmico, devido ao alto índice de toxicidade apresentada. Os componentes presentes neste preservante, principalmente arsênio e cromo, são elementos com alta toxicidade e, em vários países, há restrições quanto à sua utilização. Essas restrições possuem como base a perda dos componentes do CCA ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente. Além dos problemas ambientais e ocupacionais relacionados à produção e utilização da madeira tratada com CCA, um desafio ainda maior, atualmente, é a disposição final dos resíduos gerados após a vida útil, por serem considerados perigosos (FERRARINI *et al.*, 2012).

Existem diferentes interpretações no que diz respeito à classificação dos resíduos resultantes dos processos de tratamento da madeira. Em alguns países europeus, esses resíduos recebem a classificação de perigosos e, por este motivo, a sua disposição final segue legislação rigorosa (FERRARINI *et al.*, 2012).

Conforme Vidal *et al.*, (2015), são autorizados pelo IBAMA, além do uso do arseniato de cobre cromatado, o uso de borato de cobre cromatado (CCB), ciflutrina, cipermetrina, deltametrina, fipronil, IPBC, creosoto, tanino, tribromofenol, quinolinolato de cobre, cardendazin, prochloraz, boratos, flúor, compostos a base de cobre e azole. As indústrias de preservação de madeira são regulamentadas pela Portaria Interministerial n° 292, de 28 de abril de 1989; pela Instrução Normativa n° 05, de 20 de outubro de 1992 e pela Portaria n° 10 de 16 de fevereiro de 2005, objetivando assegurar que as usinas de preservação trabalhem com equipamentos e instalações apropriadas diante aos requisitos das normas trabalhistas, e execução dos parâmetros estaduais e municipais relacionados ao meio ambiente (MONTANA QUÍMICA, 2016).

2.3.1 Componentes Metálicos e Semimetálicos do CCA e seus Efeitos

Quando misturado resíduo de madeira tratada com resíduos de madeira não tratada e incinerado em equipamentos com sistemas de tratamento não adequados, os metais e semimetais das madeiras tratadas com CCA são emitidos para o ar acumulando resíduos, como escórias e cinzas volantes, o que limita a usabilidade desses resíduos. A madeira tratada com CCA é a única fonte relevante de arsênico encontrada em escórias e cinzas volantes de instalações de combustão (AUGUSTSSON *et al.*, 2017).

Os resíduos das madeiras tratadas são geralmente dispostos em aterros ou instalações de queima, mas o risco de dispersão de arsênico, cromo e cobre no ambiente torna-se este tipo de queima um sério problema. Enfatizando que a limpeza de gás para remoção de arsênico é o principal obstáculo para a gaseificação de madeiras tratadas com CCA (KRAMB *et al.*, 2016).

A respeito do cobre ser um importante micronutriente, ele é tóxico no seu estado iônico livre, em níveis mais elevados. Embora possa ser amplamente distribuído para os materiais orgânicos no ambiente aquático, é particularmente imobilizado pelo ácido húmico (solução ácida resultante da extração de componentes orgânicos do solo ou do subsolo por soluções aquosas percolantes) (APPEL *et al.*, 2006).

A matéria orgânica apresenta um alto grau de seletividade de adsorção para o cobre, entretanto, em concentrações baixas, o cobre será imobilizado pelo ácido húmico e somente à medida que os sítios de ligação forte vão sendo saturados, uma quantidade maior será solubilizada pelos ácidos fúlvicos, ou por compostos orgânicos mais simples, fato que não ocorre com a quantidade mobilizada do CCA (APPEL *et al.*, 2006). A exposição crônica pode causar sintomas vagos como irritação nasal, nos olhos e na orofaringe, dores epigástricas, tonturas, vômitos, diarreia. A ingestão acidental, ou intencional, de altas doses pode causar necrose tubular renal aguda, insuficiência hepática, sendo também relatado cirrose em crianças e alguns casos fatais (APPEL *et al.*, 2006).

O cromo é um metal "cinza-aço" com forma cristalina cúbica, inodoro, muito resistente à corrosão. Não ocorre de forma livre na natureza. Esse elemento ocorre em vários estados de oxidação que vão das formas mais estáveis a elementar (0), a trivalente (III) e a hexavalente (VI), em ordem crescente de toxicidade (ATSDR, 2000; *apud* APPEL *et al.*, 2007). O cromo é liberado para a atmosfera não só por processos industriais, mas também por combustão, como queima de florestas ou incineração de lixos domésticos e industriais. O produto destas emissões está principalmente na forma hexavalente que se mantém estável enquanto suspenso no ar. No

entanto, ao se depositar no solo, pode entrar em contato com matéria orgânica e reduzir-se a cromo trivalente (APPEL *et al.*, 2006).

O cromo também pode chegar aos recursos hídricos através dos efluentes líquidos, em decorrência dos processos industriais. A maior parte do cromo liberado na água se deposita nos sedimentos. Uma pequena porcentagem permanece na água nas formas solúvel e insolúvel, podendo ser transportada para o oceano. Como esses compostos não são voláteis, o seu transporte da água para o ar não ocorre, exceto por meio de neblinas de águas marinhas (APPEL *et al.*, 2006).

Os processos de transformação que o cromo sofre na atmosfera, na água e no solo dependem do pH, do potencial redox, das condições aeróbicas e anaeróbicas e da matéria orgânica formadora de complexos. Assim sendo, pode-se concluir que há predominância de cromo (III), forma que apresenta baixa solubilidade e reatividade resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. No entanto, sob condições oxidantes, o cromo (VI) pode estar presente, sendo uma forma relativamente solúvel, móvel e tóxica para organismos vivos (SILVA *et al.*, 2003).

Em vários lugares, surgem críticas e novos questionamentos sobre o critério de disposição dos resíduos contendo metais pesados no solo, sem apresentar uniformidade, variando de país a país. Apesar da suposta estabilidade termodinâmica do Cr (III), a presença de certos minerais de ocorrência natural, como os óxidos de manganês, poderiam promover a oxidação do Cr (III) para Cr (VI) nos solos. Este fato é de preocupação pública, visto que, o Cr (VI) é biodisponível em condições de pH alto e que, neste estado de valência, é altamente móvel, com a real possibilidade de contaminação (APPEL *et al.*, 2006).

O arsênico é um elemento químico que está normalmente presente no ambiente e em sistemas biológicos. É um semimetal incolor e inodoro que pode existir em quatro estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e o metal (0). As espécies solúveis, geralmente, ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5. A estabilidade e a predominância das espécies de arsênico em meio aquático dependem do pH (APPEL *et al.*, 2007). O arsênico raramente ocorre na forma livre, geralmente encontra-se ligado a enxofre, oxigênio, ferro e cloro. Compostos inorgânicos de arsênico são introduzidos na natureza principalmente por atividades humanas como mineração, indústria de vidros e química, preservação de madeiras e fundição de metais, sendo que a maior parte se encontra na forma trivalente. Esse elemento altamente tóxico pode ainda ser metilado por microrganismos no solo e nas águas doces e do mar, formando compostos orgânicos (APPEL *et al.*, 2006).

A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênico é a seguinte: arsina

>arsenito>arseniato> ácidos alquil-arsênicos > compostos de arsênio > arsênico elementar. O arsênico trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato). Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA), não se excluindo a toxicidade destes, conforme já referido anteriormente pelos trabalhos japoneses (APPEL *et al.*, 2006).

As primeiras manifestações de intoxicação no organismo são no trato gastrointestinal. Podem ocorrer danos na mucosa devido à irritação primária com úlceras, sangramentos, náuseas, vômitos, dor abdominal intensa e diarreia. Podem surgir efeitos cardiovasculares, com depleção de volume intravascular, devido à alteração da permeabilidade dos vasos e pela perda gastrointestinal de líquidos, além de choque hipovolêmico. Pode exercer ação direta no músculo cardíaco, originando quadros de miocardite; no sistema nervoso central, são relatados quadros de encefalopatia; no fígado, ocorrência de hepatite tóxica, no rim insuficiência renal (APPEL *et al.*, 2006).

Em relação à toxicidade da mistura CCA, existem poucos estudos e relatos estão disponíveis. Essas formulações estão classificadas como corrosivas (baseadas no seu pH menor que dois) e como sensibilizantes para a pele. A exposição ao CCA, embora seja uma combinação de cromo, cobre e arsênico, pode apresentar efeitos diversos, causados pelos componentes isoladamente, devido às mudanças na toxicidade e na toxicocinética (HSE, 2001 *apud* APPEL *et al.*, 2007).

Encontra-se pouca literatura sobre métodos de combustão de biomassas para a produção de energia que traz a estrutura das partículas geradas (TORVELA *et al.*, 2014).

2.4 UTILIZAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA NO BRASIL E EM OUTROS PAÍSES

Devido à toxicidade da maioria dos constituintes do CCA (As e Cr), em vários países há restrições quanto à sua utilização. Em consequência, muitos países como o Canadá, os EUA, o Reino Unido, a Austrália e a Noruega limitaram a utilização de CCA como conservante da madeira (MERCER; FROSTICK, 2014).

Essas restrições possuem como base a perda desses constituintes da madeira para o solo, ar e águas ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização, demonstrando que estes resíduos precisam de maior atenção pelas autoridades responsáveis, pois acarretam riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente.

Além dos problemas ambientais e ocupacionais relacionados à produção e utilização da madeira tratada com CCA, um desafio ainda maior, atualmente, é a disposição final dos resíduos gerados após sua utilização e sua vida útil, por serem considerados perigosos. Em todo o mundo, o arsênico (As) é um poluente inorgânico generalizado que causa problemas significativos devido ao seu alto nível de toxicidade. O arsênico e seus compostos são confirmados como poluentes ambientais associados à alta taxa de câncer após exposição crônica e reconhecidos como cancerígenos de maior potência para humanos, por muitas organizações de saúde e meio ambiente, incluindo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) e Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (DUAN *et al.*, 2017).

A comissão europeia banuiu a comercialização da madeira tratada com CCA, para a grande maioria dos usos residenciais, a partir de 30 de junho de 2004. Entretanto, nenhum dos países da comunidade europeia proibiu ou retirou a madeira tratada que ainda se encontra em uso. As madeiras tratadas que estiverem em uso devem ser rotuladas com selo, a partir de janeiro de 2003.

O seu emprego foi banido na Suíça, Indonésia e Vietnã. Restrições ao uso do CCA já existem em países como Alemanha, Bélgica, Luxemburgo, França, Portugal, Espanha, Itália, Grécia, Áustria, Reino Unido, Irlanda, Finlândia, Suécia, Dinamarca, Holanda, Japão. No Reino Unido, o uso é permitido com controles e pesquisas ambientais e ocupacionais são realizados. O Canadá está no mesmo processo de transição do uso que os Estados Unidos. Na Austrália e na Nova Zelândia, estão sendo revisados o registro e a rotulagem com selo de advertência dos produtos que contém arsênico. Um estudo de revisão foi disponibilizado para consulta pública em 2004 (*Public consultation on the use of arsenic in the preservation of wood*, 2004).

No Brasil, não há registro de restrição ou de proibição. No entanto, os resíduos originados no processo de preservação da madeira são classificados como perigosos por suas propriedades tóxicas. A presença de compostos com arsênico e cromo confere ao resíduo, características de periculosidade de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004, 2004) (APPEL *et al.*, 2006).

2.4.1 Os riscos dos preservantes da madeira

No momento em que a madeira tratada com CCA é exposta à combustão, ocorre a liberação de químicos tóxicos através das cinzas nas emissões atmosféricas, de tal maneira que as cinzas volantes e as cinzas residuais, produzidas enquanto ocorre a queima das madeiras tratadas com CCA, têm a possibilidade de conterem quantidades relevantes de arsênio. O

contato com alto nível de arsênio ou a exposição crônica podem ocasionar aparecimento de cânceres ou até levar à morte.

A produção de cinzas pela combustão de madeira tratada com CCA sintetiza uma grande quantidade do metal cromo, que na maioria das vezes é oxidado para Cr (VI), tornando-o mais tóxico e com maior mutabilidade (WASSON *et al.*, 2005; JAMBECK *et al.*, 2007).

Os preservantes da madeira, tanto superficiais como os mais profundos e industriais, podem trazer sérias consequências: afetam a qualidade do ar no interior dos edifícios, a saúde dos que trabalham com o material e o meio natural (solo ou água) em que estiverem em contato.

O uso da madeira tratada com preservantes químicos tem se mostrado uma preocupação ambiental pelos riscos que este material acarreta em todo seu ciclo de vida. Para Roaf, Fuentes e Thomas (2006), a única alternativa sustentável para o uso da madeira é não haver tratamento.

No Brasil, próximo a trópicos úmidos, é necessário buscar alternativas mais eficazes em consonância com um bom projeto. Deve-se considerar a legislação vigente (lei 4.797 de 1965) que determina a obrigatoriedade do tratamento da madeira para peças estruturais, tais como: vigas, pilares, dormentes, estacas de fundações, postes. As substâncias que merecem maior atenção quanto a sua toxidez são:

- Creosoto;
- Pentaclorofenol ;
- Organoclorados;
- CCA.

O contrassenso está no fato de que estas são justamente as substâncias que predominam na madeira tratada no Brasil, sendo que 80% do tratamento é feito com CCA e 5% ainda é feito com creosoto (SILVA, 2006). Segundo Oliveira (2005), todos os tratamentos para madeira com organoclorados são classificados hoje como Poluentes Orgânico Persistentes (POP).

São tóxicos para a natureza, pois são bioacumulativos e seu uso já vem sendo restringido em diversos países. Os organoclorados encontrados no tratamento da madeira são:

- lindane;
- pentaclorofenol;
- endosulfan;
- aldrin;
- dieldrin;
- endrin;
- clordane.

