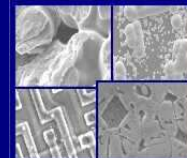




PUCRS

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

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**ESTABELECIMENTO DE METODOLOGIA PARA REMOÇÃO DE
COBRE, CROMO E ARSÊNIO DE RESÍDUOS DE MADEIRA TRATADA
COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO - CCA**

SUZANA FRIGHETTO FERRARINI

Licenciada em Química

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dra. SANDRA MARIA MAIA

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

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

**Porto Alegre
Março, 2012**

*Há homens que lutam um dia
e são bons.*

*Há outros que lutam um ano e
são melhores.*

*Há os que lutam muitos anos e
são muito bons.*

*Porém, há os que lutam toda a
vida.*

*“Esses são os imprescindíveis.”
(Bertolt Brecht)*

DEDICATÓRIA

A pessoa que nunca mediu esforços para que eu pudesse chegar até aqui, mesmo que para isso tivesse que sacrificar seus próprios sonhos;

A pessoa que há muitos anos participa comigo das minhas preocupações, medos, desafios e vitórias;

A pessoa que com certeza ainda me apoiará em muitas outras conquistas;

Obrigado amor!!!! Obrigado Marcelo!!!

Há também uma pessoinha que agora já faz parte das nossas vidas, então, também é pra você meu amado filho Bernardo a minha especial dedicatória.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marçal Pires pela orientação, pela credibilidade e por proporcionar-me uma oportunidade de crescer profissionalmente e intelectualmente. Agradeço ainda pelo seu apoio incondicional na execução deste trabalho, pela amizade e pelo profissionalismo dedicado.

À Prof^a Sandra Maia pela co-orientação, dedicação e esforços dedicados na realização do trabalho, pelo profissionalismo e tantas outras qualidades aqui esquecidas.

À professora Carla N. Azevedo pelo treinamento no FAAS, pelo profissionalismo, amizade e apoio na realização do trabalho.

À professora Fernanda Chiarello Stedile do departamento de físico-química da UFRGS pelas análises e contribuições na técnica de RBS.

Ao professor Adilson J. Curtius e seus alunos Eduardo e Luciano do laboratório de espectrometria atômica e massas da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises realizadas naquele laboratório e pelo uso do forno microondas.

À professora Stela Maris de Jesus Castro do Núcleo de Assessoria Estatística da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo apoio estatístico.

Ao meu marido Marcelo, principalmente pelo amor, paciência, compreensão, carinho e respeito durante todo o decorrer do trabalho.

Aos meus familiares e, em especial, aos meus pais e sogros que mesmo longe sei que sempre torcem pelo meu sucesso.

As colegas Heldiane Souza dos Santos e Luciana Gampert Miranda pelo apoio moral, auxílio ilimitado, companheirismo, paciência, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho.

Aos colegas do LQ-Amb, em especial aos colegas do Projeto Madeira Estrella, Fernanda, João Paulo, Marcos, Rafael e Augusta.

Às professoras Vera e Rosângela do LQ-Amb.

Às colegas e amigas da UFRGS Fabrina e Fernanda.

À AES Sul pelo financiamento do projeto.

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

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	23
2.1. Objetivos Específicos	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. Os Preservantes de Madeira	24
3.1.1. Preservantes Oleossolúveis.....	24
3.1.2. Preservantes Hidrossolúveis.....	25
3.1.2.1. Arseniato de Cobre Cromatado - CCA.....	27
3.1.2.2. Processo de vácuo-pressão (tratamento em autoclave).....	29
3.2. Uso de Preservantes.....	30
3.2.1. Problemas Ocupacionais e não-Ocupacionais Relacionados ao CCA.....	31
3.2.2. Redução na Utilização do CCA Devido Restrições na Legislação	32
3.2.3. Classificação dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA	32
3.2.4. Opções de Destino para os Resíduos Contendo CCA	34
3.2.4.1. Minimização ou Eliminação	35
3.2.4.1.1 <i>Tratamento Curativo</i>	35
3.2.4.2. Reutilização	37
3.2.4.3. Disposição Final.....	38
3.2.4.4. Reciclagem e Tratamento.....	41

