

# COMPORTAMENTO DE MADEIRA DE PINUS TRATADA COM OS PRESERVATIVOS CCA E CCB APÓS 30 ANOS DE ENSAIO EM CAMPO

**IVALDO PONTES JANKOWSKY**

professor associado, Departamento de Ciências Florestais, Esalq/USP  
(Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo)

*associate professor, department of Forest Sciences, Esalq/USP*

**SALY TAKESHITA**

mestranda, Programa de Pós-Graduação em Recursos Florestais, Esalq - USP

*graduate student, M.Sc. program in Forest Resources, Esalq/USP*

A metodologia de avaliação de produtos destinados à preservação de madeiras compõe um processo lento e de elevado custo, envolvendo fases laboratoriais e de campo.

Em laboratório são feitos os testes de triagem inicial de compostos químicos em placas de Petri, cujos resultados permitirão definir a aplicação dos ensaios de apodrecimento acelerado (soil block test), podridão mole, e de resistência a insetos xilófagos. Além do potencial biocida em relação aos agentes que causam a degradação biológica da madeira, podem ainda ser executados testes de permanência na madeira (resistência à lixiviação), corrosividade, e de toxicidade ao ser humano.

Ocorre que o fato de um produto ser aprovado nessa fase não o qualifica para lançamento comercial no mercado, mas apenas indica que são boas as credenciais para ser submetido a condições mais próximas possíveis das reais de uso, em que agentes bióticos e abióticos interagem entre si, na forma de sinergias e antagonismos, de difícilima, para não dizer impossível, reprodução em

## TEST PLOT RESULTS FOR PINE STAKES TREATED WITH CCA AND CCB AFTER 30 YEARS

The methodology used in the evaluation of wood preservatives is a slow and costly process, involving laboratory and field tests.

Preliminary laboratory screening tests of chemical compounds are normally performed in Petri dishes. When the results of these initial tests are encouraging, additional tests, such as accelerated decay (soil block) and susceptibility to insect attack, are also carried out at the laboratory. There is also the need to evaluate the permanence of the chemical substance in the wood (resistance to leaching),



Vista do campo de apodrecimento implantado na Estação Experimental do IF, próxima à cidade de Mogi-Guaçu-SP

condições de laboratório. São os conhecidos ensaios de campo ou campos de apodrecimento, que às vezes, exigem décadas para apresentar resultados definitivos.

Justamente devido a essa longevidade, embora de concepção simples, esses ensaios de campo envolvem, na maioria das vezes, mais de uma geração de pesquisadores e acabam se perdendo ou sendo descontinuados devido a problemas que, invariavelmente, ocorrem durante esse processo, tais como transição de pesquisadores, mudanças administrativas, dentre outros.

Adicionalmente, ao longo do tempo ocorrem também mudanças estruturais, dentre as quais podem ser citadas a crescente preocupação da sociedade em relação ao uso de biocidas e ao potencial de contaminação do ambiente, a proibição do uso de determinados

*its corrosiveness to equipment and toxicity to humans. A product that shows good results in all these tests does not automatically qualify for commercial release. These results simply indicate that the product has the proper credentials for being submitted to the closest possible conditions of actual use in which biotic and abiotic agents interact with each other in laboratory conditions. Final approval has to be obtained in field trials, where the treated wood is exposed for a considerable long time to the environmental conditions prevailing in real life.*

*Precisely because they take a long time, although simple in design, this type of field trials sometimes involves more than one generation of researchers and their results may end up lost or being discontinued. Many problems, such as administrative changes and research team turn over, invariably occur during the three or four decades necessary to reach meaningful results.*

*During this time, some structural changes also occur: the growing concern of civil society in relation to the use of biocides and their potential for contaminating the environment; restriction and/or ban of certain chemical compounds as well as on the use of treated wood for some purposes, and changes in relevant legislation.*

*As a result, a literature search on field test data is frustrating due to the scarcity of available information. In relation to CCA (Copper Chrome Arsenic), the most used wood preservative in the world, the available data include no more than 10 sites with large experiments. In relation*

compostos químicos, a restrição ao uso da madeira tratada para algumas finalidades, e as alterações na legislação pertinente.