O pentaclorofenol é um dos produtos mais antigos utilizados para o tratamento da madeira. O EPA (2006) classificou o produto como um possível cancerígeno humano que oferece riscos tanto para a saúde humana como para o ambiente natural. Para o IBAMA (2006), o pentaclorofenol tem classe de risco toxicológico e ambiental I (alta). O creosoto é um poluente de grande prioridade já que 90% dele consistem em um número alto de hidrocarbonetos. O óleo creosoto é classificado pelo IBAMA (2006) como classe de Risco Ambiental e Toxicológica I, o que significa alto grau de toxicidade tanto para a natureza quanto para o ser humano. Segundo Dickey (2004), na Europa, a madeira tratada com creosoto não pode ser vendida diretamente para o consumidor. O creosoto foi classificado como provável cancerígeno humano pela americana EPA (*Environmental Protection Agency*) e como conhecido cancerígeno humano pelo IARC (*International Agency for Researchon Cancer*) e NTP (*National Toxicology Program*).

O CCA, ou Arseniato de Cobre Cromatado, é o tratamento mais difundido no mercado pela sua maior capacidade de impregnação e maior tempo de ação na madeira. Trata-se de um tratamento industrial, em que, numa autoclave, a seiva da madeira é substituída pelo produto químico. Ainda hoje, os riscos do CCA à saúde do ser humano e ao meio natural são questionáveis e há disparidade de opinião entre diversas organizações. Tanto nos Estados Unidos, como na União Europeia, o uso de madeira tratada com CCA está vetado em locais onde haja contato direto com crianças e adultos desde 2003, pois há o risco de se levar à boca alguma partícula das substâncias (DICKY, 2004).

A periculosidade do CCA está na presença do arsênio e o cromo hexavalente, que podem causar contaminação tanto dentro das indústrias; como no fim de seu ciclo de vida. Alguns estudos apontam também o perigo do desprendimento destas substâncias por lixiviação ou volatilização durante a vida útil da madeira nas edificações. É importante, inclusive mencionar os perigos da reutilização, reciclagem ou combustão da madeira tratada. As madeiras mais antigas do Brasil utilizavam em sua maioria o tratamento com pentaclorofenol e o creosoto, substâncias potencialmente tóxicas. A sua reutilização ou reciclagem deve ser cautelosa, pois a saúde das pessoas que manipulam as peças podem estar em risco. Os perigos da combustão são ainda maiores.

Por falta de informação, a madeira tratada pode destinar-se ao uso como combustível ou lenha. Segundo Sánchez (2008), nenhuma madeira tratada, independentemente do tipo de tratamento, deve ser queimada para preparação de alimentos. Não há grau de segurança para este tipo de prática, em contrapartida não há como saber hoje se uma madeira de demolição foi tratada ou não, ou qual o tipo de tratamento.

Os conservantes de CCA foram introduzidos na década de 1940, e desde o final dos anos 70 as formulações do CCA dominaram o mercado da preservação da madeira. As soluções de CCA são aplicadas à madeira através de um processo de tratamento por pressão (WASSON *et al.*, 2005). Em uma escala mundial, a indústria de preservação da madeira trata aproximadamente 30 milhões de m³ de madeira por ano. O volume de dois terços disso foi tratado com arseniato de cobre cromado (CCA) (BOSMANS *et al.*, 2011).

Devido à toxicidade da maioria dos constituintes do CCA (As e Cr), em vários países há restrições quanto à sua utilização. Em consequência, muitos países como o Canadá, os EUA, o Reino Unido, a Austrália e a Noruega limitaram a utilização de CCA como conservante da madeira (MERCER; FROSTICK, 2014).

Essas proibições possuem como base a perda desses constituintes da madeira para o solo, ar e águas ao longo do tempo por lixiviação ou volatilização demonstrando que estes resíduos mereçam uma maior atenção, acarretando riscos de contaminação ao ser humano e ao meio ambiente. Além dos problemas ambientais e ocupacionais relacionados à produção e utilização da madeira tratada com CCA, um desafio ainda maior atualmente é a disposição final dos resíduos gerados após sua utilização e sua vida útil, por serem considerados perigosos.

Em todo o mundo, o arsênico (As) é um poluente inorgânico generalizado que causador de problemas significativos devido ao seu alto nível de toxicidade. O arsênico e seus compostos são confirmados como poluentes ambientais associados à alta taxa de câncer após exposição crônica e reconhecidos como cancerígenos de maior potência por muitas organizações de saúde e meio ambiente, incluindo a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) e Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (DUAN *et al.*, 2017).

A combustão de madeira recuperada a partir de resíduos de construção e demolição como combustível torna-se prática comum. Quando a madeira tratada com arsenato de cobre cromado (CCA) está presente como mistura de combustível de madeira, concentrações de arsênico, cromo e cobre tornam-se elevadas contaminantes nas cinzas. Resíduos de madeira tratada para utilização como combustível em caldeiras industriais (WASSON *et al.*, 2005). A combustão de resíduos de madeira tratados com CCA emite fumaça altamente tóxica ao meio ambiente. Os incineradores de resíduos municipais e a maioria dos incineradores de resíduos industriais não são equipados para reter estes tipos de elementos tóxicos, especialmente nas concentrações envolvidas.

A mistura da madeira tratada com outros fluxos de resíduos causa a desestabilização das condições de combustão nos incineradores, resultando no aparecimento de substâncias altamente tóxicas e de difícil controle dos compostos químicos (BOSMANS *et al.*, 2011).

A madeira tratada com CCA é a única fonte relevante de arsênico encontrada em escórias e cinzas volantes de instalações de combustão (AUGUSTSSON *et al.*, 2017). Geralmente dispostos em aterros ou instalações de queima, o risco de dispersão de arsênico, cromo e cobre no meio ambiente se torna este tipo de queima um problema, enfatizando que a limpeza de gás para remoção de arsênico é o principal obstáculo para a gaseificação de madeiras tratadas com CCA (KRAMB *et al.*, 2016)

Na América Latina, o Brasil aparece como o maior consumidor de madeira tratada, com aproximadamente 700.000 m³/ano, a maior parte oriunda de florestas plantadas de eucalipto (93,5%) e pinus (6,5%). Deste total, a grande maioria é tratada com CCA, aplicada na produção de moirões (62%), postes (30%), dormentes (5%) e para a construção civil (3%).

Apesar do uso intensivo de madeira tratada com CCA no Brasil, não existem estudos sobre a classificação dos resíduos gerados no final da vida útil dessas estruturas. Também não foram relatadas as possíveis implicações da reutilização de madeiras tratadas com CCA, tratamento e disposição final. Preocupações sobre a segurança e o impacto ambiental da madeira e seus conservantes aumentaram nos últimos anos. Arsênico e cromo são considerados carcinógenos humanos e Cu pode ser tóxico para os organismos vivos (HASAN *et al.*, 2010).

A presença de grandes quantidades de madeira tratada com CCA como combustível cria preocupação de várias perspectivas (SOLO-GABRIELE *et al.*, 2002), recentemente, resíduos de madeira tratados com CCA também foram considerados um problema ambiental mundial porque quantidades substanciais de CCA se encontram em ambientes aquáticos, resultando em aumento do conteúdo de metal pesado na água e no solo (KIM *et al.*, 2012). Além disso, (HUMAR *et al.*, 2004) estimou que a quantidade de madeira tratada com CCA descartada atingirá aproximadamente 16 milhões de m³ em 2020. Indagações referentes ao grau de concentração de arsênico e cromo ao contato humano e em ambientes trabalhistas e ambientais, foram iniciadas.

Conforme Ohgami *et al.*, (2015), no Japão, foi interrompida a produção de madeira tratada com CCA nos últimos vinte anos, em consequência da confirmação de sua capacidade tóxica. Da mesma forma, demais países, tais como Suécia, Alemanha e Austrália da mesma forma determinaram limitações para a utilização do CCA como técnica de preservação da madeira, especialmente pela existência do arsênio e do nível de lixiviação e resíduo da madeira tratada (VIDAL *et al.*, 2015).

Conforme Matos *et al.*, (2009), há limitação de estudos executados a respeito dos efeitos do tratamento de madeira com CCA à saúde humana. De acordo com estes autores, não existem estudos de toxicidade abrangendo a aplicação de CCA em modelos animais. A partir dos

estudos realizados, pode-se concluir que CCA é corrosivo à pele, olhos e trato digestivo. Além disto, a exposição de pessoas ao CCA líquido ou às cinzas contaminadas com elevados níveis de cromo (IV), arsênico e cobre, potencializou o desenvolvimento relevante à saúde tal como: hemorragias nasais e no sistema digestivo, urina escura, seqüela sobre o sistema nervoso, como formigamento e dormência nas mãos e pés, confusão mental, além de erupções cutâneas e descamação da pele. A fim de explicar a potencial ameaça da madeira tratada com CCA como produto de construção, os autores analisaram a nefrotoxicidade do CCA e seus integrantes usando como modelo animal os camundongos (MATOS *et al.*, 2009).

Os testes *in vitro*. são uma opção que proporciona analisar a potencialidade dos efeitos toxicológicos do tratamento de madeira utilizando o preservativo CCA. Ohgami *et al.*, (2015), analisaram resíduos de madeira recolhidos no Japão após o tsunami de 2011, examinando as consequências da co-exposição a Cr, Cu e As em atividades celulares, nas linhagens BEAS-2B e A549. Este estudo constatou o risco para a saúde da co-exposição aos elementos Cr, Cu e As, embora as concentrações usadas *in vitro* não fossem fundamentadas nas reais concentrações do ar pela incineração de resíduos na região do estudo. Chegando à conclusão que somente 2,1% dos resíduos eram provenientes de madeiras tratadas com CCA, entretanto, as mesmas já colaboraram para a ampliação das concentrações de Cr em 110 vezes, Cu 35 vezes e As em 300 vezes, em relação as madeiras não tratadas, que configuram 95,3% do total dos resíduos analisados (OHGAMI *et al.*, 2015).

2.4.2 Reciclagem dos Resíduos de Madeiras Tratadas com CCA

Após a publicação da Política Nacional de Resíduos Sólidos no ano de 2010 o setor de reciclagem brasileiro encontrou um desafio com a complexidade no manejo de resíduos. No recente panorama constituído pelos inúmeros municípios que demonstram impasses em executar as diretrizes desta nova política nacional representando perfeitamente o descompasso que o setor de reciclagem contém (MAIELLO; BRITO; VALLE, 2018). A carência de recursos, o baixo engajamento por parte das prefeituras com a gestão de resíduos, as falhas presentes no progresso da reciclagem, na coleta seletiva, na inclusão dos catadores e no beneficiamento energético, são as principais justificativas para essa procrastinação (MAIELLO; BRITO; VALLE, 2018).

Conforme Edo *et al.* (2016) a madeira residual é constantemente associada a contaminantes e um dos seus prováveis destinos para a madeira residual identificada nos resíduos sólidos é a queima para produção de energia, motivada pelo progresso determinado

pelos procedimentos industriais que utilizam a biomassa como fonte de energia. Conforme Edo et al. (2016), os resíduos madeireiros sempre são encontrados em variedade de materiais, entre madeiras tratadas e não tratadas.

A combustão da madeira recuperada a partir de resíduos de construção e demolição como combustível torna-se prática comum. Quando a madeira tratada com arsenato de cobre cromado (CCA) está presente como mistura de combustível de madeira, concentrações de arsênico, cromo e cobre tornam-se elevados cotaminantes nas cinzas. Resíduos de madeira tratada são utilizados como combustível em caldeiras industriais (WASSON *et al.*, 2005). A combustão de resíduos de madeira tratados com CCA emite fumaça altamente tóxica ao meio ambiente. Os incineradores de resíduos municipais e a maioria dos incineradores de resíduos industriais não são equipados para reter estes tipos de elementos tóxicos, especialmente nas concentrações envolvidas.

A mistura da madeira tratada com outros fluxos de resíduos causam a desestabilização das condições de combustão nos incineradores, resultando no aparecimento de substâncias altamente tóxicas e de difícil controle dos compostos químicos (BOSMANS *et al.*, 2011).

O Brasil se destaca na produção de resíduos de madeira após o consumo, IBÁ, (2017) analisou que nos últimos anos, 86% da produção de painéis reconstituídos, 74% da produção de madeira serrada e 65% dos painéis compensados foram utilizados pelo mercado interno. Com esses dados o país lidera em produtividade de madeira no mundo (IBÁ, 2017).

De acordo com as informações do ano de 2016 do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE, dentre uma totalidade de 78,3 milhões de toneladas de resíduos, 7 milhões de toneladas de resíduos não destinaram-se à coleta, e, conseqüentemente, tiveram uma finalidade imprópria. Do total recolhido, somente 58,4% dos resíduos sólidos urbanos foram remetidos para aterros sanitários, isso caracteriza 41,7 milhões de toneladas. O destino impróprio foi realidade para 3331 municípios, totalizando 41,6% dos resíduos, ou seja, em média 29,7 milhões de toneladas, que foram para lixões, aterros que por sua vez não asseguram a totalidade dos sistemas e medidas que reduzam os possíveis impactos ambientais (ABRELPE, 2016).

Segundo Ferrarini (2012), para a extração do CCA da madeira utilizando a técnica de reciclagem é favorável sendo possível extrair 97% de Cu, 85% de Cr e 98% de As. Mas por outro lado produz esta técnica produz um efluente com propriedade de alta toxicidade, ocasionando a troca do problema, e não o resolvendo, sendo assim necessita-se de estudos para executar o seu correto tratamento (FERRARINI, 2012).

Para Hery (2008) a tecnologia apropriada para transformar resíduo de madeira tratada em resíduo de madeira em pó é a técnica Chartherm, que é um processo térmico utilizado semi-industrialmente, e funcionou por apenas dois anos na França, pois houve dificuldade em obter licenças ambientais no continente europeu onde as normas são excessivamente rígidas. Tendo em vista que essa técnica para cada 1000Kg de resíduos de madeira tratada, originam 50Kg de resíduos contendo todos os minerais e metais que existem no tratamento preservante (HERY, 2008).