3.3. Tratamentos para Remoção de Cu, Cr e As em Resíduos de Madeira.....	41
3.3.1. Extração com Produtos Químicos	41
3.3.1.1. Extração com Ácidos Orgânicos	42
3.3.1.2. Extração com Ácidos Inorgânicos.....	43
3.3.1.3. Extração com Agentes Complexantes	44
3.3.1.4. Extração com Polímeros Naturais.....	45
3.3.2. Biotratamento	46
3.3.3. Remediação Eletrodialítica	46
3.4. Utilização de Técnicas Instrumentais para Análise do CCA	48
3.4.1. A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado.....	48
3.4.2. A Técnica de FAAS.....	52
3.4.3. A Técnica de HG AAS	55
3.4.4. A Técnica de XRF.....	57
3.4.5. A Técnica de RBS.....	59
3.5. Utilização de Técnicas Instrumentais para Quantificação de Flúor	60
3.5.1. Potenciometria e Eletrodo Íon-Seletivo (ISE).....	60
3.6. Identificação Colorimétrica do CCA	61
4. METODOLOGIA.....	64
4.1. Instrumentação.....	64
4.2. Materiais e Reagentes.....	66
4.3. Preparo do Material de Referência Certificado e das Amostras	68
4.4. Desenvolvimento da Metodologia de Decomposição das Amostras de Madeira.....	70
4.5. Testes Colorimétricos.....	71
4.5.1. Identificação do Cerne e do Alburno.....	71
4.5.2. Identificação da Presença de CCA – Teste de Penetração.....	71
4.6. Preparo da Madeira para os Testes de Lixiviação	71
4.7. Preparo da Madeira para o Teste de Solubilização.....	73
4.8. Otimização da Metodologia de Extração Ácida para Remoção de Cu, Cr e As dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA.....	73
4.8.1. Planejamento Fatorial 2 ⁴	73
4.9. Descontaminação dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA	75
4.9.1. Extração dos Elementos em Frascos Erlenmeyer (Reator 1).....	75

4.9.2. Extração dos Elementos no Reator 2 de vidro.....	76
4.9.3. Extração dos Elementos no Reator 3 de vidro.....	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1. Desenvolvimento da Metodologia de Decomposição para Amostras de Madeira Tratada.....	79
5.1.1. Influência do Tempo de Decomposição.....	79
5.1.2. Influência da Quantidade de Amostra.....	80
5.1.3. Influência da Temperatura.....	82
5.1.4. Influência da Granulometria.....	83
5.2. Análise do Material de Referência Certificado e Amostras de Madeira	85
5.2.1. Comparação com Laboratório de Referência	88
5.3. Comparação com Outras Técnicas Instrumentais de Quantificação	89
5.4. Testes Colorimétricos.....	91
5.4.1. Identificação do Cerne e do Alburno.....	91
5.4.2. Teste de Penetração para Identificação de Cu na Madeira Tratada com CCA.....	92
5.5. Testes de Lixiviação para Classificação dos Resíduos de Acordo com as Concentrações de As e Cr.....	93
5.6. Lixiviação para Classificação dos Resíduos Contendo F	96
5.7. Teste de Solubilização.....	97
5.8. Descontaminação de Resíduos de Madeira Tratada com CCA - Planejamento Fatorial 2⁴	98
5.9. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 1 (em Erlenmeyer/Agitação Magnética – 10 g em 100 mL).....	101
5.10. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 2 (Reator de Vidro/Agitação Mecânica – 30 g para 300 mL).....	103
5.10.1. Efeito da Concentração de Sólidos Totais.....	108
5.10.2. Balanço de Massa	112
5.11. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 3 (Reator de Vidro/Agitação Mecânica – 450 g para 3 L).....	115
5.11.1. Caracterização do Efluente.....	116
5.12. Influência de B e F na Remoção de Cu, Cr e As e na Qualidade do Efluente Gerado.....	117

