INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO EM MADEIRA
PRESERVADA (*EUCALYPTUS SP.*) PELAS ESPECTROMETRIAS DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

SERGIO MATIAS PEREIRA JUNIOR

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Ivone Mulako Sato**

Versão Corrigida
Versão original disponível no IPEN

**SÃO PAULO
2014**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DETERMINAÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO EM MADEIRA
PRESERVADA (*EUCALYPTUS SP.*) PELAS ESPECTROMETRIAS DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

SERGIO MATIAS PEREIRA JUNIOR

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Ivone Mulako Sato**

Versão Corrigida
Versão original disponível no IPEN

**SÃO PAULO
2014**

Dedico este trabalho ao meu filho
Edgard.

“ I am the lord of the my destiny. “

Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof. Dra. Ivone Mulako Sato pela confiança, paciência, apoio incondicional, força nos momentos de desespero. Pelos ensinamentos não somente acadêmicos, mas de vida.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN pela oportunidade de ingresso em seu programa de pós graduação e a toda equipe e professores da Comissão de Pós Graduação – IPEN-USP.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro. Projeto: “Implantação de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (PXRFS) na preservação de madeiras por CCA em *Eucalyptus ssp*”, nº de processo 482850/2012-4, vigência: 2012 – 2015.

Agradeço ao IPT pela oportunidade da condição *sine qua non* e em me dar todo o apoio e infraestrutura na realização do meu programa de mestrado. Agradeço ao Luiz Antônio Pinto Reis pela ajuda no preparo de amostras. Ao Duílio Rondinelli, Giulliana Mondelli, Reginaldo Passos e equipe do Laboratório de Áreas Contaminadas do IPT pela disponibilidade do equipamento PXRf INNOV-X.

Agradeço à Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, Laboratório de Fluorescência de Raios X do IPEN/CNEN-SP, pela grande ajuda e facilidade nas operações de EDXRFS.

Agradeço à minha família, Marlene Monteiro Pereira, Daniel Marcos Pereira por me suportarem nos momentos difíceis, Priscila Melo Leal por não desistir de mim. À Telma Iacovino Monteiro Luperi e Rafael Amadeu Barbosa Luperi, Bruno Broris Carlos Croce e Setsuo Kaidei pela grande amizade.

Agradeço ao meu filho Edgard Monteiro de Freitas Pereira pela alegria doada a mim.

Agradeço à Dra. Andrea Tapias, Dra. Tânia Takakura e Dra. Dalva Carrocini por me ajudarem nos momentos de fraqueza.

Agradeço às pessoas que voluntariamente ou não contribuíram a conclusão desta etapa em minha vida.

DETERMINAÇÃO DE COBRE, CROMO E ARSÊNIO EM MADEIRA PRESERVADA (*EUCALYPTUS SP.*) PELAS ESPECTROMETRIAS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Sergio Matias Pereira Junior

RESUMO

O Brasil produz cerca de 2,2 milhões de metros cúbicos de madeira preservada para atender à demanda anual nos setores de transporte ferroviário, elétrico, rural e de construção civil. As espécies de madeiras mais usados são do eucalipto (*Eucalyptus sp.*) e pinus (*Pinus sp.*). A madeira preservada, utilizada para postes, dormentes, mourões e nas construções em madeira, deve estar em conformidade com as especificações exigidas pelas normas brasileiras quanto ao seu tratamento preservativo.

No Brasil, os preservativos de madeira mais utilizados e regulamentados são CCA (arseniato de cobre cromatado) e o CCB (sal de cobre cromo e boro). As técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e espectrometria de emissão de plasma acoplado (ICPOES) e espectrometria de fluorescência de raios x (XRFS) são utilizadas para a avaliação desses processos. Neste trabalho, as amostras de madeira foram obtidas de árvores de eucalipto (*Eucalyptus sp.*), provenientes de áreas de plantação do estado de Minas Gerais, Brasil. Amostras de madeira de eucalipto foram submetidas a diferentes concentrações de solução de CCA, sob pressão, atingindo retenções de 3,9; 6,7; 9,1; 12,4 e 14,0 kg de CCA por m³ de alburno. A partir dos blocos tratados foram obtidos amostras em forma de cilindros e serragem. A determinação de cobre, cromo e arsênio foi realizada pela espectrometria de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDXRF), espectrometria de fluorescência de raios X portátil (PXRF), FAAS e IAA. Neste trabalho, foram avaliados métodos de análise, sensibilidade e precisão, exatidão das técnicas analíticas relacionadas.

Palavras-chave: madeira preservada, tratamento preservativo, CCA, fluorescência de raios X portátil, fluorescência de raios X de energia dispersiva, absorção atômica.

Cu, Cr and As DETERMINATION IN PRESERVED WOODS, *EUCALIPTUS SSP*, BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRIES

Sergio Matias Pereira Junior

ABSTRACT

Brazil produces around 2.2 millions of cubic meters of treated wood to meet the annual demand of railway, electric, rural and construction sectors. The most used wood species are eucalyptus (*Eucalyptus ssp.*) and pine (*Pinus ssp.*). The treated woods used for poles, sleepers, fence posts and plywoods should be according to Brazilian norms requirements. The most usual wood preservative products used in Brazil are CCA (chromated copper arsenate) and CCB (copper chromium and boron salt). The analytical methods, such as flame atomic absorption spectrometry (FAAS), plasma inductively coupled optical emission spectrometry (ICPOES) and X-ray fluorescence spectrometry (XRFS) have been used for the analytical control of those treatment processes. In this work, the eucalyptus trees (*Eucalyptus ssp*) samples was obtained from Minas Gerais State, Brazil, cut plantation areas. Under pressure, eucalyptus wood samples were submitted to different concentration of CCA solution reaching 3.9, 6.7, 9.1, 12.4 and 14.0 kg of CCA by m⁻³ sapwood retentions. Samples in cylinders and sawdust forms were obtained from treated wood samples. Copper, chromium and arsenic determination was performed using the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRFS), portable X-ray fluorescence spectrometry (PXRFS), flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and instrumental neutron activation analysis. In this work, the method of analysis, sensitivity, precision and accuracy performances of the related techniques were outlined.

Key-words: Treated wood, CCA treatment, portable X-ray fluorescence, energy dispersive X-ray fluorescence, flame absorption atomic

SUMÁRIO

1 . INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Madeira Preservada.....	12
1.2 Espectrometrias de fluorescência de raios X.....	17
1.2.1 Métodos de análise usados na espectrometria de fluorescência de raios X.....	20
1.2.2 Métodos de análise usados na produção de madeira preservada.....	21
2 . OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo geral	23
2.2 Objetivos específicos.....	23
3 . MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Coleta de madeira de eucalipto	24
3.2 Obtenção de amostras de cilindros maciços e de serragem tratados	24
3.2.1 Obtenção de amostras de blocos de madeira.....	26
3.2.2 Tratamento de amostras de blocos de madeira com CCA-C.....	27
3.2.3 Obtenção de amostras de cilindros maciços tratados.....	27
3.2.4 Obtenção de amostras de serragem tratada	27
3.3 Determinação de Cu, Cr e As	29
3.3.1 Análise por EDXRF e PXRF	29
3.3.2 Análise por FAAS	31
3.4 Cálculo da retenção.....	33
3.5 Análise por INAA.....	34
4 . RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1 Cálculo da retenção	34
4.2 Resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS.....	35
4.3 Comparação de resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS e INAA.....	36
4.4 Resultados de Cu, Cr e As determinados por EDXRF e PXRF.....	39
4.4.1 Composição química elementar de alburno de eucalipto.....	39
4.4.2 Resultados de Cu, Cr e As.....	40
4.5 Comparação de resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS, EDXRF e PXRF..	42
5 . CONCLUSÕES	45
6 . CONTINUIDADE DO TRABALHO	47
7 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

Lista de Figuras

Figura 1 Padrões de texturas e cores de madeiras nativas brasileiras e exóticas.....	12
Figura 2 Organismos xilófagos. Fungos, cupins, brocas-de-madeira, perfuradores marinhos.....	13
Figura 3 Autoclave industrial para tratamento de madeira sob pressão.....	16
Figura 4 Ilustração do fenômeno de fluorescência de raios X e esquema de transições eletrônicas.....	17
Figura 5 Espectro de emissão fluorescência de raios X de madeira preservada com CCA-C	19
Figura 6 Configuração básica de PXRF.....	20
Figura 7 Método colorimétrico padrão de AWWA – Coloração azulada indica presença do elemento cobre	22
Figura 8 Área de plantação de madeira de Eucaliptus s.p.....	24
Figura 9 Desdobro das costaneiras e blocos de madeira maciça	25
Figura 10 Autoclave de escala laboratorial.....	26
Figura 11 Amostras de blocos de madeira sem tratamento e tratados por CCA.....	26
Figura 12 Amostras de cilindro maciço tratado.....	27
Figura 13 Moinho tipo Willey e amostras de serragem tratada.....	28
Figura 14 Pastilhas prensadas de dupla camada de alburno de eucalipto.....	28
Figura 15 Espectrômetro da SHIMADZU Co., modelo Rayny 720.....	29
Figura 16 Espectrômetro de PXRF da InnovX Systems, modelo Alpha.....	30
Figura 17 Espectrômetro de absorção atômica (VARIAN, modelo SpectrAA 200).....	32
Figura 18 Cu, Cr e As, determinados por FAAS e INAA, em função da retenção determinada.....	38
Figura 19 Cu, Cr e As, determinados por FAAS, EDXRF e PXRF em amostras de blocos maciços tratados função da retenção determinada.....	43