No Brasil existe uma empresa que transforma qualquer tipo de resíduo de madeira sendo tratado ou não em cavacos, mas esta empresa não disponibiliza informações sobre o procedimento, se existe separação das madeiras por tipo de preservante ou é realizado o controle de emissões durante o processo da queima dos cavacos gerados e qual a destinação para as cinzas resultantes (MADE VILA, 2014).

Segundo Bertolini (2011), o método de reciclagem da madeira tratada na produção de chapas apresenta estudos em que as chapas não atingiram as propriedades solicitadas para o material, tornando este método até o momento inoportuno, visto que o método de reciclagem da madeira tratada para a produção de chapas de cimento-madeira vem se mostrando favorável em relação às características do produto final, no entanto não foi possível determinar os impactos ambientais oriundo do processo de produção do mesmo (BERTOLINI, 2011; TEIXEIRA, 2001).

Conforme os estudos de Kakitani *et al.*, (2004), uma possibilidade de reciclagem dos resíduos de madeira tratada com CCA é a aplicação em processos termoquímicos, tais como pirólise ou gaseificação. No método da pirólise acontece um processo físico-químico no qual dá-se a degradação térmica da matéria-prima, na ausência parcial ou total de oxigênio (BRIDGWATER, 2007). Neste método o processo de descontaminação da madeira tratada com CCA origina produtos no processo de pirólise: char; bio-óleo; gás combustível que apresenta características comercialmente interessantes. O char tem como principal característica ser adsorventes, reduzindo a existência dos metais na fase gasosa. O bio-óleo pode ser usado para produção de combustível de fontes não renováveis, o gás combustível pode ser usado como fonte de calor para as reações endotérmicas envolvidas no processo da pirólise. Durante o processo de pirólise, indica-se o uso de reagentes de baixo custo a base de óxido de cálcio a finalidade de aumentar o acúmulo dos metais no char e melhorar o poder calorífico do gás combustível. Não obstante, as informações na literatura sobre o comportamento destes reagentes no método de pirólise em madeira tratada é insuficiente (WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2014).

2.5 NORMAS BRASILEIRAS

A norma brasileira (NBR 10004:2004) determina o uso do CCA como Classe 1 (perigosos) no que se refere à lixiviação (liberação do elemento), mas não especifica a classificação quanto à volatilização (passagem do estado sólido ou líquido para o gasoso). O que deveria ser considerado, uma vez que em condições de incêndio há grande liberação de cinzas volantes, principalmente com o uso em ambientes de grande concentração de pessoas.

As leis internacionais e a atual legislação referentes à preservação de madeiras estão em total equilíbrio. Para as empresas que fornecem os produtos destinados à preservação as madeiras e para as usinas de tratamento de madeiras existe uma portaria Interministerial específica. O IBAMA- Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e de Recursos Naturais Renováveis é o responsável por toda a regulamentação e fiscalização para o cumprimento das portarias em que se enquadram essas empresas do ramo de preservantes de madeiras.

Para os produtos químicos de preservação das madeiras como: produção comercialização, importação, utilização e destinação das embalagens, possui Instrução Normativa Conjunta, criada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária- ANVISA e o IBAMA no ano de 2002.

Para a esfera de preservação da madeira existe a Lei Federal nº 4797, de 20/10/1965 - que determina que toda a madeira utilizada em serviços públicos nas áreas de transporte e energia deve ser tratada tendo os Decretos Lei nº 58.016, de 18/03/1966, e o nº 61.248, de 30/09/1967 - que regimentam o dispositivo na Lei Federal nº 4797 de 20 de outubro de 1965. (BRASIL, Lei nº 4797/1965).

As normas e especificações técnicas brasileiras sobre produtos de madeira preservada são atribuídas somente a postes, cruzetas e moirões, com somente 11 normas. Em contrapartida os Estados Unidos possuem cerca de 130 normas, no Japão a quantia de normas fica em torno de 85, na Inglaterra são 70 normas, e a Alemanha possui em média 42 especificações (LEPAGE, 1986).

A resolução do CONAMA 307 (2002), não distingue resíduo de madeira comum de resíduo de madeira tratada. Há a necessidade de reclassificar esse resíduo, devido à alta toxicidade que representa ao meio ambiente. Conforme a mesma resolução, seria classificado como um resíduo Classe D: resíduo perigoso oriundo do processo de construção.

Em 2010, a Lei nº 12.305 foi sancionada e a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi fundada, regulamentada pelo decreto 7.404/10. A PNRS inclui os resíduos sólidos,

recicláveis ou não, sendo eles: domésticos, industriais, eletroeletrônicos, dentre outros, incentivando o descarte correto de forma compartilhada.

Ainda que existam leis que asseguram formas seguras de descarte com a destinação de resíduos perigosos em aterros industriais como a Resolução nº 307, de 5 de julho de 2002, a separação e identificação desses materiais é complicada pelo gigantesco volume produzido, fazendo com que esses resíduos de madeira tratada sejam processados pelo setor de reciclagem como resíduos não perigosos (MAROTTI; PEREIRA; PUGLIESI, 2017).

3 METODOLOGIA

As amostras de madeiras tipo pinus tratadas com CCA e não tratadas em madeiras da região da AMESC foram obtidas comercialmente para realização de queimas controladas e obtenção do material analisado (cinzas volantes).

Os experimentos de queima foram realizados em uma câmara de combustão acoplado a um amostrador de pequeno volume modelo TRIGAS 2 (Nº TGP – 0105) da marca ENERGÉTICA. Este sistema permite a captação de particulados gerados nas queimas das amostras através de vácuo (conforme a Figura 1), as cinzas volantes foram borbulhadas em frascos de coleta contendo solventes ácidos (ácido nítrico 5%) para a realização das análises físico-química e em água para avaliar a toxicidade do efluente nos diversos modelos biológicos.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

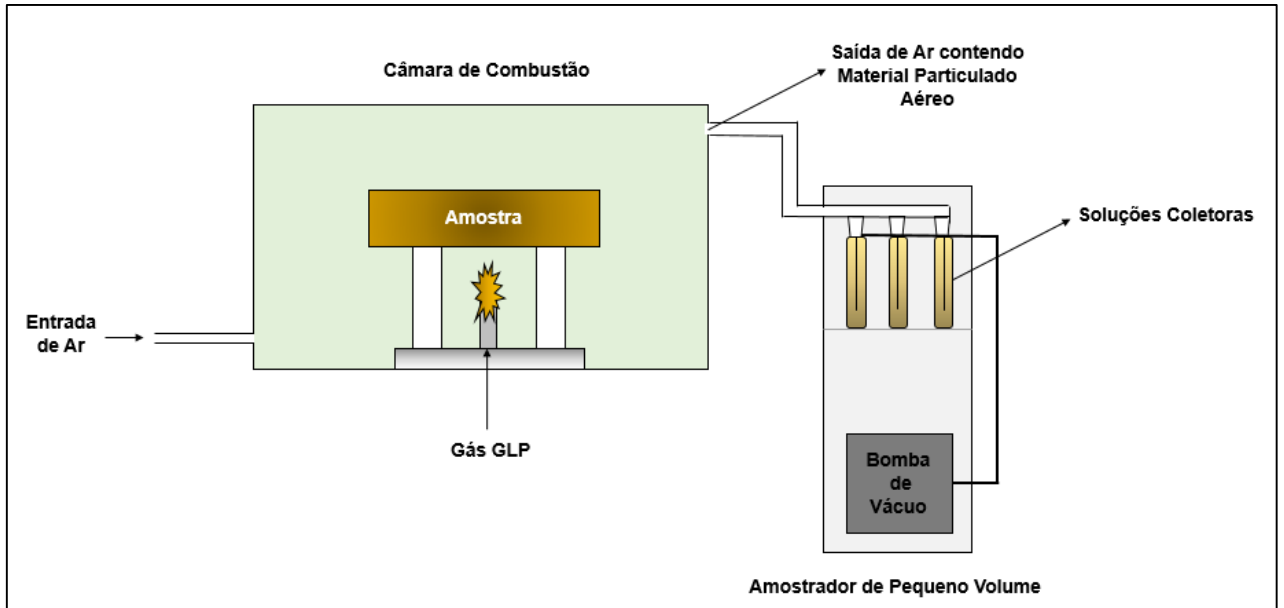
Foram feitos três grupos de amostras de madeiras não tratadas e três grupos de madeiras tratadas com CCA, cada grupo deste possuía seis pedaços de madeira tipo pinus medindo cada um deles quinze centímetros de comprimento por cinco centímetros de diâmetro. Com o propósito de uma queima mais eficiente (SOLO-GABRIELE *et al.*, 2002).

As massas em gramas das amostras foram pesadas antes e após cada queima.

3.2 QUEIMA DAS AMOSTRAS

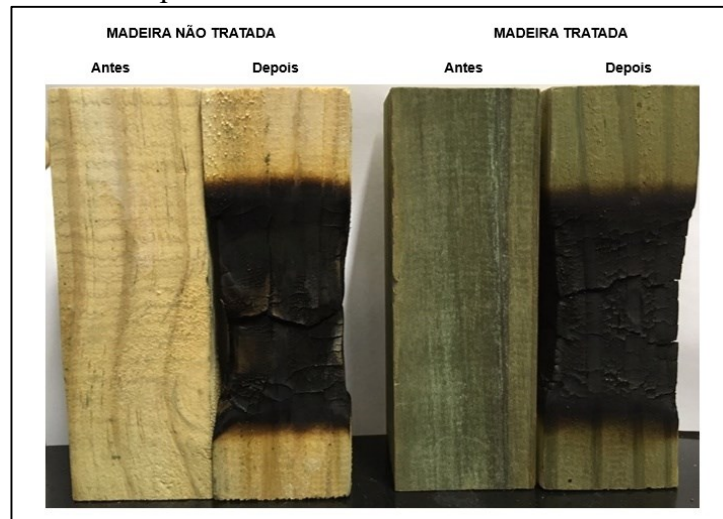
De acordo Solo-Gabriele *et al.*, (2002) e Wasson *et al.*, (2005), as queimas de cada amostra foram adaptas e realizadas individualmente pôr em média de dez minutos de cada lado da amostra, e mais cinco minutos para cada lado com o fogo desligado para que toda fumaça fosse absorvida pelo amostrador, ao todo cada amostra teve duração média de uma hora. Os ensaios foram realizados em dias diferentes. Para definir tempo de queima e quantidade de oxigênio instalado satisfatório já que as queimas foram realizadas em câmara de combustão fechada, realizou-se alguns testes pilotos.

Figura 1 - Aparato Experimental para queima controlada composto de A) câmara de combustão e B) Amostrador / coletor de material particulado (cinzas volantes).



Fonte: Autores, 2018.

Figura 2 - Amostra de madeiras não tratadas e tratadas antes e após a combustão em ambiente controlado.



Fonte: Autores, 2018.

Figura 3 - Amostrador / coletor de material particulado (cinzas volantes).



Fonte: Autores, 2018.

Figura 4 - Queima controlada de uma amostra de madeira dentro da câmara de combustão.



Fonte: Autores, 2018.

3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções produzidas para a utilização no amostrador, são soluções de ácido nítrico 5% (HNO_3), e de água mineral (H_2O) obtida comercialmente conforme Solo-Gabriele et al (2002) que realizaram um estudo com dez diferentes soluções extratoras ácidas para extração de CCA. Os autores constataram que a solução de ácido nítrico 5% teve o maior impacto na extração dos metais Cr, As e Cu, mesmo comparado com a solução de ácido acético que é proposto pela NBR 10005:2004, na qual não se tornou tão eficiente quanto a solução de ácido nítrico 5%. O equipamento possuía capacidade para três frascos de 100ml, dois foram preenchidos com água para realizar as análises de toxicidade e um com solução ácida para a realização das análises físico-química.

3.3.1 Preparação das Diluições dos Efluentes

Os efluentes oriundos da queima das amostras de madeiras tratada com CCA e das madeiras não tratada com CCA, passaram por um processo de diluição com água mineral obtida comercialmente, foram produzidas diluições nas concentrações de 25,50, 75%, para utilização nos ensaios de toxicidades.

3.4 TESTES FÍSICO-QUÍMICOS

Os testes foram realizados com os efluentes em solução de ácido nítrico 5% obtido na queima das madeiras tratadas com CCA e madeiras não tratadas.

3.4.1 Análises de metais

A análise dos metais e semimetais do tratamento preservativo CCA, cromo, cobre e arsênio, foi realizada conforme Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, método 3120 B – Análise de Metais por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012). O equipamento Agilent 720 ICP-OES (Santa Clara, CA USA) foi utilizado para as determinações das amostras das soluções em ácido nítrico 5% de ambos os ensaios de madeira tratada e não tratada com CCA.

3.4.2 Análise de HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)

A estimativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foi realizada conforme Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) Método 8270D – Método de análise por cromatografia gasosa/ espectrometria de massa (GC/MS), usando preparação das amostras apropriadas. As amostras dos efluentes ácidos de madeira tratada com CCA e não tratadas foram introduzidas por injeção no cromatógrafo gasoso (GC) por uma coluna de capilar de sílica fundida de diâmetro estreito. O GC é programado para separar os analitos e ai então ser detectados no espectrômetro de massa (MS) conectado ao GC. A identificação dos analitos alvos são realizadas por comparação de seus

espectros de massa com os espectros de impacto de elétrons padrão. A quantificação é realizada comparando a resposta de um íon principal em relação a um padrão interno usando um acurva de calibração de cinco pontos.