Como consequência, ao se fazer uma pesquisa bibliográfica buscando dados dessa natureza, é frustrante a escassez das informações disponíveis. Em relação ao CCA (Arseniato de Cobre Cromatado) produto preservativo de madeira mais usado no mundo, os dados disponíveis talvez nem cheguem a 10 localidades com experimentos de grande porte. Em relação ao CCB (Borato de Cobre Cromatado) a situação é ainda mais acentuada. Por ter sido um produto patenteado em 1943, portanto em plena segunda guerra mundial e em país líder do eixo derrotado, seu uso ficou restrito aos países satélites do leste europeu, sem tecnologia e carente em instituições de referência em preservação de madeiras.

Por estes motivos, revestem-se de extraordinária importância os dados obtidos de dois campos de apodrecimento montados há 30 anos através de um trabalho conjunto envolvendo o Departamento de Ciências Florestais da Esalq/USP e o IF (Instituto Florestal do Estado de São Paulo). Este experimento tinha por objetivo avaliar a durabilidade de estacas de quatro espécies de madeira do gênero *Pinus* submetidas a tratamento preservativo com os produtos CCA (em suas formulações A, B e C), CCB e pentaclorofenol.

Esses dois campos de apodrecimento foram implantados em 1980 nas Estações Experimentais do IF, próximas às cidades de Luis Antonio e Mogi-Guaçu (Foto 1), ambas no Estado de São Paulo, com estacas de *Pinus kesyia*, *Pinus oocarpa*, *Pinus elliottii* e *Pinus caribaea* var *hondurensis*, impregnadas em cinco níveis de retenção (5,0; 6,5; 8,0; 9,5 e 11,0 kg/m<sup>3</sup>), com os preservativos CCA-A, CCA-B, CCA-C, CCB (formulação salina) e pentaclorofenol.

A inspeção realizada após 30 anos de exposição, basicamente confirmou o que havia sido constatado 9 anos atrás por Barillari, em Mogi-Guaçu, e que foi objeto de sua tese de mestrado, apresentada na Esalq em 2002 (BARILLARI, 2002), ou seja:

- a durabilidade natural (sem tratamento) das quatro espécies de pinus foi inferior a dois anos;
- a vida média para a madeira tratada, com pior desempenho, foi da ordem de 30 anos (estimativa feita com o auxílio do ábaco de McLean);
- o desempenho das madeiras tratadas com CCA (A, B e C) foi um pouco superior ao das tratadas com CCB (formulação salina);

to the CCB (Copper Chrome Borate), the situation is even less favorable. This product had been patented in Germany in 1943, right in the middle of World War II, and its use has been restricted to Eastern European countries that lacked significant technological developments and renowned research institutions in wood preservation.

For these reasons, the data obtained from two test plots established 30 years ago through a joint effort between the Department of Forest Sciences of ESALQ/USP and the Forest Institute of the State of São Paulo (IF - Instituto Florestal do Estado de São Paulo) become extraordinarily important. The objective of this experiment was to assess the durability of stakes of four pine species that had been treated with CCA (A, B and C formulations), CCB (saline solution) and pentachlorophenol preservative.

These two test fields were implemented in 1980 at two IF/SP Forest Experimental Stations near the cities of Luis Antonio and Mogi-Guaçu (Photo 1), both in the State of São Paulo. The pine species used were: , with *P. kesyia*, *P. oocarpa*, *P. elliottii* and *P. caribaea* var *hondurensis*. The stakes were treated with the preservatives mentioned above at five retentions levels (5,0; 6,5; 8,0; 9,5 e 11,0 kg/m<sup>3</sup>).