Lista de Tabelas

Tabela 1 Características e finalidades dos preservativos utilizados no tratamento das madeiras.	15
Tabela 2 . Condições de medida estabelecidas no espectrômetro EDXRF da SHIMADZU Co., modelo Rany 720	30
Tabela 3 Condições de medida estabelecidas no espectrômetro PXRF da INNOV-X Systems, modelo Alpha	31
Tabela 4 Condições de medida do espectrofotometro FAAS da VARIAN, modelo SpectrAA 200	32
Tabela 5 Valores de retenção de CCA esperada de determinada nos blocos de madeira tratada por FAAS	35
Tabela 6 Resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS.....	36
Tabela 7 Comparação de valores das médias de Cu, Cr e As, determinados por FAAS e INAA.....	38
Tabela 8 Composição química de alburno da madeira de Eucalyptus sp.....	39
Tabela 9 Resultados de Cu, Cr e As determinados por EDXRF, $\mu\text{g g}^{-1}$	40
Tabela 10 Resultados de Cu, Cr e As determinados por PXRF, $\mu\text{g g}^{-1}$	41
Tabela 11 Comparação de valores das médias de Cu, Cr e As determinados por FAAS, EDXRF e PXRF.....	45

Lista de Abreviaturas

μXRF – Micro fluorescência de raios X

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABRAF - Associação de Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas

AWPA - American Wood Protection Association

CA-B - Cobre e tebuconazole

CCA-C - Arseniato de cobre e cromo tipo C

CCB - Borato de cobre e cromo

EDXRF - Fluorescência de raios X de dispersão de energia

FAAS - Espectrometria de absorção atômica de chama

ha – Hectare

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICPOES - Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido

INAA - Análise por ativação neutrônica

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas

LIBS - Laser Induced Breakdown Spectroscopy

PF - Parâmetros Fundamentais

PXRF - Fluorescência de raios X portátil

TRXRF - Fluorescência de raios X de dispersão total

UPM - Usina de Preservação de Madeiras

WDXRF - Fluorescência de raios X de dispersão de comprimento de onda

XRFS - Espectrometria de fluorescência de raios X

1 INTRODUÇÃO

1.1 Madeira Preservada

A madeira é um dos recursos naturais mais importantes da Terra. Desde os primórdios da humanidade, devido às suas propriedades, ela ocupou um lugar de destaque no desenvolvimento da civilização (Lepage et al., 1986). Ela encontra-se disponível, dentre nativas brasileiras ou exóticas, em uma ampla variedade de padrões de texturas, cores (FIG. 1) e densidades; e pode ser facilmente trabalhada com máquinas e ferramentas suportando grandes cargas, como o aço (Wilkinson, 1979).

Figura 1 Padrões de texturas e cores de madeiras nativas brasileiras e exóticas. (IPT, 2014)

A versatilidade e facilidade de manuseio, somadas às suas propriedades mecânicas, principalmente densidade faz da madeira um material altamente competitivo e comparável a materiais como aço, concreto e polímeros em diferentes aplicações e uso. Ainda, apresenta uma vantagem, em relação aos materiais sintéticos, por tratar-se de um recurso natural renovável.

Entretanto, devido à natureza orgânica de seus constituintes, a madeira tem a sua durabilidade comprometida por uma série de agentes biológicos. Dentre os vários grupos de organismos capazes de causar danos à madeira, os principais são os xilófagos, devido a madeira ser sua principal fonte de alimento. Os organismos xilófagos de maior importância são os fungos (FIG. 2 - A), no grupo dos micro-organismos, e os cupins e brocas-de-madeira, no grupo dos insetos (FIG. 2 - B, C). Ainda, no caso de madeiras instaladas no meio marinho, os moluscos e crustáceos (FIG. 2 - D) são agrupados sob a denominação de perfuradores marinhos (Lelis et al., 2001).

Figura 2 Organismos xilófagos. Fungos (A), cupins (B), brocas de madeira (C), perfuradores marinhos (D). (Fotos: arquivo IPT – Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis)

A preservação de madeiras tem como objetivo o aumento da sua durabilidade por meio de um tratamento químico, tratamento térmico, controle biológico, modificação química e outras. A prática de preservação de madeiras já era adotada por muitas civilizações antigas; mas, a ciência da preservação de madeiras teve início somente no século XIX. Sua industrialização iniciou-se na Inglaterra, fornecendo grandes quantidades de dormentes e postes de alta resistência para o crescente sistema de ferrovia e de telégrafo (Wilkinson, 1979).

Em decorrência do desenvolvimento industrial, a maioria dos países iniciou o desenvolvimento de processos químicos para a preservação da madeira. O início da aplicação de produtos preservativos de madeira no Brasil data de 1880 (Lepage et al., 1986).

No Brasil, a exploração das espécies nativas, por atividade madeireira ilegal e predatória, conduz a uma perspectiva de desaparecimento de quase 20% da cobertura florestal da região amazônica, em menos de 50 anos (Zenid et al., 2009). Dentro de atuais restrições e controle legais sobre a exploração das florestas nativas, encontra-se inserida o incentivo para o consumo de madeiras de reflorestamento como o pinus (*Pinus spp.*) e o eucalipto (*Eucalyptus sp.*). Estas espécies têm como vantagens serem de ciclo curto, ou seja, podem ser colhidas entre cinco a vinte anos com alta produção por hectare, mas são consideradas de baixa resistência natural necessitando para algumas utilizações a adoção de práticas de preservação de madeiras.

Entre 1995 e 1996, existiam 68 empresas de preservação de madeira brasileiras, com capacidade de produção anual estimada em 865.000 m³. Ainda hoje, a demanda de madeira preservada continua em grande expansão (Barillari, 2002). Atualmente, estão cadastradas cerca de 170 UPMS junto ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), com estimativa de produção, no ano de 2013, de 2,2 milhões de metros cúbicos de madeira preservada segundo pesquisas de mercado (ABPM, 2014).

Segundo a Associação de Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF, 2013), em 2012, a área ocupada por plantios florestais de Eucalyptus e Pinus no Brasil totalizou 6.664.812 ha. Entre os dois grupos de espécies florestais plantadas, o eucalipto representa 76,6% da produção total de madeira, enquanto o pinus corresponde a 23,4%. Em 2009, foram consumidos cerca de 182.454.125 milhões m³ de florestas plantadas. Deste total, 83,9% referem-se ao consumo de eucalipto e 16,1% de pinus. O segmento de celulose e papel é o principal consumidor, absorvendo cerca de 35,2% das toras produzidas, seguida pela lenha industrial (24,5%).

A preservação de madeiras no Brasil é um segmento da indústria madeireira regulado por órgãos federais e estaduais. Ao nível federal, o IBAMA é responsável pelo cumprimento dos dispositivos legais no setor (inclusive, os critérios estabelecidos para a aprovação de registro de produtos preservativos de madeira) com base as diretrizes estabelecidas pela Portaria Interministerial n° 292 de 28/04/1989 (Brasil, 1989) e Instrução Normativa n° 5 de 20/10/1992 (Brasil, 1992).

Dentro de uma ampla variedade de produtos preservativos de madeira, os critérios de uso, manuseio e disposição são orientados pelas normas e especificações internacionais e nacionais. Atualmente, os preservativos mais utilizados nas usinas de preservação são CCA-C (arseniato de cobre e cromo), CCB (borato de cobre e cromo), e em menor volume o óleo creosoto e CA-B (cobre e tebuconazole). Algumas características como origem, consumidores e desvantagens destes preservativos são apresentadas na TAB. 1.

Tabela 1 Características e finalidades dos preservativos utilizados no tratamento das madeiras (IBAMA, 2010; Townsend et al., 2006)

<i>Preservativo</i>	<i>Natureza dos constituintes</i>	<i>Produção/Origem</i>	<i>Principais consumidores por setores</i>	<i>Principais desvantagens</i>
CCA-C	Inorgânica	Nacional e Importado	Ferrovário, elétrico, rural e construção civil	Restrições internacionais quanto à presença de arsênio e cromo
CCB	Inorgânica	Nacional	Ferrovário, elétrico, rural e construção civil	Restrições internacionais quanto à presença de cromo
CA-B	Inorgânica/ Orgânica	Importado	Construção civil	-
Óleo Creosoto	Orgânica	Nacional	Ferrovário, elétrico e rural	Aspectos relacionados à higiene e segurança. Exudação.

Apesar do CCA ter o seu uso restringido para a maioria das utilizações residenciais nos Estados Unidos (US EPA, 2003) uma grande quantidade de madeira ainda é tratada com este preservativo para atender à demanda dos setores ferroviários, elétrico, rural e estruturas. Atualmente, o Brasil adota uma política similar dos EUA, em que a grande maioria das UPMs utiliza o preservativo CCA aplicado sob pressão em autoclaves industriais (FIG. 3), em madeiras de pinus e eucalipto (Geraldo, 2005). No Brasil, ainda não há restrições legais quanto à utilização de madeira preservada para uso residencial.

Figura 3 Autoclave industrial para tratamento de madeiras sob pressão
(Foto: arquivo IPT – Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis).

Devido à grande demanda por madeiras de reflorestamento preservada com CCA, um montante de 2,2 milhões de metros cúbicos para o ano de 2013 (ABPM, 2014), torna-se relevante a necessidade do controle de qualidade no processo produtivo com inspeções periódicas em instalações, em locais de estocagem e disposição de resíduos por meio de técnicas analíticas ágeis e confiáveis.