3.5 TESTES TOXICOLÓGICOS

3.5.1 Teste de atividade antibacteriana (Método de microdiluição em caldo)

O método de microdiluição em caldo segue recomendações do CLSI (2018) com modificações. Os efluentes oriundos das cinzas volantes das madeiras tratadas com CCA e das não tratadas foram adicionados aos tubos tipo eppendorf a diferentes concentrações: 0%, 25%, 45%, 65% e 85%; sendo diluídos em água estéril quando necessário. O meio de cultura caldo BHI 10 vezes concentrado foi adicionado 100 μ aos tubos. A suspensão bacteriana foi preparada na concentração de 10⁸ UFC/mL e diluída em (1:10, v/v) na sequência, 50 μ L desta suspensão foi adicionada. O tempo de incubação dos tubos foi de 24 horas a uma temperatura de 37°C sem agitação. Com término da incubação foi medida a densidade óptica em 664nm por espectrofotometria, com o objetivo de analisar o crescimento microbiano. Foram utilizados as bactérias *Staphylococcus aureus* como Gram-positiva e *Escherichia coli* como Gram-negativa, para realização destes ensaios.

3.5.2 Ensaio de toxicidade em *Artemia* spp.

Seguindo as orientações de Netto *et al.*, (2013) foram realizados os ensaios de toxicidade com *Artemia* spp. Foi preparada uma solução salina com sal marinho com concentração de 2% para utilizar como meio de eclosão para os cistos de *Artemia* spp. Após 48 horas foi realizada coleta das *Artemias* spp e transferida para cistos onde estavam 2 mL em cada cistos de soluções com as concentrações 0%, 25%, 50%, 75%, 100% e o meio de controle (branco) água mineral obtida comercialmente, já preparadas anteriormente, um total de dez *Artemia* spp para cada cistos. As leituras dos ensaios foram realizadas após 48 horas de incubação com temperatura controlada em torno de 35⁰ C, contando a quantia de organismos morfos para a definição da concentração letal média. Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

3.5.3 Ensaio subagudo de germinação de sementes da *Lactuca Sativa*

Os ensaios subagudo de germinação de sementes da *Lactuca Sativa* foram realizados conforme Bortolotto *et al.*, (2017), utilizando soluções dos efluentes de madeira tratada com CCA e não tratada, com concentrações de 0 % (branco) água mineral oriunda comercialmente, 25%, 50%, 75% e 100%. As sementes foram organizadas em papeis filtro molhados com 2 mL das soluções de efluentes em placas de Petri a temperatura ambiente de temperatura controlada à 25⁰C (Figura 5), no escuro (Figura 6). Os ensaios foram realizados em triplicata para cada solução, com o objetivo de identificar as concentrações tóxicas e subtóxicas. Após 72 horas de exposição inicial o percentual do crescimento das radículas e hipocótilos e sementes germinadas foram definidos com comparação ao grupo controle (branco, 0%) e medições do comprimento em centímetros dos mesmos.

Figura 5 - Germinação de sementes da *Lactuca sativa*.



Fonte: Autores, 2018.

Figura 6 - Germinação de sementes da *Lactuca sativa*.



Fonte: Autores, 2018.

3.5.4 Ensaio das toxicidades subagudo em *Allium Cepa*

Neste ensaio foi analisado o bloqueio total ou parcial do crescimento radicular em *A. cepa* devido a toxicidade subaguda dos efluentes oriundos da queima das amostras de madeira tratada com CCA e não tratada. As amostras de *Allium cepa* foram adquiridas de forma comercial. Com os efluentes oriundos da queima das amostras de madeiras tratadas com CCA e não tratadas foram feitas diluições nas concentrações de 25%, 50% e 75%. Para os ensaios de toxicidade subagudo em *Allium cepa*, foram expostos nas soluções com concentrações de 0 % (branco), 25%, 50%, 75% e 100%, onde a solução branca (0%) era água mineral oriunda comercialmente. Para cada solução foram utilizadas seis *A. cepa*. Em cada tubo Falcon foram adicionados quinze mililitros de solução com uma *A. cepa* na boca do tubo em contato com a

solução (Figura 7), ao término do período de sete dias de exposição à temperatura ambiente e protegido da luz, foram retiradas as raízes dos bulbos e determinado o comprimento das raízes em centímetros e a pesagem para a obtenção das massas em miligramas das mesmas. O bloqueio total ou parcial da biomassa radicular e seu crescimento radicular foram calculados e relatados em comprimento (cm) e massa (mg) (BORTOLOTTO *et al.*, 2009)

Figura 7 - Ensaio da toxicidade da *Allium Cepa*.



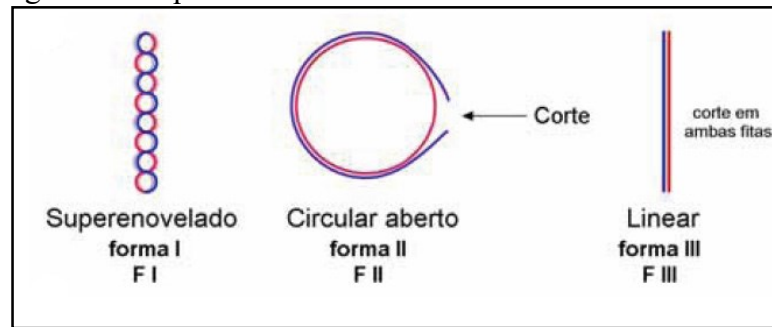
Fonte: Autores, 2018.

3.5.5 Teste de clivagem de DNA *Plasmidial in vitro*

Foram feitas diluições de 25%, 50% e 75% dos efluentes oriundos da queima das amostras de madeiras tratadas com CCA e não tratadas. Para o teste de Clivagem de DNA *Plasmidial in vitro*, foram utilizadas soluções de 0 % (branco, água mineral), 25%, 50%, 75% e 100%.

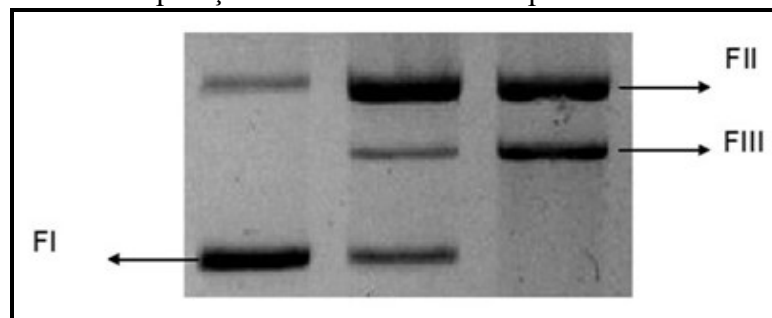
Além de sua forma normal superenovelada (F I) o DNA plasmidial pode possuir a forma circular aberta (F II) e a forma linear (F III). Quebras na dupla hélice fazem com que a forma superenovelada transforme-se em forma circular aberta através de quebras simples e forma linear através de quebra dupla de cadeia (Figura 8). Todas as três possuem velocidades de migração eletroforética diferenciadas, apresentando-se como bandas distintas em géis de eletroforese, com o demonstrado nas figuras 8 e 9 (SREDDHARAAND COWAN, 2001).

Figura 8 - Esquema de Corte da Molécula de DNA Plasmidial.



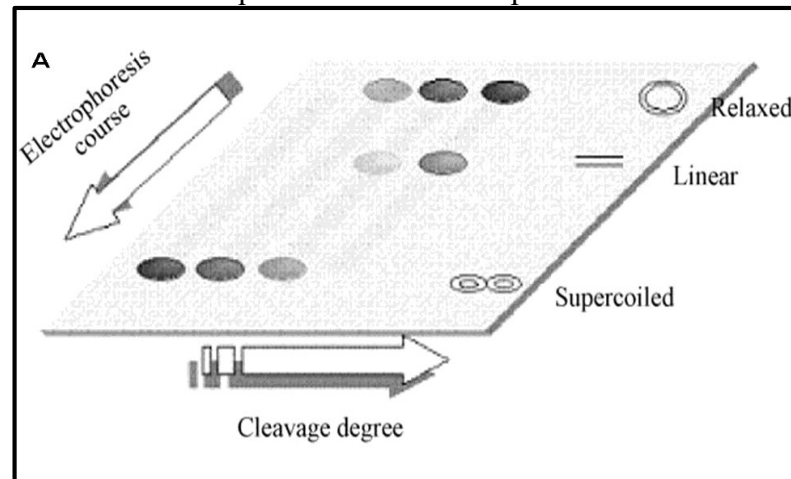
Fonte: Autores, 2018.

Figura 9 - Fotografia de um gel de agarose demonstrando a separação das formas do DNA plasmidial.



Fonte: Mancin *et al.*, (2005).

Figura 10 - Aparência típica de um gel obtido a partir de análise de concentrações variadas de compostos e consequente corte de DNA plasmidial.



Fonte: Mancin *et al.*, (2005).

3.5.6 Teste MTT

As células de fibroblastos linhagem NH3T3, do laboratório de Fisiopatologia Experimental da UNESC, foram utilizadas para avaliação de citotoxicidade dos efluentes das cinzas voláteis oriundos de madeiras tratadas com CCA e dos efluentes das cinzas voláteis oriundos de madeiras não tratadas. As células foram cultivadas com DMEM completo

(*Dulbecco's Modified Eagle Medium*) suplementado com bicarbonato de sódio (3,7 g/L) e contendo 10% de soro fetal bovino e 1% de antibiótico penicilina e estreptomicina (10 U.L/mL). O cultivo de células foi em garrafas de plástico de 25 cm² mantidas em incubadora umidificada com atmosfera de 5% de CO₂ a 37°C (DANIELSEN *et al.*, 2009).

Com o término do tempo de incubação, as células foram plaqueadas a 1x10⁴ células/poço em uma placa de 96 poços e incubadas nas mesmas condições de cultura por 24h. Passaram as primeiras 24 horas de incubação as células foram incubadas com **LCPMT-CCA** e **LCPMNT**, em seis concentrações: 1, 2, 5, 10, 25 e 50%. O grupo controle foi incubado apenas com meio DMEM completo. Com a finalização de 24 horas de incubação, os tratamentos foram desprezados e 100 µL de brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio (MTT) foram incorporados em cada poço e incubados pelo tempo de 3 horas (CO₂ com concentração 5% e temperatura de 37°C) para permitir a reação de formação de formazan. O MTT foi isolado e 100 µL de álcool isopropílico foram incorporados para dissolver os cristais de formazan e a absorbância foi medida a 540nm usando um espectrofotômetro de microplacas SpectraMax M3 (Molecular Devices, San Jose, CA, EUA). Foram realizadas triplicatas dos ensaios, com três poços para cada concentração, e os resultados foram apresentados em porcentagem de células viáveis em comparação com o referente grupo de controle.

A citotoxicidade das células NH3T3 foram avaliada pelo ensaio MTT, no qual a viabilidade das células foram mensurada pelo método colorimétrico utilizando o reagente MTT [(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-1,3-diphenylformazan]. A quantificação da atividade mitocondrial e a viabilidade celular baseia-se na quantificação diretamente proporcional à redução do MTT, sal solúvel em água e de coloração amarela, em formazan, um sal insolúvel em água de coloração roxa (MOSMANN, 1983).

3.5.7 Teste de hemólise *in vitro*

3.5.7.1 Ensaio de hemólise *in vitro* por citometria de fluxo

Para os ensaios de citometria de fluxo foi um FACSVerse e calibrado com o FACSuite CS&T Reserch Bads lote 81165 (ambos BD Biosciences, San Jose, CA, EUA). A metodologia utilizada foi: o sangue humano foi coletado, 1 mL de cada um dos três voluntários, em tubo com concentração de citrato de sódio a 3,2% (tubo de tampa azul). Os eritrócitos foram isolados por centrifugação (1.500 rpm, por 10 min) no próprio tubo de coleta. O sobrenadante (soro) e uma camada branca (monócitos) entre os eritrócitos e o soro, após centrifugação, foram

removidos com o auxílio de pipeta pasteur. Após, os eritrócitos foram lavados três vezes com solução salina (NaCl a 0,9%): foram ressuspensos em aproximadamente o mesmo volume de solução salina, agitados manualmente e centrifugados (1.500 rpm, por 10 min) com remoção do sobrenadante a cada vez com o auxílio de pipeta pasteur. A dispersão das células com solução salina (usando metade do volume de eritrócitos) foi diluída para obter a dispersão de estoque de eritrócitos, a mesma descrita no teste de Hemólise *in vitro*. Para ensaios de citometria de fluxo, os eritrócitos tratados com o efluente de cinzas volantes de madeira tratado com CCA e o efluente de cinzas volantes de madeira não tratado nas concentrações de 25, 50, 75 e 90% foram agitados suavemente por 2h a 37°C. Na sequência, as hemácias foram transferidas para tubos de ensaio e analisadas em plotagem de dispersão direta (FSC) e dispersão lateral (SSC). O estudo foi limitado a 10.000 eventos usando um laser azul de 488 nm. Os perfis de dispersão foram analisados com o software BD FACSuite v1.0.6.5230 (BD Biosciences 2011, San Jose, CA, EUA) (YAMAMOTO *et al.*, 2014; GHOSH *et al.*, 2016). Este estudo foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa em Humanos da Universidade do Extremo Sul Catarinense, número do protocolo CAAE 14560419.9.0000.0119.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para os ensaios toxicológicos os resultados foram descritos a análise de variância (ANOVA) não paramétrica, com testes *post hoc* realizados para cada ensaio. O *software GraphPad Prism 7.0* foi utilizado para esses testes, onde os resultados foram apresentados em média \pm Desvio Padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1 Análises de Metais

A fração total de metais e semimetais das cinzas volantes é exibido na tabela 01. Demonstrando a presença dos constituintes do Arseniato de cobre cromatado (CCA) nos precipitados em meio ácido. As concentrações de arsênio nas cinzas volantes de madeira tratada com CCA foram: 0,43; 0,80; 0,17 mg/mL sabendo que o limite de quantificação é de 0,05mg/mL, já nas cinzas volante de madeiras não tratadas a concentração de arsênio não excedeu o limite de quantificação. As concentrações de cobre nas cinzas volantes de madeira tratada com CCA e nas cinzas de madeiras não tratadas não apresentaram quantidade significativa. As cinzas de madeiras tratadas com CCA apresentaram em apenas uma amostra das que foram analisadas uma concentração de cromo acima do valor de quantificação. Pela presença de arsênio nas amostras de cinzas volantes de madeiras tratadas com CCA demonstram-se potencialmente mais tóxicas que as amostras das cinzas volantes das madeiras não tratadas.