The inspection carried out after 30 years of exposure, basically confirmed what had been found nine years before by Barillari, at Mogi Guaçu, and that was the subject of his thesis, presented at ESALQ in 2002 (BARILLARI, 2002), i.e.:

- the natural durability (without treatment) of the 4 *Pinus* species was less than two years;
- the average life for treated wood with the worst performance was in the order of 30 years (estimate obtained using McLean table);
- the performance of wood treated with CCA (A, B and C) was somewhat higher than that of treated with CCB (saline solution);
- as expected, there was a positive correlation between the durability observed and preservative retention level;
- in 2001, after 21 years of exposure, all the stakes treated with pentachlorophenol had already been destroyed.

It is interesting to note that in 1980, the year in which these two experiments began, there were no environmental concerns with respect to wood preservatives. These concerns reached a climax in the mid-90s, with strong pressure against

- como era de se esperar, houve uma correlação positiva entre a durabilidade observada e o nível de retenção dos preservativos;

- em 2001, portanto com 21 anos de existência, todas as estacas tratadas com pentaclorofenol já haviam sido retiradas do campo.

É interessante observar que em 1980, ano de instalação desses dois experimentos, ainda não existiam as preocupações ambientais que atingiram seu clímax em meados da década de 90, com forte pressão sobre os preservativos para madeiras, principalmente os hidrossolúveis. Os questionamentos provocaram muita discussão, pois as provas e dados apresentados, em sua maioria, eram frutos de dados obtidos em laboratório, nos quais a relação entre a superfície de topo e o volume dos corpos de prova submetidos aos ensaios de intemperismo era exageradamente superior à que se observa em peças de madeira usadas em condições normais.

Em 2001 foi feita uma amostragem nas estacas tratadas com CCA para avaliação da retenção real após 21 anos em campo (FREITAS, 2002), verificando-se uma redução nas concentrações de cobre, cromo e arsênio na madeira. Com base nessa informação e na possibilidade de contaminação do solo resolveu-se na inspeção feita após 30 anos de exposição em campo, coletar o solo em 21 pontos dentro dos campos de apodrecimento, para avaliar a possível contaminação do solo. As amostras de solo foram coletadas em dois níveis de profundidade – 0 a 10 cm (centímetros) e 10 a 30 cm –, distribuídos ao redor de estacas tratadas com CCA-C (formulação de CCA mais usada atualmente) e com CCB, nas retenções nominais



Vista da retirada de amostra de solo, série testemunha, do campo de apodrecimento de Luis Antônio (SP).

*wood preservatives, especially in relation to waterborne types. The questions provoked much discussion, because, in the majority, the tests and data presented were a result of data obtained in laboratory, in which the ratio between the exposed surface and the volume of the specimens subjected to weathering tests was disproportionately greater than that observed in actual lumber.*

*In 2001, a sampling was made on stakes treated with CCA for an evaluation of actual retention after 21 years in the field (FREITAS, 2002), verifying a reduction in the concentrations*

de 6,5 kg/m<sup>3</sup> (quilogramas por metro cúbico), 9,6 kg/m<sup>3</sup> e 11 kg/m<sup>3</sup>. Foram tomadas como testemunhas amostras coletadas em áreas externas ao campo, com cobertura vegetal, e a uma distância mínima de 3 m (metros) da estaca mais próxima.

A retirada das amostras e execução das análises químicas ficou por conta da Bioagri Ambiental, unidade Piracicaba (SP), empresa com larga experiência nesse tipo de trabalho.

Verificou-se que todos os resultados encontrados, em ambos os campos de apodrecimento, situam-se abaixo dos VRQ (Valores de Referência de Qualidade) para solos (Cetesb nº 195-2005-E) estabelecidos para os elementos químicos arsênio, cromo, cobre e boro. Para o arsênio, com exceção de um único ponto, todos os demais apresentaram valores de VRQ inferiores a 0,4 mg/kg (miligramas por quilograma), iguais ao das séries testemunhas. Esse ponto anômalo apresentou um valor de VRQ de 2,2 mg/kg, inferior ainda ao VRQ da Cetesb para esse elemento, que é de 3,5 mg/kg. Para o cobre, o cromo e o boro, todas as amostras apresentaram resultados similares aos das séries testemunha, e abaixo do VRQ estabelecido pela Cetesb.