1.2 Espectrometrias de fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X (Müller, 1972 ; Jenkins, 1981 ; Lachance e Claisse, 1994 ; Tsuji et al., 2004 ; Beckhoff et al., 2006 ; Potts & West, 2008) baseia-se na obtenção de um espectro de emissão fluorescente característico do elemento químico a partir de uma fonte de excitação controlada, que pode ser um feixe de partículas e/ou feixe de elétrons primários provenientes de aceleradores de elétrons (Síncrotron) ou tubos de raios X, ou ainda radiações alfa proveniente de fontes radioativas. Devido às transições eletrônicas distintas de elementos químicos, estes emitem espectros com linhas de emissão características, com energia definida, que permitem a realização de análises qualitativas e quantitativas. O fenômeno de fluorescência ocorre quando a partir de uma fonte de excitação, os elétrons de camadas mais internas do átomo são ejetados da camada eletrônica (FIG. 4). No processo de transição eletrônica, os elétrons de camadas mais externas preenchem a vacância produzida nas camadas mais internas, obedecendo à lei da mecânica quântica.

Quando ocorre transição eletrônica de camadas L, M e N para a camada K, obtém-se espectro da série K (radiações características $K\alpha$, $K\beta$ e $K\gamma$). O espectro da série L (radiações características $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$) é obtido quando ocorre transição eletrônica das camadas M, N e O para a camada L. Os espectros de emissão das séries M e L (FIG. 4) ocorrem de forma similar envolvendo as transições eletrônicas de camadas mais externas.

Figura 4 Ilustração do fenômeno da fluorescência e esquema das transições eletrônicas.

(Oxford LAB, 2014; Portugal, 2014)

A detecção destas radiações fluorescentes características pode ser realizada utilizando-se diferentes configurações como WDXRF (fluorescência de raios X de dispersão de comprimento de onda), EDXRF (fluorescência de raios X de dispersão de energia), TRXRF (fluorescência de raios X de dispersão total), μ XRF (micro fluorescência de raios X) e PXRF (fluorescência de raios X portátil).

As diferentes configurações integram a denominada espectrometrias de fluorescência de raios X. Elas têm sido muito utilizadas em diversas áreas de P&D na caracterização química de materiais nas áreas de engenharia e ciência dos materiais (ligas e aços especiais, supercondutores, medida de espessura de filmes finos metálicos, biomateriais), geologia (minerais, rochas, minérios), meio ambiente (solos, efluentes líquidos e sólidos, sedimentos, plantas bioindicadores de poluição metálica e aerossóis), forense (tecidos, balística) e biomédica (plantas, fitoterápicos, alimentos, dietas e fluidos orgânicos).

As avaliações de instrumentações analíticas de diferentes configurações, de métodos (compensação e matemáticos) e de *softwares* para processamento de dados têm sido realizadas pelos autores como Tsuji et al. (2004) e Beckhoff et al. (2006) nas áreas de mineralogia, biologia, medicina, arqueologia, microeletrônica entre outras.

O espectrômetro de fluorescência de raios X (EDXRF) é constituído por um tubo de raios X, de anodos diferentes, como fonte de excitação e opera com alta tensão (até 50kV) e baixa corrente (até 1000 μ A) utilizando sistema de refrigeração eletrônico. As linhas de emissão características dos elementos são medidas pelos semi condutores sólidos tipo Si(Li) e SDD (Silicon Drift Detector). Um exemplo de espectro de emissão fluorescência de raios X (contagem em função da energia) utilizando uma fonte de Rh de madeira preservada com CCA-C é mostrado na FIG. 5.

A espectrometria de fluorescência de raios X portátil (PXRF) tem se desenvolvido rapidamente nos últimos anos, principalmente devido aos avanços na miniaturização e na tecnologia de semicondutores. Como outras instrumentações de XRF, basicamente, a sua configuração consiste em uma fonte de excitação, porta amostra, detector e analisador e processador de pulso (FIG. 6). A portabilidade significa a seleção e integração de todos esses componentes com ênfase na minimização da massa e do consumo de energia em um instrumento ergonomicamente projetado (Potts e West, 2008).

Figura 5 Espectro de emissão fluorescência de raios X de madeira preservada com CCA-C (Arquivo IPEN – Laboratório de Fluorescência de Raios X)

Os recentes desenvolvimentos de unidades portáteis têm permitido múltiplas aplicações em campo, principalmente pela rápida identificação de elementos. Ela tem sido usada em diversas aplicações como para a análise de metais em solo e sedimentos (Alov, Bulgachev, Oskolok, 2001; Mäkinen et al., 2005), análise de artefatos e obras de arte (Bohlen, 2004) e na classificação de resíduos, incluindo os oriundos da preservação de madeiras (Jacobi et al., 2007a, 2007b).

Na área de preservação de madeira, o desempenho da PXRF foi estudado em relação à precisão, limite de detecção, profundidade efetiva de análise e exatidão das leituras por Block et al. (2007), para arsênio em madeira tratada com preservativo CCA. Entretanto, o As é apenas um dos componentes da formulação do CCA. Portanto, estudos mais aprofundados devem ser estendidos para determinação de As, Cu e Cr para uma avaliação adequada do desempenho da PXRF pelo setor madeireiro.

A contaminação dos resíduos de madeira industrializada por preservativos de madeira como CCA pode limitar as oportunidades de reciclagem. Com objetivo de separar o resíduo de madeira preservada de outras não preservadas, estudos comparativos entre as técnicas de XRF e *laser induced breakdown spectroscopy* (LIBS) foram realizados por Solo – Gabriele et al. (2004), constatando que a técnica de XRF foi capaz de detectar rapidamente a presença de CCA, de forma qualitativa, mesmo em madeiras revestidas por pintura ou com elevado teor de umidade. Também foi capaz de distinguir a presença do uso de preservativos alternativos ao CCA como o CA-B. Parson et al (2013) determinou As em solo contaminado utilizando PXRF e discute a influência de condições de medida e preparação de amostras.

Figura 6 Configuração básica de PXRF (Thermo scientific, 2014)

A quantificação dos elementos químicos em campo, pela PXRF, é uma tarefa complexa que requer cuidados especiais em relação ao efeito da matriz (físicos e químicos). O efeito físico é relacionado com o tamanho das partículas, irregularidade da superfície, mineralogia e umidade da amostra; e o efeito químico é relacionado com efeitos de absorção, efeito de intensificação e interferências espectrais. A introdução de correções adequadas tornam os resultados de análise confiáveis; tornando a PXRF viável em aplicações em campo.

1.2.1 Métodos de análise usados na espectrometria de fluorescência de raios X

Os métodos de análise, denominados métodos de compensação, como curvas de calibração, padrão interno, método de adição, método de *Compton* e outros (Müller, 1972; Jenkins, 1981, Beckhoff et al., 2006) são usados nas análises químicas de diferentes

matrizes. Nos espectrômetros modernos, encontram-se disponíveis *softwares* destes métodos com um tratamento estatístico básico de dados.

Os métodos matemáticos são algoritmos (Lachance e Claisse, 1994) para a correção de efeitos matriciais interelementares, predominantes numa análise por fluorescência de raios X. Atualmente, os métodos de Parâmetros Fundamentais (PF) e de α -coeficientes são os métodos mais consolidados nas análises químicas em diversos materiais como aços, ligas, solos, sedimentos, rochas, minérios e outros. Neste método, um coeficiente de sensibilidade para cada elemento é calculado relacionando a intensidade fluorescente teórica (calculada utilizando constantes físicas como coeficiente de absorção de massa, coeficiente de absorção fotoelétrica, rendimento de fluorescência e outros) com a intensidade fluorescente experimental. O *software* dos espectrômetros comerciais modernos determinam esses coeficientes utilizando os dados de biblioteca/*library* e dados experimentais inseridos; permitindo a determinação dos elementos, em diferentes matrizes.

1.2.2 Métodos de análise usados na produção de madeira preservada

Diversos métodos de análises químicas são empregados em diferentes etapas de produção da madeira preservada, desde um simples ensaio colorimétrico à utilização de diferentes técnicas instrumentais de análise. Segundo a *American Wood Protection Association* (AWPA), a identificação da presença de cobre em madeira preservada pode ser realizada por meio de um simples método colorimétrico padrão (AWPA A3-08, 2012) (FIG. 7). Os métodos de análise AWPA A11-93,2007 e AWPA A21-08,2012, utilizando a espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS) e espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICPOES), respectivamente, são considerados métodos padrões e são recomendados pela AWPA para determinação de Cu, Cr e As em madeira preservada.

A espectrometria de EDXRF, método: AWPA A9-12, 2012, tem sido usada para a análise de composição em madeira preservada. O procedimento analítico necessita de preparação de amostras, envolvendo etapas de moagem, homogeneização e compactação das amostras e requer uma considerável quantidade de amostras pré-tratadas (> 3g).

Figura 7 Método colorimétrico padrão. Coloração azulada indica presença do elemento cobre

O método padrão XRF-AWPA A9-12 provê algumas recomendações quanto a avaliação na precisão dos resultados, mas somente uma orientação quanto a avaliação de repetitividade e reprodutibilidade é apresentado. Nesta mesma norma é relacionado à falta de materiais de referência certificados e à dificuldade quando à avaliação da exatidão do método.