Tabela 01 - Teor total de metais e semimetais nas amostras de efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras tratadas com CCA e de efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas.

METAIS	LIMITES DE QUANTIFICAÇÃO mg/mL	QUEIMA 1*	QUEIMA 2*	QUEIMA 3*	QUEIMA 4**	QUEIMA 5**	QUEIMA 6**
Arsênio	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,43	0,8	0,17
Cobre	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cromo	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,11	<0,05

Fonte: Autores, 2019.

* Queima 1, 2 e 3: efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas.

** Queima 5, 6 e 7: efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras tratadas com CCA.

Nas amostras de madeiras tratada, o preservativo utilizado era o CCA, o mesmo tem como base óxidos de cobre (CuO), de cromo (CrO₅) e de arsênio (As₂O₅). Segundo Helsen e Hacala (2006) os óxidos provindo do preservativo CCA, normalmente contêm metais e semimetais na ordem crescente Cu < As < Cr de concentrações em porcentagem de massa de cinzas pesadas. Esta proporção de concentrações não foi confirmada nas análises de cinzas volantes deste trabalho, onde a ordem crescente se mostrou desta maneira: Cu < Cr < As, esta relação pode ser explicada pelos estudos realizados por Hata *et al.*, (2003) que avaliou a

volatilidade do arsênico sob temperaturas de até 500°C e, em situações similares ao métodos utilizados nesta pesquisa. Hata *et al.*, (2003) constataram que mais de 20% do arsênico é extraído pela volatilização do composto de arsênio que não reagiu a 300°C, e provavelmente o arsênico é liberado como As_4O_6 , que é muito tóxico.

A solução de ácido nítrico foi utilizada como solução de extração, Shiau, Smith e Avellar (2000) efetuaram um estudo com três soluções diferentes de extração ácida e água destilada, especificamente para extração de CCA. Os autores descobriram que os níveis de pH tiveram pouco impacto na extração de metais semimetais Cr, Cu e As. O processo de autoclavagem da madeira para implantação do preservativo, tende a ser um ambiente ácido, facilitando a lixiviação de produtos químicos de CCA.

Estudos afirmam que o desempenho do arsênio é semelhante a de outras espécies voláteis, o que acaba por manipular totalmente o aumento do volume das cinzas volantes, bem como os elementos menos voláteis, como o cobre e o cromo permaneçam como sólidos nas cinzas de fundo (PEDERSEN; OTTOSEN, 2006).

Helsen *et al.*, (1999), reconheceram o arsênio como a espécie mais volátil e de menor retenção nas cinzas pesadas provindo dos resíduos de queima.

4.1.2 Análises de HPA

Analisando os resultados contidos na Tabela 02 podemos constatar que não houve diferença significativa nos valores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos quando comparadas as amostras dos efluentes das cinzas volantes das queimas de madeira tratada com CCA e dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas. No entanto ambos os efluentes demonstraram ser tóxicos pela presença acima dos limites de quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, naftaleno e acenafteno.

Tabela 02 - Teor total em mg/L de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contidos em efluentes de madeiras tratadas com CCA e de efluentes de madeiras não tratadas com CCA.

Análise ($\mu\text{g/L}$)	Madeira sem tratamento		Madeira com tratamento	
	LQ	Resultado	LQ	Resultado
Naftaleno	25	58	25	44
Acenaftileno	25	26	25	27
Acenafteno	25	<25	25	<25
Fluoreno	25	<25	25	<25
Fenantreno	25	<25	25	<25
Acntraceno	25	<25	25	<25
Fluoranteno	25	<25	25	<25
Pireno	25	<25	25	<25
Benzo (a) Antraceno	25	<25	25	<25
Criseno	25	<25	25	<25
Benzo (b) Fluoranteno	25	<25	25	<25
Benzo (k) Fluoranteno	25	<25	25	<25
Benzo (a) pireno	25	<25	25	<25
Indeno (1, 2, 3 - cd) Pireno	25	<25	0,025	<25
Dibenzo (a, h) Antraceno	25	<25	25	<25
Benzo (g,h,i) Perileno	25	<25	25	<25

*LQ: Limite de quantificação.

Fonte: Autores (2019).

Os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) caracterizam uma relevante classe extrema de contaminantes para o ambiente, em razão de estarem presentes no ar, água, solo e alimentos, também são de difícil decomposição e causando lesões a saúde de seres humanos organismos vivos.

A combustão incompleta de materiais orgânicos (carvão, gás, óleo, combustíveis fósseis, madeira, lixo, produtos de tabaco) produz os HPAs, formando uma subclasse dos compostos policíclicos aromáticos (CPAs) que são moléculas orgânicas compostas por átomos de hidrogênio e carbono, que são os subprodutos da combustão, logo em residências e ambientes ocupacionais são encontrados (CASS,1998, PANTHER *et al.*,1999;). Incêndios de matas, produção de carvão vegetal, motores de veículos são as maiores fontes de emissão de HPAs.

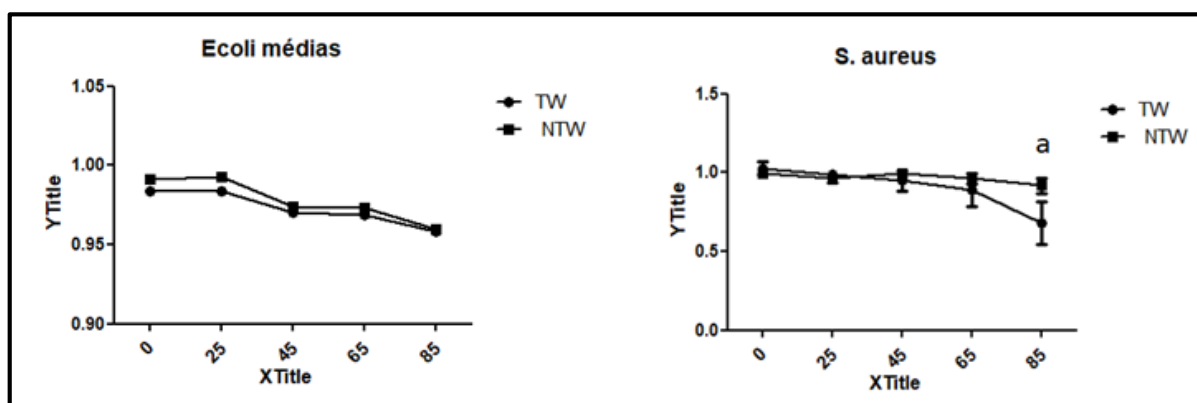
4.2 TESTES TOXICOLÓGICOS

Assim como os resultados do testes físico-químicos mostraram a existência de poluentes teoricamente tóxicos nas amostras de efluentes das cinzas volantes de madeiras tratadas com CCA, e para compor esses resultados foram realizados testes toxicológicos com diferentes metodologias para estabelecer o teor tóxico das amostras de efluentes de cinzas volantes de madeiras tratadas com CCA.

4.2.1 Teste de atividade antibacteriana

Os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada em todas as concentrações apresentadas (0, 25, 45, 65, 85%) não apontaram toxicidade para a bactéria *Escherichia coli*. Entretanto a bactéria *Staphylococcus aureus* foi vulnerável aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA na concentração de 85% como mostra a Figura 11 nas concentrações 0, 25, 45 e 65% não demonstrou diferença significativamente entre os efluentes.

Figura 11 - Resultados da viabilidade das bactéria *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (ambas 1×10^8 UFC/mL) de exposição aos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada. As linhas indicam a média \pm DP de dois experimentos (ntotal = 6) ($p < 0,05$; ANOVA de duas vias. Teste post hoc de Bonferroni). Não houve resultados estatisticamente significativos nas atividades microbianas de *Escherichia coli* em relação aos grupos controle (0%).



TW: efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada; NTW: efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada. a: Estatisticamente significativo comparado entre os grupos de efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA e os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratada, ambos na mesma concentração.

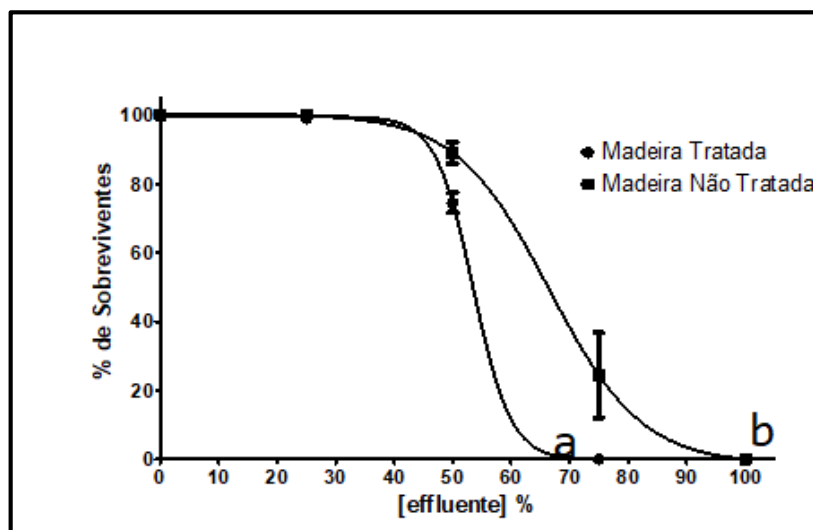
Fonte: Autores (2019).

4.2.2 Ensaio de Toxicidade em *Artemia* spp

Ambas as amostras de efluentes das cinzas volantes demonstraram efeitos tóxicos em concentrações acima de 50% mas o efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada foi significativamente mais tóxico quando comparado ao efluente das cinzas volantes da queima de madeira não tratada apresentando CL50 de 53,5 % e 66,5% respectivamente (Figura12). Quando utilizada o efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada nas concentrações de 75 e 100% não houve sobreviventes após 48 horas de incubação enquanto para o efluente das cinzas volantes de madeiras não tratada houve sobrevivência de $\frac{1}{4}$ dos indivíduos na

concentração de 75%.

Figura 12 - Letalidade dos efluentes das cinzas volantes de madeira tratada e não tratada com CCA em *Artemia* spp.



a: letalidade total na concentração de 75% efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA

b: letalidade total na concentração de 100% do efluente das cinzas volantes da queima de madeira não tratada

Fonte: Autora, (2020).

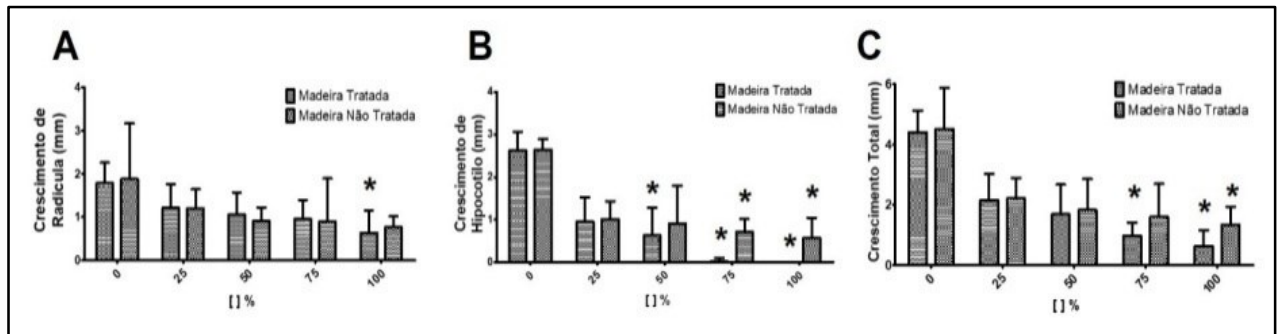
As condições abióticas e interações bióticas motivam os impactos da toxicidade do arsênico e do cromo em animais aquáticos. As condições bióticas abrangem os macro consumidores, micro consumidores e produtores. A possibilidade de acumulação de arsênio em animais aquáticos é articulada pela condição abiótica da salinidade. O desequilíbrio entre a homeostase pró-oxidante e antioxidante é causado pelo estresse oxidativo resultante da exposição a As e Cr. (VELMA; VUTUKURU; TCHOUNWOU, 2009; VENTURA-LIMA; BOGO; MONSERRAT, 2011).

4.2.3 Ensaio Subagudo de Germinação de Sementes de *Lactuca Sativa*

Sobre a germinação das sementes de *Lactuca Sativa* houveram resultados significativos

comparando-se ambas as amostras de efluentes de cinzas volantes com o controle negativo. Também houveram valores significativos quando comparados os efluentes das cinzas volantes das queimas de madeiras tratadas com as a cinzas volantes das queimas de madeiras não tratadas nas concentrações superiores a 50%. Estes resultados indicam um aumento de toxicidade devido à presença da substância conservante CCA (Figura 13)

Figura 13 - Crescimento hipocótilo e crescimento radicular de sementes de *Lactuca Sativa* seguidamente da exposição dos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratada e não tratada com CCA. As barras indicam a média \pm DP de dois experimentos (ntotal = 60) em termos de crescimento de radícula (A), crescimento de hipocótilo (germinação) (B) e crescimento total(radícula+hipocótilo)(C).



Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^aEstatisticamente significativo comparado entre grupos LCPMNT e LCPMT-CCA na mesma concentração ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^cEstatisticamente significativo comparado entre os grupos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratada e não tratada, ambos na mesma concentração ($p < 0,05$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni).

Fonte: Autora (2020).

Nos estudos realizados por Patra, Paradhan e Patra (2018), a inibição do crescimento radicular e da biomassa radicular foi constatada, foi utilizado espécimes de capim-limão em concentrações de cromo (VI). Os efeitos tóxicos providenciados pelo Cr impediram o provimento de nutrientes da raiz para a região da parte aérea, provocando o bloqueio do crescimento e desenvolvimento normal da planta (PATRA; PRADHAN; PATRA, 2018). Deste modo os resultados também foram encontrados neste trabalho, com amostras de *L. sativa* e *A. cepa* submetidas aos efluentes da queima de madeira tratada com CCA. A exposição aos efluentes da queima de madeira tratada com CCA estimulou o bloqueio do crescimento radicular e inibição de aumento de peso, ao fim apresentando alterações no desenvolvimento normal radicular.

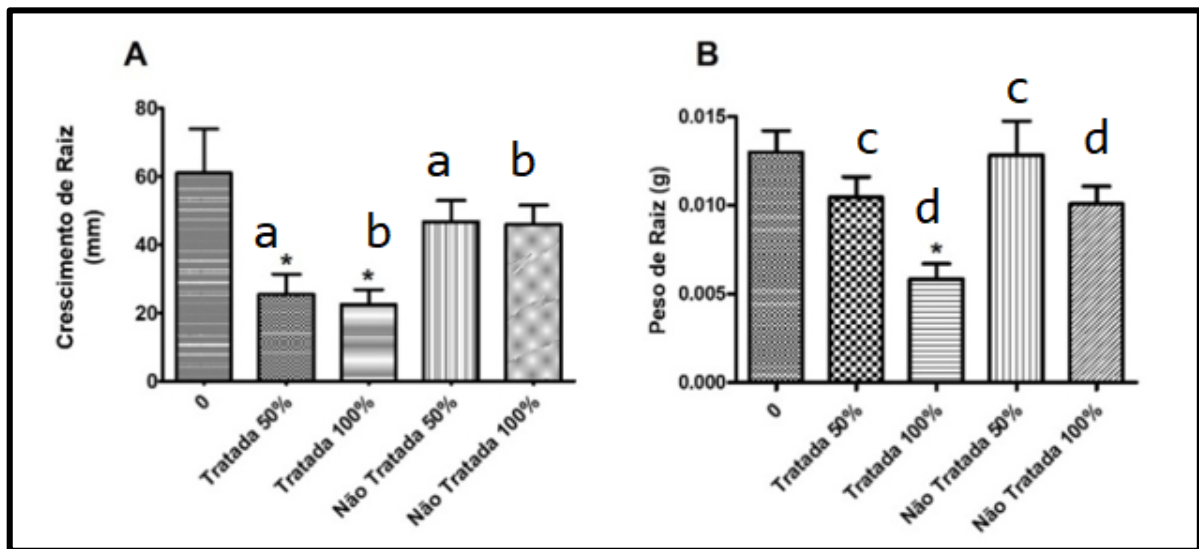
Ao expor as plantas ao arsênio demonstraram-se resultados danosos similares aos resultados provocados pelo cromo, da mesma maneira encontrado nos resultados de exposição dos efluentes da queima de madeira tratada com CCA. O semimetal As é capaz de coibir a proliferação radicular e o desenvolvimento fisiológico, diminuindo ou impossibilitando o crescimento de biomassa, limitando a capacidade reprodutiva das plantas (ALAM *et al.*, 2019).

4.2.4 Ensaio das Toxicidades Subagudo em *Allium Cepa*

Tanto para crescimento da raiz como para massa em gramas de raiz, o efluente cinza voante das queimas de madeira não tratada não apresentou toxicidade significativa. No entanto

resultados significativos foram encontrados comparando-se o crescimento de raiz entre o controle negativo (0%) medindo 61mm e as concentrações de 100% e 50% do efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA medindo 22,5 mm e 45,83 mm respectivamente. Analisando a massa média das raízes os resultados significativos foram observados somente quando comparada o efluente das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA na concentração de 100% com o controle negativo e efluente das cinzas da queima de madeira não tratada 50% (Figura 14).

Figura 14 - Toxicidade dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA observada em *Allium cepa* sob os parâmetros de crescimento de raiz (A) e massa média de raiz (B).



As barras indicam a média \pm DP de dois experimentos (ntotal = 10) em termos de crescimento de raiz(A) “peso” de raiz (B). ****Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). **Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,006$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^aEstatisticamente significativo comparado na mesma concentração entre efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^bEstatisticamente significativo comparado entre efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA, ambos na mesma concentração ($p < 0,007$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^cEstatisticamente significativo comparado na mesma concentração entre efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^dEstatisticamente significativo comparado na mesma concentração entre efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada com CCA ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni).

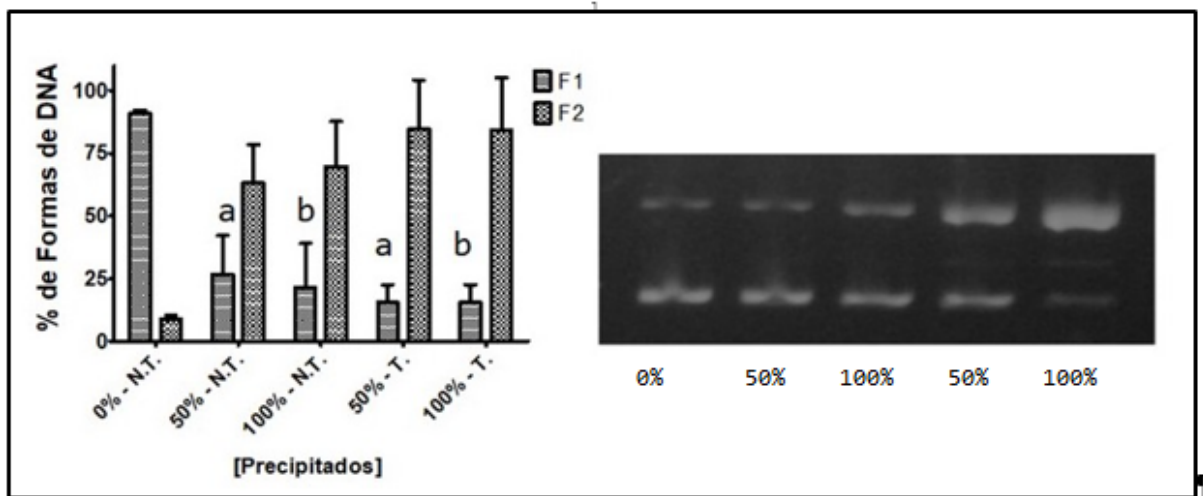
Fonte: Autora (2020).

4.2.5 Testes de Clivagem de DNA *Plasmidial in Vitro*

Observou-se um aumento não significativo do efluente das cinzas volantes das queimas de madeiras tratadas com CCA em relação aos efluentes das cinzas volantes das queimas de

madeira não tratada, sendo que ambos promovem a quebra quase completa das moléculas de DNA presentes no teste. Esta característica genotóxica dos fumos de madeira não tratada provavelmente mascara os efeitos genéticos dos efluentes das cinzas volantes das queimas de madeira tratada com CCA (Figura 15).

Figura 15: Porcentagens das formas de DNA intacto e clivado na análise de clivagem de DNA plasmidial com efluente de cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluente de cinzas volantes da queima de madeira não tratada.



As barras indicam a média \pm DP de um experimento em termos de formas de DNA (frequência de dano). ***Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,0002$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni).

****Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^aEstatisticamente significativo comparado entre os grupos efluente de cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluente de cinzas volantes da queima de madeira não tratada na mesma concentração ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^bEstatisticamente significativo comparado entre os grupos efluente de cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e efluente de cinzas volantes da queima de madeira não tratada na mesma concentração ($p < 0,0002$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni).

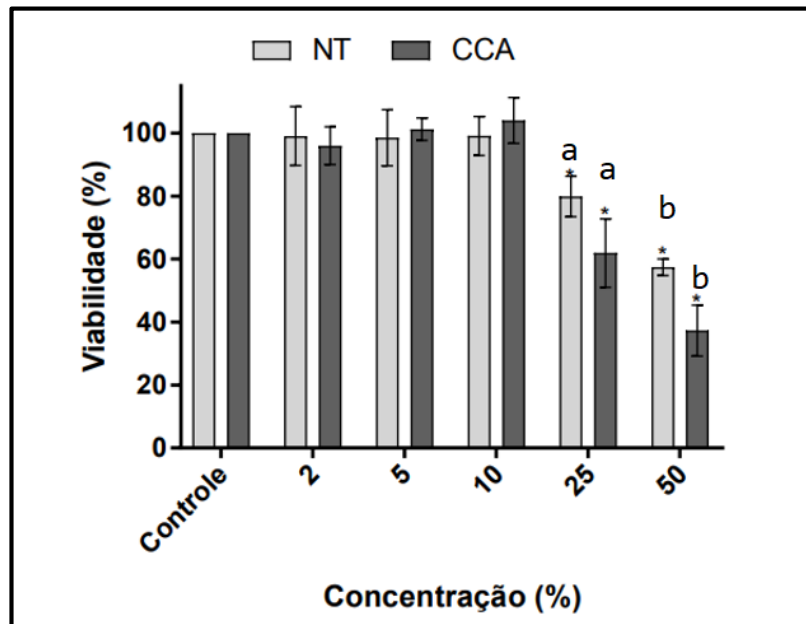
Fonte: Autora (2020).

4.2.6 Teste MTT

A citotoxicidade dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e não tratada foram avaliadas nas células NIH3T3. Como pode ser observado na Figura 16, os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e não tratada não provocaram efeitos citotóxicos significativos nas células NIH3T3 nas concentrações 2, 5 e 10% testadas. Os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e não tratada apresentaram uma redução significativa na viabilidade celular quando comparado ao grupo controle nas concentrações de 25 e 50%, mostrando que as duas amostras de efluentes são consideradas citotóxicas para as células NIH3T3. Por outro lado, os efluentes nas concentrações

de 25 e 50% das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA apresentam resultados mais citotóxico para as células NIH3T3 quando comparados as mesmas concentrações dos efluentes de cinzas volantes de madeira não tratada.

Figura 16 – Resultados do teste MTT- Citotoxicidade dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e de efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada nas células NIH3T3.



As barras cinzas escuro representam os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA, as barras cinzas claras representam os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratada. *Estatisticamente significativo comparado ao grupo controle ($p < 0,05$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^aEstatisticamente significativo comparado entre os grupos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA e os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratada na mesma concentração ($p < 0,0001$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni). ^bEstatisticamente significativo comparado entre os grupos de efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA e os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratada, ambos na mesma concentração ($p < 0,003$; ANOVA de duas vias. Teste *post hoc* de Bonferroni).
Fonte: Autora (2020).

4.2.7 Teste de Hemólise por Citometria de Fluxo (*in Vitro*)

A figura 17 apresenta o resultado da avaliação e hemólise por citometria de fluxo dos eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas com CCA.

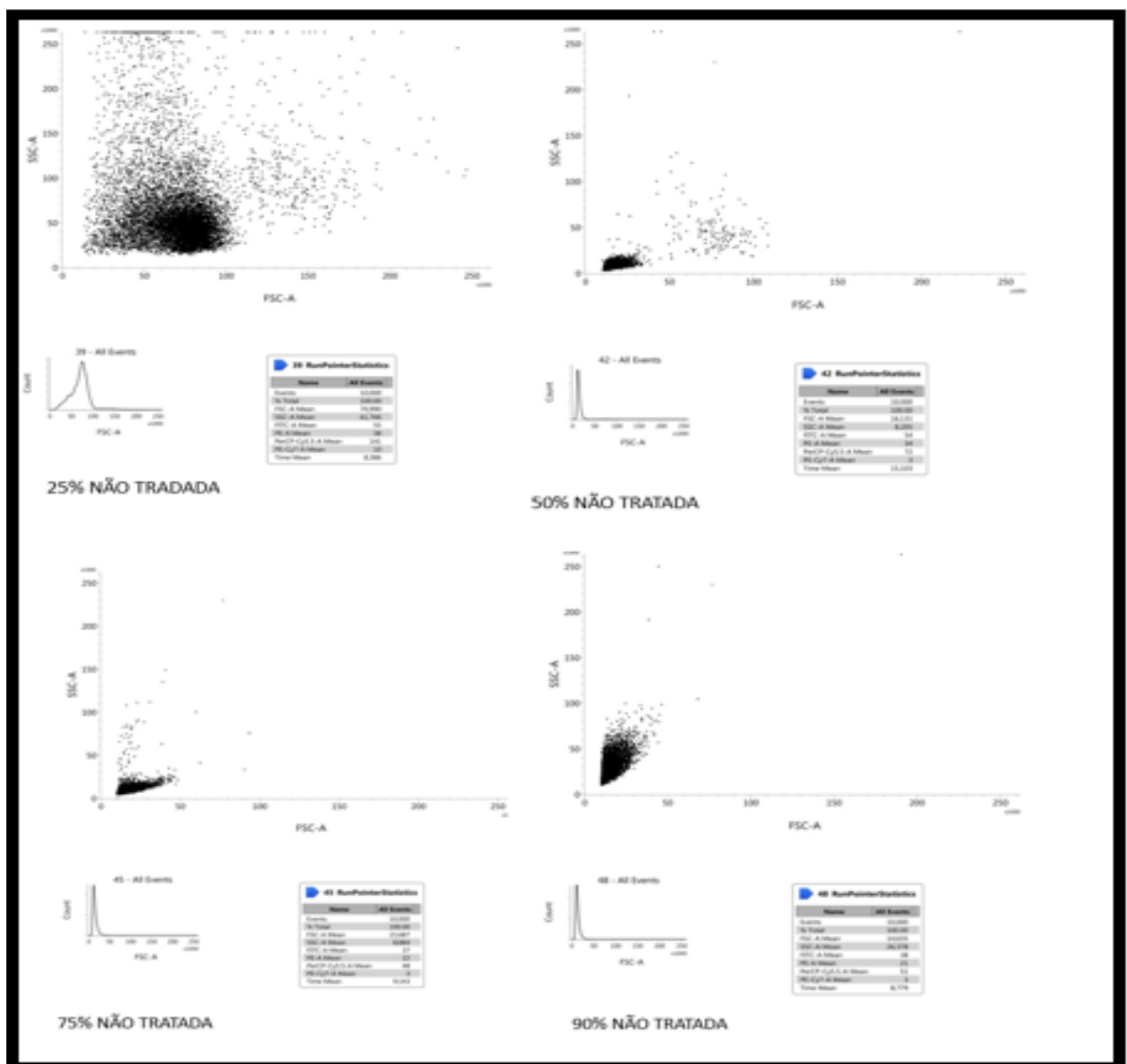
A figura 18 apresenta o resultado da avaliação de hemólise por citometria de fluxo dos

eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA.