Considerando que os baixos valores encontrados poderiam ser atribuídos a uma eventual atividade microbiana do solo ou a uma acentuada lixiviação que pudesse ter ocorrido nos primeiros anos de exposição; outras amostras de solo foram tomadas de experimento análogo existente na Estação Experimental de Luis Antonio, instalado há apenas 3 anos e contendo estacas de pinus elliottii tratadas com CCA-C e com CCB-O (formulação base óxido). A coleta de solo e condução das análises químicas também foi feita pela Bioagri Ambiental, unidade Piracicaba; e os resultados obtidos revelaram que os teores dos quatro elementos químicos envolvidos estavam bem abaixo dos valores de VRQ da Cetesb e bem próximos àqueles observados nos campos instalados há 30 anos.

A partir desses resultados pode-se inferir que as teorias de fixação de cobre, cromo, arsênio e boro, propostas por COPPER (2000), PIZZI (1983) e DALGHREEN (1972), estão corretas para madeiras em condições normais de uso, desde que seja respeitado, após o tratamento em autoclave, o período de fixação ou “cura”, de 15 dias, para que se completem as reações de formação de complexos insolúveis entre os elementos químicos desses preservativos hidrossolúveis e os componentes da parede celular da madeira.

Os resultados da avaliação dos dois campos de

*of copper, chromium and arsenic in the wood. Based on this information and considering the possibility of soil contamination, a decision was made to inspect and collect data after 30 years exposure. In order to assess possible soil contamination, samples were collected in 21 points within the two test fields. The soil samples were collected at two depth levels – 0 to 10 cm and 10 to 30 cm – distributed around stakes treated with CCA-C (the CCA currently most used) and CCB with a nominal retention of 6.5 kg/m<sup>3</sup>, 9.6 kg/m<sup>3</sup> and 11 kg/m<sup>3</sup>. Control samples were collected in areas outside the field, with vegetation cover and at a minimum distance of three meters from the nearest stake.*

*The sampling and chemical analyses were carried out by Bioagri Ambiental, a company with wide experience in this type of work located in Piracicaba, SP.*

*In both test fields all results for the chemical elements arsenic, chromium, copper and boron (Cetesb No 195-2005-E) were below the VRQ Cetesb (quality reference values). For arsenic, with the exception of one single point, all other VRQ values were below 0.4 mg/kg, equal to that of the control samples. The sample with the anomalous value, 2.2 mg/kg, was still less than the Cetesb VRQ for this element, which is 3.5 mg/kg. For copper, chromium and boron, all samples presented results similar to those of the control samples, and below the VRQ established by Cetesb.*

*Considering that low values found could be attributed to a possible soil microbial activity or a sharp leaching that could have occurred in the early years of exposure, other soil samples were taken from the existing analogue experiment at the Luis Antonio Experimental Station, which has been operating there for only 3 years and contains P. elliottii stakes treated with CCA-C and CCB-O (basic oxide formulation). The*



divulgação



dhulkgcab

Vista de uma estaca tratada no campo de Mogi-Guaçu.

apodrecimento, após 30 anos de exposição ao ambiente, geraram uma grande quantidade de dados; a qual está sendo detalhadamente analisada. Dada a importância e a singularidade das informações obtidas, a análise desses resultados, com detalhes relativos à durabilidade da madeira tratada, à lixiviação dos compostos químicos dos preservantes hidrossolúveis e da sua baixa concentração no solo, serão futuramente divulgados em revistas científicas de reconhecimento nacional e internacional.