A não disponibilidade de materiais para calibração é destacada em estudos realizados por Hou et al. (2004) e Kalnicky e Singhvi (2001), ressaltando a inexistência de materiais certificados de madeira preservada. Até o momento, o método AWPA A11-93 não está completo a suportar uma avaliação da exatidão; futuros estudos são recomendados.

Entretanto, as características de PXRF como a disponibilidade do equipamento no campo, permitindo análises químicas *in situ*, rapidez nas tomadas de decisão, baixo custo das análises e não geração de resíduos são fatores determinantes na eleição desta técnica para o setor madeireiro. Ainda, a técnica é recomendada pela Agenda 2020-Technology Alliance (2010) composta por setores como *American Forest & Paper Association*, *Institute of Paper Science & Technology*, *Georgia Institute of Technology* e pelo *Industrial Technologies Program* e *Department of Energy* do U.S.A, para o setor madeireiro; tendo uma expectativa de sua completa implantação até 2020.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho das espectrometrias de fluorescência de raios X (EDXRFS e PXRFS) na determinação de cobre, cromo e arsênio em madeiras de eucaliptos (*Eucalyptus sp.*) preservados com CCA tipo C.

2.2 Objetivos específicos

Preparar corpos de prova de madeira de eucalipto tratados com diferentes retenções de preservativo CCA e

Estabelecer e avaliar método de análise para a determinação de cromo, cobre e arsênio em corpos de prova de madeiras, seguindo as etapas relacionadas a seguir:

- Determinar os teores de Cu, Cr e As por FAAS e avaliar o método em termos de precisão e exatidão;
- Estabelecer os parâmetros instrumentais de medida como excitação, área de irradiação, tempo de contagem e outros nos espectrômetros de EDXRF e PXRf;
- Avaliar a precisão do método de Parâmetros Fundamentais a partir de cálculos de repetitividade, incerteza da medida e limites de quantificação, conforme os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 e guia CITAC/EURACHEM.
- Avaliar a exatidão do método de Parâmetros Fundamentais a partir de comparação os resultados de análise (EDXRFS e PXRFS) com os dados de FAAS

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Coleta de madeira de eucalipto

As amostras de costaneiras de madeira de eucalipto (*Eucalyptus sp.*) de cinquenta centímetros de comprimento foram obtidas de uma área de plantação de corte no estado de Minas Gerais, Brasil (FIG. 8). Estas amostras foram preparadas na forma de blocos maciços, utilizando o alburno da árvore.

Figura 8 Área de plantação em Minas Gerais de madeira de *Eucalyptus sp.*

3.2 Obtenção de amostras de cilindros maciços e de serragem tratados

3.2.1 Obtenção de amostras de blocos de madeira

Amostras de desdobros (FIG. 9a) foram obtidas de 4 costaneiras; de cada desdobro são obtidas cerca de 12 blocos de madeira, com as dimensões 3,0 x 3,0 cm (largura e comprimento, respectivamente) e 5,0 cm de espessura (FIG. 9b). Foram selecionados 15 blocos de madeira maciça, de costaneiras diferentes, para processo de tratamento com CCA-C.

Figura 9 Desdobro das costaneiras (a) e blocos de madeira maciça (b).

3.2.2 Tratamento de amostras de blocos de madeira com CCA-C

Cinco retenções diferentes de CCA-C (4,0; 6,5; 9,6; 12,8 e 16,0 kg de CCA/m³ de alburno) foram escolhidas; estas são as correntemente empregadas nas mais variadas aplicações de madeiras tratadas nos diversos setores da construção civil. As retenções foram realizadas em triplicatas.

Inicialmente, os blocos de madeira foram climatizados, em sala climatizada, a 24 °C e 75% de umidade relativa até a umidade de equilíbrio da madeira.

As retenções de CCA foram obtidas submetendo os blocos a uma impregnação sob pressão, em uma autoclave de escala laboratorial (FIG. 10). Um vácuo inicial de 650 mm de Hg foi aplicado durante trinta minutos, seguido da imersão em solução de CCA sob a pressão de 12 kgf cm⁻³, durante uma hora e trinta minutos. Novamente, foi aplicado um vácuo final de 650 mm de Hg durante trinta minutos. Em seguida, os blocos foram retirados da autoclave, secos (45 ± 10 °C) e novamente climatizados a 24 °C e 64% de umidade relativa até a umidade de equilíbrio da madeira. Na FIG. 11 são mostrados os blocos “branco”, sem tratamento (a) e os blocos tratados por CCA (b).

Figura 10 Autoclave de escala laboratorial. (Foto: arquivo IPT – Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis)

Figura 11 Amostras de blocos de madeira sem tratamento (a) e tratados com CCA (b). (Foto: arquivo IPT – Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis)

3.2.3 Obtenção de amostras de cilindros maciços tratados

Amostras de cilindros de madeira maciços, 2,4 cm de diâmetro e uma altura média de 2,5 cm, foram retirados dos blocos de madeira tratados com auxílio de serra-copo (FIG. 12). As superfícies dos cilindros foram tratadas com uma lixa de papel 100 mesh para obtenção de uma superfície plana e uniforme, adequada para análises por EDXRF e PXRF.

Quinze amostras de blocos de madeira, três para cada retenção distinta, mais três amostras “branco”, sem retenção, foram selecionadas para as análises químicas.

Figura 12 Amostra de cilindro maciço tratado

3.2.4 Obtenção de amostras de serragem tratada

Após a retirada de amostras de cilindro do bloco de madeira, o alburno excedente, foi moído (até a granulometria de 100 mesh) em moinho de facas tipo Willey e homogeneizada para obtenção de serragens não tratadas (amostra “branco”) e tratadas

(FIG. 13). Estas amostras de serragem foram utilizadas para determinação de cobre, cromo e arsênio por FAAS.

Uma fração da serragem não tratada foi preparada em forma de pastilha prensada de dupla camada (FIG. 14), utilizando-se uma prensa hidráulica (marca B. Herzog, modelo HTPO) para caracterização química do alburno.

Figura 13 Moinho tipo Willey (a) e amostras de serragem tratada (b).

Figura 14 Pastilhas prensadas de dupla camada de alburno de eucalipto.

3.3 Determinação de Cu, Cr e As

3.3.1 Análise por EDXRF e PXRF

As amostras de cilindros maciços tratados e não tratados de madeira foram diretamente analisados no espectrômetro EDXRF da SHIMADZU Co., modelo *Rayny* 720 (FIG. 15) utilizando-se o método de Parâmetros Fundamentais. Todas as análises foram realizadas com triplicata de medidas. As condições experimentais de medida estabelecidas no espectrômetro são apresentadas na TAB. 2.

Figura 15 Espectrômetro da SHIMADZU Co., modelo Rayny 720.

Tabela 2 Condições de medida estabelecidas no espectrômetro da SHIMADZU Co., modelo Rayny 720

Parâmetros	Condições
Tubo de Raios X	Rh
Tensão	50 kV
Corrente	Ajustável (1000 μ A máxima)
Detector	Si(Li)
Atmosfera	Ar
Colimador	10 mm
Tempo de contagem	100 s
Área irradiada	78 mm ²
Linhas de emissão	K α para todos os elementos e K β para As

As mesmas amostras de cilindros maciços foram analisadas no espectrômetro de fluorescência de raios X portátil de Marca INNOV-X Systems, modelo Alpha (FIG. 16). As análises foram realizadas utilizando-se programa de *software* denominado “Soil Characterization“, que utiliza basicamente do algoritmo de Parâmetros Fundamentais. As condições de medida encontram-se relacionadas na TAB. 3.

Figura 16 Espectrômetro PXRF da InnovX Systems, modelo Alpha.

Tabela 3 Condições de medida estabelecidas no espectrômetro PXRF, marca Innov-X Systems, modelo Alpha.

Parâmetros	Condições
Tubo de raios X	Ag
Tensão	40 kV
Corrente	50 μ A
Detector	SDD (Silicon Drift Detector)
Atmosfera	Ar
Tempo contagem	40s
Área de irradiação	78 mm ²
Linhas de emissão	CuK α , CrK α e AsK α
Número de repetições de medida	3

3.3.2 Análise por FAAS

Os elementos cobre, cromo e arsênio foram determinados nas amostras de serragem tratadas utilizando-se o método NBR 6232- 2013 (ABNT, 2013), que é uma norma brasileira baseada na norma AWWA A11-93 (método padrão para análise de madeira tratada) (AWWA, 2007), utilizando-se espectrômetro da marca VARIAN, modelo SpectrAA 200 (FIG. 17). As condições de determinação para os elementos cobre, cromo e arsênio são mostradas na TAB. 4.

Figura 17 Espectrômetro de absorção atômica de chama, marca VARIAN, modelo SpectrAA 200.

Tabela 4 Condições de medida do espectrofotômetro FAA, marca VARIAN, modelo SpectrAA 200.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Chama	Intervalo das soluções padrão* (mg l ⁻¹)
Cu	324.8	Ar-Acetileno	5 – 20
Cr	357.9	Ar-Acetileno	5 - 20
As	193.7	Ar-Acetileno	25 - 100

* Intervalo das concentrações para as curvas de calibração individuais.

3.4 Cálculo da retenção

O cálculo da retenção de CCA-C foi realizado a partir da determinação da densidade aparente do alburno dos blocos de madeira (ABNT, 1997), massa analisada e determinações dos elementos cobre, cromo e arsênio por FAAS (ABNT, 2013).