A figura 19 apresenta o Controle negativo e positivo dos ensaios de hemólise por citometria por fluxo.

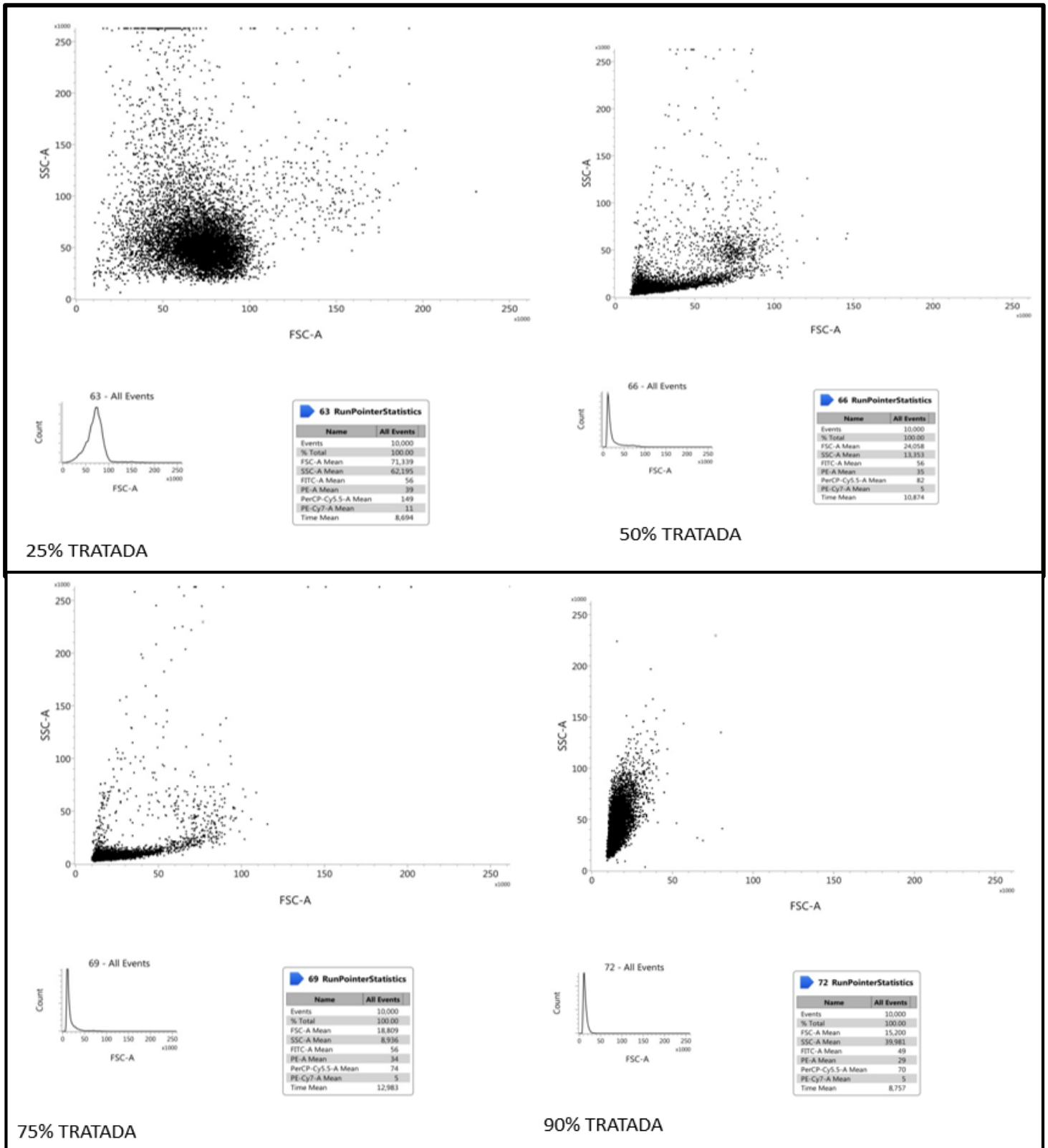
Ambas, estão apresentadas a seguir.

Figura 17 - Avaliação de hemólise por citometria de fluxo dos eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeiras não tratadas com CCA.



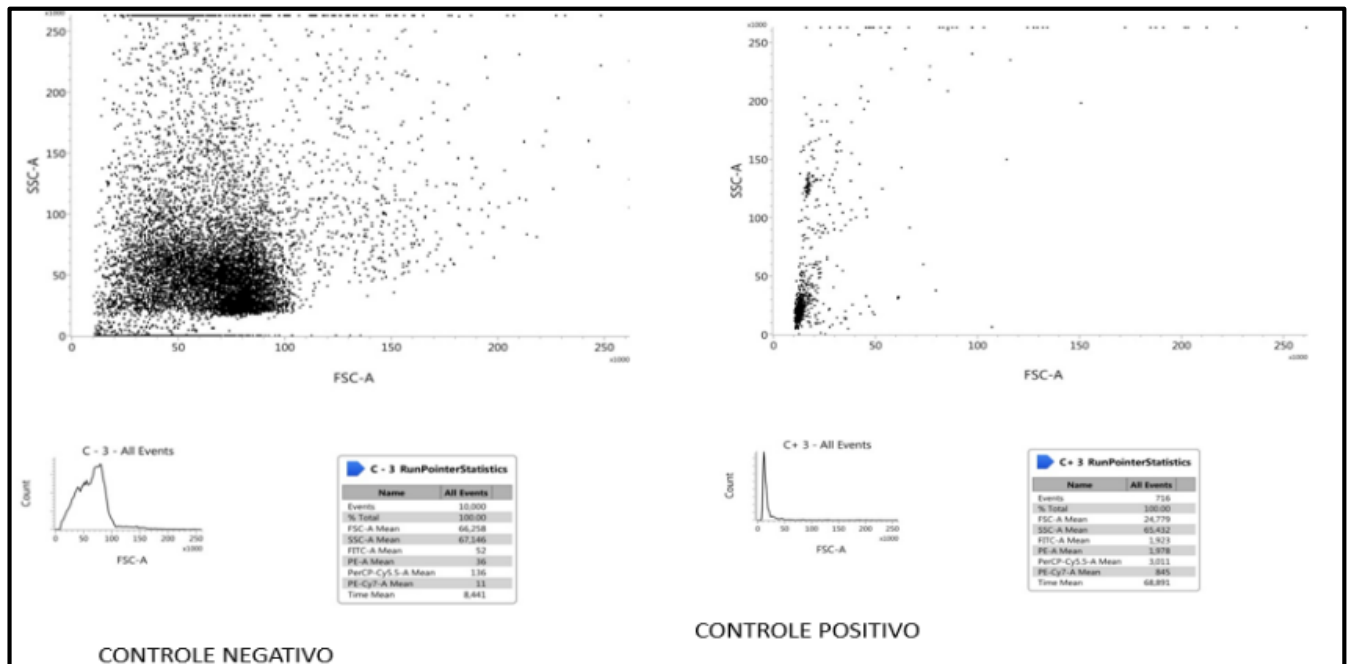
Fonte: Autora (2020).

Figura 18 - Avaliação de hemólise por citometria de fluxo dos eritrócitos humanos incubados por 2h com os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA.



Fonte: Autora (2020).

Figura 19 - Controle negativo e positivo dos ensaios de hemólise por citometria por fluxo.



Fonte: Autora (2020).

Para o ensaio de hemólise, foi utilizada a técnica de citometria de fluxo para examinar prováveis mutações morfológicas dos eritrócitos. Essa técnica tem como objetivo estabelecer anomalias reológicas em muitas situações de doença a partir de mutações morfológicas dos eritrócitos (AHLGRIM *et al.*, 2013; PIAGNERELLI *et al.*, 2007). Os eritrócitos manifestam organização bimodal (controle negativo), propriedades de células saudáveis, como mostra a Figura 19 controles (PIAGNERELLI *et al.*, 2007; ROLFES-CURI *et al.*, 1991).

Apresentado os ensaios de hemólise, tanto para os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA como os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratadas expuseram mutações aos eritrócitos nas concentrações de 50, 75 e 90%, deteriorando quase que por completo os eritrócitos humanos. Entretanto, somente na concentração de 25% apresentou eritrócitos com distribuição bimodal, tanto para os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA como para os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratadas. Consequentemente os ensaios de hemólise por citômetro de fluxo, em ambos os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA e dos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratadas provocam significativas anomalias aos eritrócitos. A partir dos resultados de hemólise por citometria de fluxo, os efluentes de cinzas volantes da queima de madeira tratadas com CCA e dos efluentes de cinzas volantes da queima de madeira não tratadas são capazes de danificar o DNA, possivelmente foi chego a este resultado pois ambos os efluentes foi encontrado concentrações

acima do limite de quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que possuem características genotóxicas.

5 CONCLUSÃO

Por meio dos diversos teste e ensaios, foi realizada a avaliação do potencial tóxico dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com CCA e dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeiras sem tratamento. Constatou-se que os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada e os efluentes da queima de madeira não tratadas podem promover toxicidade como analisado nos resultados apresentados de: HPA; Clivagem de DNA *Plasmidial in Vitro*. Ambas as amostras de madeira no processo de combustão não realizaram uma queima completa, devido ao aparelho utilizado para a realização da mesma, onde a falta de controle da presença de oxigênio fazia com que a queima fosse incompleta. Gerando com isso hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ambas as amostras do efluentes de cinzas volantes como já foi demonstrado na literatura.

Entretanto quando comparado os resultados das análises de: atividade antibacteriana, ensaio de toxicidade de artemia ssp, ensaio subagudo de germinação da *Lactuca Sativa*, ensaio subagudo em *allium cepa* e teste MTT; entre as amostras dos efluentes das cinzas volantes da queima de madeira tratada com os efluentes das cinzas volantes da queima de madeira não tratada, pode-se perceber o quão mais tóxico se torna as cinzas volantes de madeira tratada com CCA em relação as cinzas volantes sem tratamento.

A comprovação de elementos tóxicos nas cinzas volantes da queima das madeiras tratada com CCA, como o cromo e o arsênio confirmam as necessidades de se elaborar e aperfeiçoar as práticas associadas ao aproveitamento energético que garantam a atenuação dos riscos de poluição ambiental e dos danos à saúde humana.

Concluiu-se que não deve-se autorizar a aplicação deste resíduo em objetos domésticos, muito menos na queima desta madeira, sem ter o apropriado domínio das emissões atmosféricas e da geração das cinzas, contudo a associação dos produtos químicos com o meio ambiente causando a contaminação da água, solo e ar, e com os seres humanos causa problemas de saúde.

Quando se fala em reciclagem destes resíduos a literatura apresentou a técnica Chartherm que foi a o mais propício para o resíduo de madeira tratada com CCA, mas que ainda necessita ter seus estudos aprimorados.

Os resultados deste trabalho associados as resoluções da literatura, trazem contribuições para que gestores públicos sejam capazes de progredir quanto à restrição de usos domésticos de madeira tratada com CCA, principalmente para combustão, tendo como justificativa os efeitos tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente. Há a urgência da regulamentação e normatização para o uso energético da madeira tratada com CCA, em virtude proeminente impactos à saúde

humana e ao meio ambiente, com consequência das emissões atmosféricas de gases e particulados e de suas cinzas volantes.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR 10005**: 2004 Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. 2004.
- ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, Relatório Técnico, 2016**. Disponível em: Acesso em: 19 jun 2018.
- ALAKANGAS, E.; KOPONEN, K.; SOKKA, L.; KERANEN, J. Classification of used wood to biomass fuel or solid recycled fuel and cascading use in Finland. In: For Boost for Entire Bioenergy Business, 2015, Jyvaskyla. **Anais [...]** Jyvaskyla, Finlândia, 2015. p. 79-86. Disponível em: Acesso em: 08 jun 2018.
- ALAM, M. Z. et al. Arsenic accumulation in lentil (*Lens culinaris*) genotypes and risk associated with the consumption of grains. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2019.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd ed. **American Public Health Association, Washington, DC, USA, 2012**.
- APPELA, Júlio S.L. *et al.* Aspectos toxicológicos do preservativo de madeira CCA (arseniato de cobre cromatado). **Revista Brasileira de Toxicologia**, Instituto de Toxicologia Pontificia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, Porto Alegre - RS. 19, n.1, 33-47, 2006.
- ARCH WOOD PROTECTION. **Pressure-Treated**. v. WOL 849, 2004.
- AWPA. AWPA P5: **Standard for waterborne preservatives**. v. P5-91, n. i, p. 4, 1991.
- AUGUSTSSON, A. *et al.* Persistent Hazardous Waste and the Quest Toward a Circular Economy: The Example of Arsenic in Chromated Copper Arsenate–Treated Wood. **Journal of Industrial Ecology**, v. 21, n. 3, p. 689–699, 2017.
- BBER-Brasil **Biomassa e Energia Renovável**. Disponível em: www.scribd.com/doc/8270379/Brasil-biomassa-e-energia-renovavel. Acesso em: setembro de 2019.
- BERTOLINI, M. S. **Emprego de resíduos de pinus sp tratado com preservante CCB na produção de chapas de partículas homogêneas utilizando resina poliuretana à base de mamona**. 2011. 129 f. Tese (Mestrado) – Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- BORTOLOTTI, T.;etal..Evaluation of the toxic and genotoxic potential of landfill leachates using bioassays. **Environmental Toxicology and Pharmacology** **28** (2009) 288–293.
- BORTOLOTTI, T.;etal..Evaluation of toxic and genotoxic potential of a wet gas scrubber effluent obtained from wooden-based biomass furnaces: A case study in the red ramie industry in southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety** **143** (2017) 259–265.