O objetivo dos autores, no presente artigo, foi o de antecipar o resultado geral da concentração de preservativos no solo. Os valores da concentração de cobre, cromo, arsênio e boro no solo dos campos de apodrecimento, todos abaixo dos VRQ estabelecidos pela Cetesb, compõem uma informação de grande importância tanto para os produtores como para os usuários da madeira tratada, se contrapondo a informações divulgadas na mídia relativas ao potencial de contaminação do solo pelos preservativos hidrossolúveis do tipo CCA e CCB.

collection of soil sample and the chemical analysis was also carried out by Bioagri Ambiental. The results showed that the yields of the four elements involved were well below the Cetesb VRQ values and very close to those observed in the field established 30 years ago.

From these results, one can infer that the theories of fixing of copper, chromium, arsenic and boron, proposed by COPPER (2000), PIZZI (1983) and DALGHREEN (1972), are correct for wood under normal conditions of use, provided that a 15 day period of fixation or "cure" is respected after pressure treatment, in order to allow the reactions creating the insoluble complexes between the water soluble preservatives and the components of the wood cell walls to be completed.

The evaluation of the results obtained in the two test sites after 30 years generated a large amount of data which are being closely examined. Given the

importance and uniqueness of the information obtained, the analysis of these results, with details regarding the durability of treated wood, leaching of chemical compounds of water-soluble wood preservatives and their low concentrations in the soil will be further promoted in nationally and internationally recognized journals.

The objective of the authors in this article was to anticipate the overall result of preservative concentration leached into the soil. The values for the concentration of copper, chromium, arsenic and boron in the soil of the two test fields were all under the Quality Reference Values (VRQ - Valores de Referência de Qualidade) established by Cetesb, comprising important information for both producers and users of treated wood. This counters the information disclosed in the media regarding the potential for contamination of soil by water-soluble type CCA and CCB wood preservatives.



Bibliografia citada:

BARILLARI, C.T. Durabilidade de Madeira do Gênero Pinus Tratada com Preservantes: Avaliação em Campo de Apodrecimento. 2002. 68 p. – Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Procedimentos de Amostragem do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das-ccs>. Acesso em 10/3/2011.

COOPER, P.A. et alii. Kinetic Model of CCA fixation on Wood. I. Initial Reaction Zone. Wood and Fiber Science. 32 (3). 2000. p. 353-361.

DAHLGREN, S-E. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Repr. B.W.P.A. Annual Convention, 1972. 18 p.

FREITAS, V.P. Variações na retenção de CCA-A em estacas de Pinus após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento. 2002. 72 p. Dissertação (mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PIZZI, A. Practical consequences of the clarification of the chemical mechanism of CCA fixation to wood. Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, Working Group III: Preservatives and Methods of Treatment, 1983. 16 p. (Document IRG/WP/3220).

Bibliography:

BARILLARI, C.T. Durabilidade de Madeira do Gênero Pinus Tratada com Preservantes: Avaliação em Campo de Apodrecimento. 2002. 68 p. – Dissertação (Masters in Forest Resources), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Procedimentos de Amostragem do Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.

Available at: <http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/manual-de-gerenciamento-de-areas-contaminadas/7-manual-de-gerenciamento-das-ccs>.

Accessed on March 10, 2011.

COOPER, P.A. et alii. Kinetic Model of CCA fixation on Wood. I. Initial Reaction Zone. Wood and Fiber Science. 32 (3). 2000. p. 353-361.

DAHLGREN, S-E. The course of fixation of Cu-Cr-As wood preservatives. Repr. B.W.P.A. Annual Convention, 1972. 18 p.

FREITAS, V.P. Variações na retenção de CCA-A em estacas de Pinus após 21 anos de exposição em campo de apodrecimento. 2002. 72 p. Dissertação (mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PIZZI, A. Practical consequences of the clarification of the chemical mechanism of CCA fixation to wood. Stockholm, The International Research Group on Wood Preservation, Working Group III: Preservatives and Methods of Treatment, 1983. 16 p. (Document IRG/WP/3220).