A densidade aparente ρ_{ap} é uma massa específica convencional, definida pela razão entre massa e o volume de corpos de prova com teor de umidade de 12%, sendo dada por:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{12}}{V_{12}}$$

Onde:

m_{12} é a massa de madeira a 12% de umidade, em quilogramas,

V_{12} é o volume da madeira a 12% de umidade, em metros cúbicos.

A retenção de CCA-C em quilogramas por metro cúbico, base óxida, calculada por:

$$Retenção\ CuO = \frac{(1,2518 \times C \times 250)}{m \times 10000} \times D \times 10$$

$$Retenção\ CrO_3 = \frac{(1,923 \times C \times 250)}{m \times 10000} \times D \times 10$$

$$Retenção\ As_2O_5 = \frac{(1,5339 \times C \times 250)}{m \times 10000} \times D \times 10$$

$$Retenção_{Total} = retenção_{CuO} + retenção_{CrO_3} + retenção_{As_2O_5}$$

Onde:

C = concentração de cada elemento obtida no espectrofotômetro, em microgramas por grama.

m = massa da amostra, em gramas.

D = densidade da amostra, em gramas por centímetro cúbico.

3.5 Análise por INAA

As análises, por INAA, foram executadas no Laboratório de Radioquímica/CRPq utilizando o reator nuclear IEA-R1 do IPEN. Durante o procedimento de análise, materiais de referência certificados (NIST: National Institute for Standards and Technology, USA - SRM 1577b Bovine Liver, NIST SRM 2702 Marine Sediment e CTA: Institute of Polish Nuclear Chemistry and Technology, Poland FFA-1 Fine Fly Ash) foram analisadas conjuntamente com as amostras de serragem tratada para avaliação da exatidão. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculo da retenção

A natureza biológica da madeira como, variações da anatomia, densidade, flutuações dos teores de celulose e lignina ocasionam retenções diferenciadas entre os valores esperados e valores “reais” no tratamento preservativo de madeiras(Vidaurre, 2011).

A retenção de preservativo CCA, nos blocos de madeira tratados, foi determinada utilizando do método padrão ABNT NBR 6232 – 2013, em que são considerados os teores de Cu, Cr e As determinados por FAAS, massa analisada e densidade aparente determinada segundo ABNT NBR 7190:1997 dos blocos de madeira.

Na TAB. 5, encontram-se relacionados os valores esperados de retenção (4,0 ; 6,5 ; 9,6 ; 12,8 e 16,0 kg de CCA por m⁻³ madeira), densidade aparente de cada bloco, e valores “reais”/determinados de retenção para cada um blocos de madeira preservada. O resultado demonstra claramente uma retenção diferenciada entre a retenção esperada e determinada; uma variação de 2,5 a 31,9 % que pode ser observada em relação a DRR (desvio relativo de retenção). Um dos fatores pode ser atribuído a diferença de densidade aparente dos blocos que apresentou uma variação de DDA 29,7% (DDA: desvio de densidade aparente =: $\{[(\text{densidade maior} - \text{densidade menor})/\text{densidade maior}] \times 100\}$, cuja densidade estão relacionados principalmente com a anatomia da madeira e teores de celulose e lignina.

Tabela 5 Valores de retenção de CCA esperada e determinada nos blocos de madeira tratada por FAAS.

Amostra No.	Retenção esperada (kg m ⁻³)	Densidade aparente (kg m ⁻³)	Retenção média determinada (kg m ⁻³)	DRR (%)
No. 1	-	-	-	-
No. 2	-	-	-	-
No. 3	-	-	-	-
No. 4	4,0	664	3,4	15,0
No. 5	4,0	485	3,9	2,5
No. 6	4,0	513	4,4	10,0
No. 7	6,5	596	6,7	3,1
No. 8	6,5	526	6,8	4,6
No. 9	6,5	520	5,1	21,5
No. 10	9,6	690	10,8	12,5
No. 11	9,6	519	9,1	6,2
No. 12	9,6	523	6,1	36,5
No. 13	12,8	689	13,8	7,8
No. 14	12,8	523	7,8	39,1
No. 15	12,8	514	12,5	2,3
No. 16	16,0	668	14,9	6,9
No. 17	16,0	530	13,9	13,1
No. 18	16,0	496	14,0	12,5

DRR (Desvio relativo de retenção): $\{[(\text{densidade maior} - \text{densidade menor})/\text{densidade maior}] \times 100\}$

4.2 Resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS

Cu, Cr e As foram determinados utilizando-se o método padrão FAAS (ABNT, 2013) nas amostras de serragem tratada, no Laboratório de Árvores, Madeiras e Móveis (LAMM) do IPT. Este método de análise foi acreditado pelo INMETRO (Selo No. 0269/Acreditação No. CRL 0269/fl.11) em 2013.

Na TAB. 6, encontram-se relacionados os teores Cu, Cr, As (média e desvio padrão - DP e desvio padrão relativo, DPR%). Verifica-se uma boa repetitividade do método onde os valores de DPR% mostraram-se <1,0% (0,1 – 0,9%), indicando uma ótima

repetitividade do método. A amostra “Branco” apresentou valores de Cu: 10 ± 3 ; Cr: 19 ± 6 ; As: $19 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$.

Tabela 6 Resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS, ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Am.No./Retenção determinada (kg m ⁻³)	Cu Média±DP	DPR%	Cr Média±DP	DPR %	As Média±DP	DPR %
No. 1/0,0	12,0±0,3	2,5	26,0±0,1	0,4	35,0±4,0	11,4
No. 2/0,0	6,0±0,1	1,7	14,0±0,1	0,7	14,0±6,0	42,9
No. 3/0,0	13,0±0,1	0,8	18,0±0,1	0,6	7±8	114,28
No. 4/3,4	577±45	7,8	712±1	0,1	1098±10	0,9
No. 5/3,9	748±2	0,3	2600±4	0,2	1720±10	0,6
No. 6/4,4	793±3	0,4	2709±3	0,1	1839±6	0,3
No. 7/6,7	1215±3	0,3	3302±13	0,4	2412±16	0,7
No. 8/6,8	1350±4	0,3	3723±20	0,5	2794±7	0,3
No. 9/5,1	1171±6	0,5	2925±5	0,2	2079±8	0,4
No. 10/10,8	1862±4	0,2	4857±20	0,5	3809±9	0,2
No. 11/9,1	1765±1	<0,1	4519±21	0,4	3368±8	0,2
No. 12/6,1	1304±5	0,4	3717±14	0,4	2471±5	0,2
No. 13/13,8	2678±10	0,4	6645±34	0,5	5476±5	0,1
No. 14/7,8	1678±8	0,5	4683±6	0,1	3178±9	0,3
No. 15/12,5	2194±9	0,4	5766±11	0,2	4334±20	0,1
No. 16/14,0	2848±12	0,4	7267±13	0,2	5754±16	0,3
No. 17/13,9	2691±3	0,1	6137±25	0,4	4969±19	0,4
No. 18/14,9	3308±8	0,3	7634±40	0,5	6234±2	<0,1

Número de repetições: 3

Amostra “Branco”: Cu: 10 ± 3 ; Cr: 19 ± 6 ; As: $19 \pm 15 \mu\text{g g}^{-1}$

4.3 Comparação de resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS e INAA

Apesar do método FAAS ser considerado como um método padrão, as amostras de serragem tratadas com 3,9 ; 6,7 ; 9,1 ; 12,5 e 14,0 (kg CCA m⁻³ madeira) de retenção e amostra não tratada (Amostra “Branco”) foram inicialmente escolhidas para análise por ativação neutrônica instrumental (INAA).

A técnica de análise INAA tem sido usada para a determinação de elementos em diversas matrizes devido a sua alta especificidade e poucas fontes de tendências/*bias* no procedimento de análises. É uma técnica comprovadamente utilizada na certificação de

materiais de referência de elementos em materiais geológicos e biológicos (Kato et al., 2013 ; Park et al., 2008).

Os teores de Cu, Cr e As, determinados por FAAS, foram comparados com os da INAA em relação às retenções determinadas (FIG. 18). Para uma comparação mais adequada, teste tstudent foi aplicado para comparação de igualdade das médias (TAB. 7). Os valores de tstudent indicam que as médias são, estatisticamente, iguais. uma vez o valor de $t_{crítico} (\alpha=0,5) = 6,31$ é maior $t_{experimental}$ (Cu $t_{exp.}$: 1,63 a 4,04 ; Cr $t_{exp.}$: 1,47 a 6,24 ; As $t_{exp.}$: 2,93 a 6,29).

Este estudo comparativo foi de suma importância para avaliação da exatidão das técnicas analíticas envolvidas, em que os resultados de FAAS foram corroborados pelos dados INAA.

Figura 18 Cu, Cr e As, determinados por FAAS e INAA, em função da retenção determinada.

Tabela 7 Comparação de valores das médias de Cu, Cr e As determinados por FAAS e INAA.