BOSMANS, A. et al. Exergy analysis of the Chartherm process for energy valorization and material recuperation of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste. **Waste Management**, v. 31, n. 4, p. 705–713, 2011.

BRIDGWATER, A. V. **Biomass Pyrolysis**, International Energy Agency Bioenergy. Rotorua, New Zealand, 20 p., 2007.

BRITO, J. O. Uso energético da madeira. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p.185–193, 2007.

CALIL JÚNIOR, C.; DIAS, A.A. Utilização da madeira em construções rurais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.1, n.1, p.71-77, 1997.

CASS, GR. Organic molecular traces for particulates air pollution sources. **TracTrends Anal. Chem.**, v.17, n.6, p.356-366, 1998.

CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute). **Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria that Grow Aerobically**, 11 th Edition, M07, 2018, Wayne, PA, USA. ISBN: 1-56238-836-3. 112 p.

COLODETTE, J. L. *et al.* The Brazilian wood biomass supply and utilization focusing on eucalypt. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 1, p. 1–8, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução n. 307, de 05 de julho de 2002**: Gestão dos resíduos da construção civil. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>. Acesso em: 23 set. 2019
Dawson BSW, Parker GF, Cowan FJ, Hong SO. Interlaboratory determination of copper, chromium, and arsenic in timber treated with wood preservative. *Analyst*. 1991.

DANIELSEN, P. H. et al. Oxidative damage to DNA and repair induced by Norwegian wood smoke particles in human A549 and THP-1 cell lines. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 674, n. 1–2, p. 116–122, 2009.

DUAN, L. et al. Arsenic transformation behaviour during thermal decomposition of *P. vittata*, an arsenic hyperaccumulator. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 584–591, 2017.

EDO, M.; BJORN, E.; PERSSON, P. E.; JANSSON, S. Assessment of chemical and material contamination in waste wood fuels - A case study ranging over nine years. **Waste Management**, v.49, p. 311-319, 2016. Disponível em: . Acesso em: 24 jul. 2018.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Evaluation and estimation of potencial carcinogenic risks of polynuclear agency**. Cincinatti: Carcinogen Assessment Group, 1988b.

FEUSER, P. E. et al. Increased cellular uptake of lauryl gallate loaded in superparamagnetic poly(methyl methacrylate) nanoparticles due to surface modification with folic acid. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 27, n. 12, 2016.

FERRARINI, Suzana Frighetto. **Classificação de resíduos de madeira tratada com preservativos à base de arseniato de cobre cromatado e de boro/flúor**. 2012. Vol. 35. Faculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre

FONTES, A. A. **A cadeia produtiva da madeira para energia**. [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, 2005.

GALVÃO, A. P. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, P. P. **Processos práticos para preservar a madeira**. Colombo: Embrapa Floresta (Documentos 96). 49p. 2004.

GHOSH, S. et al. Evaluating the morphology of erythrocyte population : An approach based on atomic force microscopy and flow cytometry. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1858, p. 671–681, 2016.

GIODA, A. Residential fuelwood consumption in Brazil: Environmental and social implications. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, n. October 2018, p. 367–375, 2019.

HAYS, M. D.; VANDER WAL, R. L. Heterogeneous soot nanostructure in atmospheric and combustion source aerosols. **Energy Fuels**, v.21, p. 801-811, 2007.

HASAN, A. R. et al. Field-scale leaching of arsenic, chromium and copper from weathered treated wood. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1479–1486, 2010.

HATA, T. et al. Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68–69, p. 635–643, 2003.

HELSEN, L.; VAN DEN BULCK, E.; MULLENS, S.; MULLENS, J. Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.52, p. 65-86, 1999.

HERY, J-S. A Complete Industrial Process to Recycle CCA-Treated Wood. Folder of Charther R&D Department, Thermya. "Chartherm" **R&D Department**, THERMYA, Bordeaux, France. 8 f. 2008.

HUMAR, M. et al. Fungal bioremediation of copper, chromium and boron treated wood as studied by electron paramagnetic resonance. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 53, n. 1, p. 25–32, 2004.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2017**. São Paulo: Indústria Brasileira de Árvores, 2017, p. 80. Disponível em: Acesso em: 27 maio 2018.

INSTITUTO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Lei nº 4.797, de 20 de outubro de 1965**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/qualidadeambiental/madeira/>>. Acesso em: 23 set. 2013.

JAMBECK, J. et al. CCA-Treated wood disposed in landfills and life-cycle trade-offs with waste-to-energy and MSW landfill disposal. **Waste Management**, v. 27, n. 8, p. 21–28, 2007.

JANIN, A. et al. CCA-Treated Wood Waste Remediation Process Optimization with Successive Recirculation Loops Study. **Journal of Environmental Engineering-Asce**, v. 138, n. 2, p. 200–207, 2012.

KAKITANI, T.; HATA, T.; KAJIMOTO, T.; IMAMURA, Y. Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. **Journal**

of **Hazardous Materials**, [S.l.], v.113, p. 247–252, 2004.

KEMMLER, A., e SPRENG, D. (2007). Energy indicators for tracking sustainability in developing countries. **Energy Policy**, 35(4), pp. 2466-2480.

KIM, J. Y. et al. Characterization of pyrolytic products obtained from fast pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)- and alkaline copper quaternary compounds (ACQ)-treated wood biomasses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 445–452, 2012.

KRAMB, J. et al. Elimination of arsenic-containing emissions from gasification of chromated copper arsenate wood. **Fuel**, v. 181, p. 319–324, 2016.

LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1986. p. 523-540; p. 279-342

LEPAGE, Ennio. **Informativo Técnico: Destinação final de madeira tratada com CCA**. São Paulo, Jul. 2010

MADE VILA. Comércio e reciclagem de madeiras. Site. Disponível em:<www.madevila.com.br>.

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D. **Métodos de substituição de seiva para preparação de mourões**. Colombo: EMBRAPA. (Comunicado técnico, 97), 2003.

MAIELLO, A.; BRITTO, A. L. N. P.; VALLE, T. F. Implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Revista de Administração Pública**, v. 52, p. 24 - 51, 2018.

MANCIN, F.; SCRIMIN, P.; TECILLA, P.; TONELLATO, U. **Artificial metallonucleases**. Chem. Commun., 2540–2548, 2005.

MAROTTI, A. C. B.; PEREIRA, G. S. A. F.; PUGLIESI, E. Questões contemporâneas na gestão pública de resíduos sólidos: análise dos princípios da Política Nacional de Resíduos. **Revista de Políticas Públicas**, v. 21, n. 1, p. 339–364, 2017.

MARTINEZ, C. L. M. et al. Bioenergy Technology Solutions in Brazil. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 10, n. 2, p. 112–122, 2019.

MATOS, R. C. et al. Nephrotoxicity effects of the wood preservative chromium copper arsenate on mice: Histopathological and quantitative approaches. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 23, n. 3, p. 224–230, 2009.

MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da Madeira e a sua Preservação**. Instituto Brasileiro de Pesquisa Florestal, Brasília, 1988

MERCER, T. G.; FROSTICK, L. E. Evaluating the potential for environmental pollution from chromated copper arsenate (CCA)-treated wood waste: A new mass balance approach. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 10–18, 2014.

MME (Ministério de Minas e Energia). (Org.). **Plano Decenal de Expansão de Energia 2024**. 2015. Disponível em: <www.epe.gov.br/pt/areas-de-atuacao/petroleo-gas-e-biocombustiveis>

19/09/2020.

MONTANA QUÍMICA. **Guia de estruturas de Amaru. Informativo Técnico**. Belo Horizonte, 2016. Disponível em:< <http://www.montana.com.br/Publicacoes2/LivrosManuais-e-Cartilhas/Guia-de-Estruturas-de-AMARU-R>>. Acesso em: 03 jun 2018.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **J Immunol Methods**, 1983.

NETTO, E.; et al.; Geremias. R. Evaluation of the toxic and genotoxic potential of acid mine drainage using physicochemical parameters and bioassays. **Environmental toxicology and pharmacology** **35** (2013) 511–516

OHGAMI, N. et al. Carcinogenic risk of chromium, copper and arsenic in CCA-treated wood. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 456–460, 2015.

PANTHER, B.C.; HOOPER, M. A.; TAPPER, N.J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. **Atmos. Environ.**, v.33, p.4087-4099, 1999

PATRA, D. K.; PRADHAN, C.; PATRA, H. K. An in situ study of growth of Lemongrass *Cymbopogon flexuosus* (Nees ex Steud.) W. Watson on varying concentration of Chromium (Cr+6) on soil and its bioaccumulation: Perspectives on phytoremediation potential and phytostabilisation of chromium toxicity. **Chemosphere**, v. 193, p. 793–799, 2018.

PEDERSEN, A. J.; OTTOSEN, L. M. Elemental analysis of ash residue from combustion of CCA treated wood waste before and after electro-dialytic extraction. **Chemosphere**, v. 65, n. 1, p. 110–116, 2006.

PFEIL, Walter; PFEIL, Michele. **Estruturas de madeira: dimensionamento segundo a NBR 7190/97 e critério das normas americanas NDS e europeia EUROCODE 5**. 6 ed. Rio de Janeiro: Gen, 2011. 224 p.

RAPOSO, P. C. et al. Mechanical properties of wood construction materials from a building from the 19th century. **Procedia Structural Integrity**, v. 5, p. 1097–1101, 2017.

REID, J. S.; KOPPMANN, R.; ECK, T. F.; ELEUTERIO, D. P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 5, p. 799-825, 2005

SÁNCHEZ, Luis Enrique. **Avaliação de impactos ambientais: conceitos e métodos**. 2008. São Paulo: Saraiva, 2008.

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.

SILVA, J.C.; OLIVEIRA, J.T.S. Avaliação das propriedades higroscópicas da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm., em diferentes condições de umidade relativa do ar. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 27, n. 2, p. 233-239, 2003.

SILVA, José de Castro. Madeira preservada: os impactos ambientais. **Revista da Madeira**, Minas Gerais, edição 100, 2006

SMITH, K. R. Health impacts of household fuelwood use in developing countries. **Unasyuva**, 2006.

SOLO-GABRIELE, H. M. et al. Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2–3, p. 213–232, 2002.

SREEDHARA, A. e Cowan, J. A..(2001)**Catalytic hydrolysis of DNA by metal ions and complexes**. *J Biol InorgChem* 6:337 - 347.

TEIXEIRA, D.E. et al. **Características de chapas de cimento-madeira com partículas de seringueira (Hevea brasiliensis Muell. Arg) tratadas com CCA**. *Floresta e Ambiente*. Brasília, V. 8, n. 1, p. 18-26, jan./dez. 2001.

TOLMASQUIM, Maurício Tiomno. **Novo modelo do setor elétrico brasileiro**. São Paulo: Saraiva/Synergia, 2011.

TORVELA, T.; TISSARI, J.; SIPPULA, O.; KAIVOSOJA, T.; LESKINEN, J.; VIRÉN, A.; LAHDE, A.; JOKINIEMI, J. Effect of wood combustion conditions on the morphology of freshly emitted fine particles. **Atmospheric Environment**, v. 87, p. 65-76, 2014.

TUMOLVA, L.; PARK, J. Y.; KIM, J. S.; MILLER, A.; CHOW, J.; WATSON, J.; PARK, K. Morphological and elemental classification of freshly emitted soot particles and atmospheric ultrafine particles using the TEM/EDS. **Aerosol Sci. Technol.**, v. 44, p. 202-215, 2010.

VENTURA-LIMA, J.; BOGO, M. R.; MONSERRAT, J. M. Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: A comparative biochemical approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 211–218, 2011.

VELMA, V.; VUTUKURU, S. S.; TCHOUNWOU, P. B. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: A critical review. **Reviews on Environmental Health**, v. 24, n. 2, p. 129–145, 2009.

VELMA, V.; VUTUKURU, S. S.; TCHOUNWOU, P. B. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: A critical review. **Reviews on Environmental Health**, v. 24, n. 2, p. 129–145, 2009.

VENTURA-LIMA, J.; BOGO, M. R.; MONSERRAT, J. M. Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: A comparative biochemical approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 3, p. 211–218, 2011.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C; JANKOWSKY, I. P. Wood preservation in Brasil: historical, current scenario and trends. **Ciência Florestal**, v. 25, n. 1, p. 257–271, 2015.

WANG, D.; XIAO, R.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v.89, p. 171–177, 2010.

WASSON, S. J. et al. Emissions of chromium, copper, arsenic, and PCDDs/Fs from open burning of CCA-treated wood. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 22, p. 8865–8876, 2005.

WILKINSON, J. G. **Industrial timber preservation**. London: The Rentokil Library/Associated Business, 1979.