Am.No./ Retenção Determin. (kg m ⁻³)	Cu (µg g ⁻¹)		Cr (µg g ⁻¹)		As (µg g ⁻¹)	
	FAAS	INAA	FAAS	INAA	FAAS	INAA
No.5//3,9 texp.	748±2 1,63	799±54	2600±4 1,47	2396±243	1720±10 5,47	1880±50
No.7/6,7 texp.	1215±3 1,57	1157±64	3302±3 2,04	2980±273	2412±16 3,57	2524±52
No.12/9,1 texp.	1765±1 4,04	1702±303	4519±21 1,59	4787±330	3368±8 2,93	3840±179
No.15/12,5 texp.	2194±10 1,80	2694±482	5766±11 2,97	6411±376	4334±20 6,29	5230±246
No.18/14.0 texp.	2848±12 3,10	3602±421	7267±13 6,24	5976±358	5754±16 4,07	6111±151

t_{crítico}(α=0,05) = 6,31

4.4 Resultados de Cu, Cr e As determinados por EDXRF e PXRF

4.4.1 Composição química elementar de alburno de eucalipto

A caracterização química do alburno da madeira *Eucalyptus* sp. foi realizada em amostras de cilindros maciços e de serragem não tratados (amostras “branco”). Ca e K encontram-se como elementos de maior concentração (1000 a 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$), seguidos de Mg, Al, S e P (ao redor de 200 a 300 $\mu\text{g g}^{-1}$), os elementos como Mn e Fe encontram-se presentes em traços (< 50 $\mu\text{g g}^{-1}$) (TAB. 8). Nestas amostras “Branco” de alburno, os valores determinados de Cu, Cr e As são ,respectivamente, 13 ± 8 ; 16 ± 8 ; 9 ± 6 $\mu\text{g g}^{-1}$, que estão em concordância com os valores obtidos por FAAS (Cu: 10 ± 3 ; Cr: 19 ± 6 ; As: 19 ± 15 $\mu\text{g g}^{-1}$).

A diferença de concentração de elementos K, Ca, Mg, Al, S e P (elementos de número atômico < 20) entre a amostra em forma de pastilha prensada e amostra de cilindro maciço (TAB. 8) pode ser atribuída à diferença de densidade das amostras, ocasionada pela diferença de penetração de raios X primários e da diferença de anatomia do próprio alburno, isto é, amostras não pertencentes ao mesmo volume/*bulk* de amostra.

Tabela 8 Composição química em ($\mu\text{g g}^{-1}$) do alburno da madeira de *Eucalyptus*

Elemento	Serragem (em pastilha prensada)	Cilindros maciços	Média $\pm$ DP
K	1010 $\pm$ 61	2040 $\pm$ 102	1525 $\pm$ 729
Ca	857 $\pm$ 60	584 $\pm$ 74	721 $\pm$ 193
Mg	231 $\pm$ 12	280 $\pm$ 20	256 $\pm$ 35
Al	273 $\pm$ 24	211 $\pm$ 22	242 $\pm$ 44
S	134 $\pm$ 62	248 $\pm$ 31	191 $\pm$ 81
P	46 $\pm$ 18	228 $\pm$ 26	137 $\pm$ 129
Mn	34 $\pm$ 10	32 $\pm$ 9	33 $\pm$ 10
Fe	54 $\pm$ 10	16 $\pm$ 8	35 $\pm$ 9
Cu	12 $\pm$ 8	14 $\pm$ 8	13 $\pm$ 8
Cr	20 $\pm$ 10	12 $\pm$ 6	16 $\pm$ 8
As	8 $\pm$ 6	10 $\pm$ 6	9 $\pm$ 6

Número de repetições: 3

4.4.2 Resultados de Cu, Cr e As

A determinação de Cu, Cr e As por EDXRF mostrou uma adequada repetitividade, os valores DPR% situaram-se entre 1,0 a 9,5% de forma aleatória para os 3 elementos determinados; a avaliação da precisão, em termos de repetitividade, é considerado aceitável/adequada, conforme a norma ISO IEC 17025, para os valores de DPR% abaixo de 10% (TAB. 9).

Melhor repetitividade pode ser observada nos resultados por PXRF, onde os valores de DPR% variaram de 0,1 a 4,2%, mostrando que o detector SDD (*silicon drift detector*), acoplado ao espectrômetro PXRF, pode ser atribuída a maior estabilidade que o detector Si(Li) acoplado ao espectrômetro de EDXRF. Contudo, o PXRF apresentou menor sensibilidade, uma vez que não foi possível a determinação de Cu, Cr e As, em amostras “branco”, sem retenção.

Tabela 9 Resultados de Cu, Cr e As determinados por EDXRF, $\mu\text{g g}^{-1}$

Am.No./Retenção determinada (kg m ⁻³)	Cu Média±DP	DPR%	Cr Média±DP	DPR %	As Média±DP	DPR %
No. 4/3,4	497±30	6,0	1782±139	7,7	496±26	5,2
No. 5/3,9	599±47	7,8	2010±165	8,2	555±23	4,1
No. 6/4,4	709±24	3,4	2242±130	5,8	669±35	5,2
No. 7/6,7	1055±81	7,7	3218±277	8,6	953±32	3,4
No. 8/6,8	1167±58	5,0	3286±311	9,5	1100±33	3,0
No. 9/5,1	1024±63	6,1	2757±192	6,9	951±14	1,5
No. 10/10,8	2285±159	6,9	4806±105	2,2	1832±35	1,9
No. 11/9,1	2166±116	5,3	4724±372	1,4	1744±42	2,4
No. 12/6,1	1504±68	4,5	3476±303	8,7	1423±11	1,0
No. 13/13,8	3136±237	7,5	4714±423	9,0	2666±47	1,8
No. 14/7,8	2076±264	4,5	7148±388	5,4	1722±120	6,7
No. 15/12,5	2908±216	7,4	6594±419	6,3	2611±68	2,6
No. 16/14,9	3283±120	3,6	8283±183	2,2	3480±11	3,2
No. 17/13,9	2998±88	2,9	6834±407	5,9	2773±66	2,4
No. 18/14,0	3849±272	7,1	8176±274	3,4	3205±24	7,5

Tabela 10 Resultados de Cu, Cr e As determinados por PXRF, $\mu\text{g g}^{-1}$

Am.No./Retenção determinada (kg m^{-3})	Cu Média $\pm$ DP	DPR%	Cr Média $\pm$ DP	DPR %	As Média $\pm$ DP	DPR %
No. 4/3,4	262 $\pm$ 11	4,2	1908 $\pm$ 19	1,0	1213 $\pm$ 14	1,2
No. 5/3,9	491 $\pm$ 13	2,6	3439 $\pm$ 67	1,9	2141 $\pm$ 5	0,2
No. 6/4,4	562 $\pm$ 4	0,1	3992 $\pm$ 27	0,7	2428 $\pm$ 14	0,6
No. 7/6,7	869 $\pm$ 15	1,7	4830 $\pm$ 56	1,3	3473 $\pm$ 25	0,7
No. 8/6,8	936 $\pm$ 13	1,4	5984 $\pm$ 136	2,3	3786 $\pm$ 57	1,5
No. 9/5,1	727 $\pm$ 11	1,5	4453 $\pm$ 60	2,2	2873 $\pm$ 22	0,8
No. 10/10,8	1825 $\pm$ 32	1,8	9825 $\pm$ 247	2,5	6009 $\pm$ 65	1,1
No. 11/9,1	1823 $\pm$ 28	1,5	8163 $\pm$ 252	3,1	5764 $\pm$ 48	<0,1
No. 12/6,1	1026 $\pm$ 13	1,3	6349 $\pm$ 66	1,0	3812 $\pm$ 32	0,8
No. 13/13,8	2568 $\pm$ 50	2,0	12238 $\pm$ 133	1,1	8256 $\pm$ 2	<0,1
No. 14/7,8	1205 $\pm$ 33	2,7	5937 $\pm$ 86	1,5	4144 $\pm$ 70	1,7
No. 15/12,5	2503 $\pm$ 26	1,0	11188 $\pm$ 302	2,7	8245 $\pm$ 75	1,0
No. 16/14,9	3225 $\pm$ 29	1,0	15168 $\pm$ 130	1,0	10029 $\pm$ 30	0,3
No. 17/13,9	1949 $\pm$ 10	0,5	10222 $\pm$ 7	0,1	6354 $\pm$ 24	0,4
No. 18/14,0	2948 $\pm$ 38	1,3	14533 $\pm$ 75	0,5	9417 $\pm$ 138	1,5

4.5 Comparação de resultados de Cu, Cr e As determinados por FAAS, EDXRF e PXRF

Os resultados de Cu, Cr e As obtidos por FAAS foram comprovados quanto a sua exatidão, no estudo comparativo (item 4.3) com os valores obtidos pela INAA para diferentes retenções (3,9 ; 6,6 ; 9,1 ; 12,5 ; 14,0 kg CCA / cm^{-3} de alburno).

Portanto, foi realizada uma comparação de resultados de Cu, Cr e As, obtidos por FAAS, EDXRF e PXRF, para todas as retenções (FIG. 19).

Os valores de Cu mostram-se bastante concordantes para as 3 técnicas analíticas, exceto para as retenções 7,8 e 13,9 kg CCA por cm^{-3} de alburno, determinadas por PXRF.

Figura 19 Cu, Cr e As determinados por FAAS, EDXRF e PXRF em amostras de blocos maciços em relação às retenções determinadas.

Os valores de Cr mostram-se bastante concordantes para as técnicas FAAS e EDXRF, exceto para retenção 3,4, indicando uma ocorrência de resultado anormal na análise por FAAS, pois o teor de Cr para retenção 3,4 foi $712 \mu\text{g g}^{-1}$ e para retenção 3,9 e 4,4 os valores de Cr foram 22600 e $2709 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Os valores obtidos por PXRF mostram um efeito de intensificação na linha de emissão $\text{CrK}\alpha$, pois estes apresentaram valores sistematicamente mais altos; verifica-se, também, uma incongruência nas retenções 7,8 e 13,9 kg CCA por cm^{-3} de alburno (FIG.19).

Os resultados de As, obtidos por EDXRF, mostraram um efeito de absorção na linha de emissão analisada ($\text{AsK}\beta$), uma vez que os resultados encontraram-se sistematicamente abaixo dos resultados de FAAS. Ao passo que os valores de As, obtidos por PXRF, mostram um efeito de intensificação na linha de emissão $\text{AsK}\alpha$, pois os seus resultados mostraram-se sistematicamente mais altos em relação aos valores de FAAS; verificou-se, também, incongruências nas mesmas retenções (7,8 e 13,9 kg CCA por cm^{-3} de alburno).

Na TAB.11, são relacionados, os valores de tstudent ($\alpha=0,05$), calculados entre as médias e desvio padrão de resultados de FAAS e EDXRF e as médias e desvio padrão de resultados de FAAS e PXRF, para comparação de igualdade das médias.

Pode-se concluir que resultados de Cu e Cr são concordantes entre as duas técnicas (FAAS e EDXRF), pois o valor de $t_{\text{crítico}}(\alpha=0,05) = 6,31$ é maior que o t_{exp} (Cu: $t_{\text{exp}} = 2,56$ a $6,04$ e Cr: $t_{\text{exp}} = 0,53$ a $6,21$). Os resultados de As não podem ser considerados iguais, estatisticamente ($t_{\text{exp}} \gg t_{\text{crítico}}$) (TAB.11).

A comparação de resultados, entre FAAS e PXRF, mostrou que a determinação de Cu não é conclusiva, pois as médias de duas técnicas não podem ser consideradas iguais para retenções 3,4 ; 3,9 ; 4,4 ; 5,1 ; 6,1 ; 6,7 ; 6,8 ; 7,8 ; 12,5 ; 13,8 e 13,9; e podem ser consideradas iguais para retenções 9,1 ; 13,8 ; 14,0 e 14,9. Os resultados de Cr e As não podem ser considerados iguais, estatisticamente ($t_{\text{exp}} \gg t_{\text{crítico}}(\alpha=0,05) = 6,31$) (TAB. 11).

Tabela 11 Comparação de valores das médias de Cu, Cr e As determinados por FAAS, EDXRF e PXRF, $\mu\text{g g}^{-1}$

Retenção Determ. (kg cm^{-3})	FAAS	Cu EDXRF	PXRF		FAAS	Cr EDXRF	PXRF		FAAS	As EDXRF	PXRF
3,4	577±45	497±30	262±11		712±1	1787±139	1908±19		1098±10	496±26	1213±14
texp.		2,56	11,63			13,40	14,91			>> 6,31	>> 6,31
3,9	748±2	599±47	481±13		2600±4	2010±165	3439±67		1720±10	555±23	2141±5
texp.		5,49	33,84			6,19	8,80			>> 6,31	>> 6,31
4,4	793±3	709±24	562±4		2709±3	2243±130	3992±27		1839±6	669±35	2428±14
texp.		6,01	80,02			6,21	17,10			>> 6,31	>> 6,31
5,1	1171±6	1024±63	727±11		2925±5	2757±192	4453±60		2079±8	951±14	2873±22
texp.		4,02	64,37			1,51	13,78			>> 6,31	>> 6,31
6,7	1215±3	1055±81	869±15		2302±3	3218±277	4830±56		2412±16	953±32	3473±25
texp.		3,42	39,18			0,53	9,55			>> 6,31	>> 6,31
6,8	1350±4	1167±58	936±13		3723±20	3286±311	5984±136		2794±7	1100±33	3786±57
texp.		5,45	52,72			2,43	12,57			>> 6,31	>> 6,31
6,1	1304±5	1504±68	1026±13		3717±14	3776±303	6349±66		2471±5	1423±11	3812±32
texp.		5,08	34,57			1,38	15,03			>> 6,31	>> 6,31
9,1	1765±1	2166±116	1823±28		4519±21	4724±372	8163±252		3368±8	1744±42	5764±48
texp.		5,99	3,59			0,95	16,94			>> 6,31	>> 6,31
10,8	1862±4	2285±159	1825±32		4857±20	4806±105	9825±247		3809±9	1832±35	6009±65
texp.		4,61	2,00			0,83	80,50			>> 6,31	>> 6,31
7,8	1678±8	2078±264	1205±33		4683±7	4714±423	5937±86		3178±9	1722±120	4144±70
texp.		2,61	24,13			0,13	25,13			>> 6,31	>> 6,31
12,5	2194±9	2908±216	2503±26		5766±11	6594±419	11188±302		4334±7	2611±68	8245±75
texp.		5,72	19,45			3,42	22,41			>> 6,31	>> 6,31
13,8	2978±10	3136±237	2568±50		6645±34	7148±388	12238±133		5476±5	2666±47	8256±2
texp.		3,34	3,74			2,24	24,87			>> 6,31	>> 6,31
13,9	2691±3	2998±88	1949±10		6137±25	6834±407	10222±7		4969±19	2773±66	6354±24
texp.		6,04	123,10			2,96	17,35			>> 6,31	>> 6,31
14,0	2848±12	3283±120	2948±38		7267±13	8176±274	14533±75		5754±16	3205±24	9417±138
texp.		6,25	4,35			5,74	45,88			>> 6,31	>> 6,31
14,9	3308±8	3849±272	3225±29		7634±40	8283±183	15168±130		6234±2	3480±11	10029±30
texp.		3,44	4,78			6,00	69,66			>> 6,31	>> 6,31

tcrít.($\alpha=0,05$): 6,31

Valores de texp: Comparação das médias de resultados de FAAS e EDXRF e Comparação das médias de resultados de FAAS e PXRF.

5. CONCLUSÕES

1 – A determinação de Cu, Cr e As, em madeira preservada, utilizando-se o método padrão ABNT NBR 6232-2013 pela espectrometria de FAAS apresentou uma boa repetitividade ($DPR < 1\%$) para todas as retenções de CCA. Os seus resultados podem ser considerados iguais, estatisticamente, (teste tstudent) com os resultados de Análise por Ativação Neutrônica, ao nível de significância de 0,05. A utilização de soluções padrões certificadas e procedimento de análise normatizado resultaram em análises rastreáveis e confiabilidade dos resultados. Entretanto, é uma análise mono-elementar e destrutiva, necessitando de manipulação, preparação da amostra e preparação de reagentes químicos conduzindo, principalmente, à execução de análise demorada e custosa, além da produzir rejeitos químicos.

2 – A técnica de EDXRF, utilizando o método de Parâmetros Fundamentais, apresentou uma adequada repetitividade ($DPR < 10\%$) e uma boa sensibilidade na determinação de Cu, Cr e As em madeira preservada com CCA. Os resultados de Cu e Cr foram concordantes com os obtidos por FAAS, ao passo que os valores As mostraram-se sistematicamente mais baixos, indicando um efeito de absorção na determinação deste elemento, utilizando a linha de emissão $AsK\beta$.

3 – A determinação de Cu, Cr e As por PXRFS, utilizando o programa “Soil Characterization/Parâmetros Fundamentais”, também, apresentou uma boa sensibilidade e repetitividade de análises. Entretanto, os resultados de Cu não foram conclusivos, quando estes comparados com os resultados de FAAS. Os resultados de Cr e As não podem ser considerada iguais a resultados de FAAS, estes apresentaram resultados, sistematicamente, mais altos.

4 – Os espectrômetros de EDXRF e PXRf comerciais, acoplados com o software de método de Parâmetros Fundamentais, indicam a necessidade de ajuste e/ou calibração do método na determinação de Cr e As em madeira preservada. Entretanto, estas técnicas apresentam vantagens na execução de uma análise multielementar simultânea, no requisito de pouca manipulação na preparação de amostra por executarem análises mais rápidas e de baixo custo e além de não produzir rejeitos químicos.

5 – A comparação de resultados de Cu, Cr e As obtidos por FAAS com a INAA foi importante na comprovação dos resultados de FAAS e na avaliação da exatidão do método de Parâmetros Fundamentais por EDXRF e PXRF.

6 – Os materiais produzidos, as amostras de serragens e blocos de madeira tratados podem ser utilizados como materiais de referência secundários no controle analítico do processo de tratamento de madeira por CCA; devido à inexistência destes tipos de materiais no mercado internacional e nacional.

6 CONTINUIDADE DO TRABALHO

- Elaborar um programa de Parâmetros Fundamentais, no espectrômetro EDXRF, utilizando a linha de emissão AsK α , na correção do efeito de absorção;
- Elaborar um programa de curva de calibração, para a PXRF, utilizando os dados de FAAS, na correção de efeito de reforço das linhas de emissão CrK α e AsK α ;
- Avaliar a influência da densidade e umidade das amostras de madeira na medida das intensidades fluorescentes características CuK α , CrK α e AsK β /AsK α e
- Comparar os resultados de Cu, Cr e As obtidos por FAAS, INAA, EDXRF e PXRF, utilizando a norma ISO/IEC 17043:2010.

As atividades acima relacionadas estão previstas para a finalização do projeto CNPq Universal, “**Implantação de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (PXRFS) na preservação de madeiras por CCA em *Eucalyptus sp.***”, nº de processo 482850/2012-4, vigência: 2012 – 2015.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENDA 2020 Technology Alliance. **Forest Products Industry – Technology Roadmap**. Ed. IPST, USA, 2010.

ALOV, N.V., BULGACHEV, R.V., OSKOLOK, K.V. Features of Technogenic Metal Pollution of Roadside Soil According to X-Ray Fluorescence Monitoring Data. **Journal of Soils and Sediments**, v. 1, n. 3, p. 164-167, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 1997. NBR 7190 1997 – **Projeto de Estruturas de Madeira**, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro Brazil, 1997. (ABNT NBR 7190, 1997)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2005. NBR ISO/IEC 17025 2005 – **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro Brazil, 2005. (ABNT NBR ISO/IEC 17025, 2005)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2010. NBR ISO/IEC 17043 2010 – **Avaliação da conformidade — Requisitos gerais para ensaios de proficiência**, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro Brazil, 2010. (ABNT NBR ISO/IEC 17043, 2010)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2013. NBR 6232 2013 - **Penetração e Retenção de Preservativos em Madeira tratada Sob Pressão**, Segunda Edição 16/01/2013, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro Brazil, 2013. (ABNT NBR 6232, 2013)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRESERVADORES DE MADEIRAS (ABPM). Proteção a toda prova. **Revista REFERÊNCIA**, Curitiba, Ano XVI, Edição nº149, p. 28 – 39, março, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANADAS (ABRAF). **Anuário Estatístico ABRAF2013 ano base 2012 / ABRAF**, Brasília, 2013.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION (AWPA), 2012. **AWPA Book of Standards 2012: Method A3-08 Standard Methods for Determining Penetration of Preservatives and Fire Retardants**, Birmingham, Alabama USA, 2012.

AMERICAN WOOD-PRESERVERS' ASSOCIATION (AWPA), 2007. **AWPA Book of Standards 2009: Method A11-93 Standard Method for Analysis of Treated Wood and Treating Solutions by Atomic Absorption Spectroscopy**, Birmingham, Alabama USA, 2007.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION (AWPA), 2012. **AWPA Book of Standards 2012: Method A21-08 Standard Method for The Analysis of Wood and Wood Treating Solutions by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry**, Birmingham, Alabama USA, 2012.

AMERICAN WOOD PROTECTION ASSOCIATION (AWPA), 2012. **AWPA Book of Standards 2012: Method A9-12 Standard Method for Analysis of Treated Wood and Treating Solutions by X-Ray Spectroscopy**, Birmingham, Alabama USA, 2012.

VAEREWYCK, B. J.; **Optimization of sample pretreatment procedures**, Disponível em: <<https://prezi.com/vpguvoighuyt/bachelorproef-joyce-vaerewyck/>>. Acesso em: Abril 2014

BARILLARI, C.T.; **Durabilidade da madeira do gênero pinus tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento**. 2002, 67p. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

BECKHOFF, B., KANNIGIESSER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R., WOLFF, H. **Handbook of practical x-ray fluorescence analysis**. Berlin-London, Springer, 1st Ed., 2006.

BLOCK, C. N., SHIBATA, T., SOLO-GABRIELE, H. M., TOWNSEND, T. G. Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 627-633, 2007.

BOHLEN, A.V.; *Quantitative Analysis of Minor and Trace Elements in Historical Varnishes Using Total Reflection X-Ray Fluorescence*. **Analytical Letters**, v. 37, n. 3, p. 491–498, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Portaria Interministerial Nº 292, de 28 de abril de 1989. **Dispõe sobre disciplinamento de atividades relacionadas à preservação de madeiras**. Disponível em:

<<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/produtos-preservativos-de-madeiras>>. Acesso em: Abril. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Instrução Normativa Nº 5, de 20 de Outubro de 1992. ***Dispõe sobre disciplinamento dos procedimentos a serem observados quando do cumprimento do estabelecido na Portaria Interministerial nº 292, de 28 de abril de 1989.*** Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/produtos-preservativos-de-madeiras>>. Acesso em: Abril. 2014.

CITAC/EURACHEM; ***Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement***, 2nd Edition, Londres, 2000. Disponível em: <<http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>>. Acesso em: Junho 2014.

GERALDO, F.C. *Produção, comercialização e uso de preservativos de madeira no Brasil.* In: **SEMINÁRIO DE PRESERVATIVOS DE MADEIRA**, Brasília – DF – Brasil, 18 e 19 de outubro, 2005

HOU, X., HE, Y., JONES, B. T. *Recent Advances in Portable X-ray Fluorescence Spectrometry.* ***Applied Spectroscopy Reviews*** , v.39, p. 1 - 25, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/qualidade-ambiental/areas-tematicas/produtos-preservativos-de-madeiras/>>. Acesso em: Set. 2010

INMETRO, INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. ***Acreditação de Laboratórios (ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005)*** Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/>>. Acesso em: Jul. 2009.

IPT, INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. ***Informações sobre madeiras*** Disponível em:<http://www.ipt.br/consultas_online/informacoes_sobre_madeira> Acesso em: Dez. 2014.

JACOBI, G., SOLO-GABRIELE, H., TOWNSEND, T., DUBEY, B. *Evaluation of Methods for sorting CCA treated wood. **Waste Management***, v.27, p. 1617-1625, 2007a.

JACOBI, G., SOLO-GABRIELE, H., DUBEY, B. TOWNSEND, T., SHIBATA, T. *Evaluation of Commercial Landscaping Mulch for Possible Contamination from CCA. **Waste Management***, v. 27, p. 1765-1773, 2007b.

JENKINS, R. ***Quantitative X-ray spectrometry***. Marcel Dekker, New York, USA, 1981.

KALNICKY, D., SINGHVI, R. *Field Portable XRF analysis of Environmental samples. **Journal of Hazardous Materials***, v. 83, p. 93-122, 2001.

KATO, L. S., de NADAI FERNANDES, E. A., BACCHI, M. A., ELIAS, C., VICINO, S. R., MODULO, P. S. Instrumental neutron activation analysis for assessing homogeneity rice candidate reference material. ***J. Radioanalytical. Nuclear Chemistry***, v. 297, n. 2, p. 271-275, 2013.

LACHANCE, G. R. , CLAISSE F. ***Quantitative x-ray fluorescence analysis. Theory and application***. John Wiley & Sons, England, 1994.

LELIS, A.T. e colaboradores. ***Biodeterioração de Madeiras em Edificações***. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, 2001.

LEPAGE, E. S. e colaboradores. ***Manual de Preservação de Madeiras***.: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, São Paulo, 1986.

MÄKINEN, E., KORHONEN, E.V., HAAPAMÄKI, S., JÄRVINEN, M., LU, L. *Comparison of XRF and FAAS Methods in Analyzing CCA Contaminated Soils. **Water, Air, and Soil Pollution***, v.171 p. 95-110, 2005.

MÜLLER, R. ***Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence***. Plenum Press, New York, USA, 1972.

OXFORD LAB. ***X-ray Fluorescence The Basic Process***. Disponível em: < <http://oxford-labs.com/x-ray-fluorescence/the-basic-process/>>. Acesso em: Set. 2014

PARK, K., KANG, N., CHO, K., LEE, J. Determination of Cd and Cr in an ABS candidate reference material by instrumental neutron activation analysis. **Applied. Radiation Isotopic**. v. 66, n. 12, p.1913-1915, 2008.

PARSONS, C., GRABULOSA, E.M., PILI, E., FLOOR, G. H., ROMAN-ROSS, G., CHARLET, L. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions. **J. Hazardous Materials**, v. 262, p. 1213-1222, 2013.

PORTUGAL, P. J. S. C. **Física Moderna - Raios X**. Disponível em: < http://profs.ccems.pt/PauloPortugal/CFQ/Fsica_Moderna/RaiosX.htm>. Acesso em: Set. 2014

POTTS, P. J., WEST M. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis**. RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008.

SOLO-GABRIELE, H.M., TOWNSEND, T.G., HAHM, D.E., MOSKAL, T.M., HOSEIN, N., JAMBECK, J., JACOBI, G. Evaluation of XRF and LIBS technologies for On-line Sorting of CCA-treated Wood Waste. **Waste Management**, v.24, p. 413-424, 2004.

Thermo Scientific. **PXRF Process Diagram**. Disponível em: < <http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works>>. Acesso em: Set. 2014

TOWNSEND, T.G. **Environmental Impacts of Treated Wood** / Timothy G. Townsend, Helena Solo – Gabriele. Boca Raton, FL: CRC, 2006. cap. 3, Regulations in the European Union with Emphasis on Germany, Sweden and Slovenia.

TSUJI, K., INJUK J, GRIEKEN R. V. **X-ray fluorescence spectrometry. Recent Technological Advances**. Chichester, Wiley, 1st Ed., 2004.

ZENID, G. J. E colaboradores. **Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2ª Ed, 2009.

US Environmental Protection Agency (US EPA), 2003. ***Response to Requests to Cancel Certain Chromated Copper Arsenate (CCA) Wood Preservative Products and Amendments to Terminate Certain Uses of other CCA Products***

Disponível em <<http://edocket.access.gpo.gov/2003/03-8372.htm>>: Acesso em: 10 ago. 2010.

WILKINSON, J.G. ***Industrial Timber Preservation***. Associated Business Press London, 1979.

VIDAURRE, G., LOMBARDI, L. R., da SILVA OLIVEIRA, J. T., ARANTES, M. D. C. Lenho Juvenil e Adulto e as Propriedades da Madeira. ***Floresta e Ambiente***, v. 18, p. 469-480, 2011.