5.13. Destinação para o Efluente Gerado no Processo de Extração de Cu, Cr e As	120
5.14. Considerações finais	122
6. CONCLUSÕES	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
8. ANEXOS	138

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Retratamento de postes: a) aplicação de bandagem fixa (preservante à base de B e F) e b) aplicação de bastonete (preservante à base de B). Fonte: Vidor, 2003.....36
- Figura 3.2. Postes tratados com CCA retirados de serviço (Empresa situada no RS).38
- Figura 3.3. Esquema representativo do princípio de reciclagem dos postes de madeira. Fonte: <http://www.chartherm.com/english/chartherm/index.html>40
- Figura 3.4. Princípio da remediação eletrolítica. AN = ânodo. CAT = cátodo. Fonte: Pedersen, 2005.....47
- Figura 3.5. Esquema de um espectrômetro de ICP-MS. Fonte: Almeida, 200851
- Figura 3.6. Esquema representando as diferentes formas de introdução da amostra no plasma. Adaptada de Becker, 2007.52
- Figura 3.7. Esquema dos componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica.....53
- Figura 3.8. Esquema ilustrativo com as etapas envolvidas na geração química de vapor. Adaptada de Varian, 1997.....56
- Figura 3.9. Representação do princípio da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. (A) Efeito Fotoelétrico ($h\nu$: energia da radiação eletromagnética proveniente da fonte de excitação); (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônicas subseqüentes. Fonte: Nagata, 2001.58
- Figura 3.10. Corte transversal de um tronco mostrando o cerne (no interior), o alburno (parte mais clara) e a medula (ponto escuro no centro). Fonte: Remade, 2002.....61
- Figura 3.11. Cores observadas quando os diferentes corantes são aplicados em amostra de madeira sem tratamento e com tratamento. Adaptada de Solo-Gabriele, 2002.63
- Figura 4.1. Frascos erlenmeyer contendo as amostras de madeira e o extrator dispostos sobre a mesa vibratória.....75
- Figura 4.2. Extração de Cu, Cr e As com H_2SO_4 em frasco erlenmeyer e aquecimento em chapa elétrica76

Figura 4.3. Extração de Cu, Cr e As com H ₂ SO ₄ em reator de vidro e aquecimento em manta	76
Figura 4.4. Extração de Cu, Cr e As com H ₂ SO ₄ em reator de vidro e aquecimento em chapa elétrica.....	78
Figura 5.1. Influência do tempo na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de madeira (m ₂) impregnada com CCA (3,5% m/m). 0,25 g em 50 mL; temperatura de 95 °C; partículas < 425 µm . A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE e em presença de HNO ₃ e H ₂ O ₂ concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.	80
Figura 5.2. Influência da quantidade de massa na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de madeira (m ₃) impregnada com CCA (3,5% m/m). Temperatura: 95 °C; partículas < 425 µ m. A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE e em presença de HNO ₃ e H ₂ O ₂ concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.	81
Figura 5.3. Influência do tamanho de partícula na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de poste de madeira (m ₄) impregnada em laboratório (com CCA 1% m/m). Diâmetro das partículas: < 425, < 250, < 106 e < 53 µm; 0,25 g de amostra em 50 mL; A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE, em presença de HNO ₃ e H ₂ O ₂ concentrados. O Cu e Cr foram determinados por FAAS e o As por HG AAS.	84
Figura 5.4. Teste colorimétrico para identificação do cerne e do albúrnio. Solução indicadora: cloreto de o-anisidina + solução de NaNO ₂	92
Figura 5.5. Teste colorimétrico para identificar a presença de Cu em poste de madeira (novo) tratado com CCA. Corante 1: PAN e corante 2: cromo azurol S.	93
Figura 5.6. Efeitos significativos na extração de As com base no planejamento fatorial 2 ⁴	100
Figura 5.7. Efeitos significativos na extração de Cr com base no planejamento fatorial 2 ⁴	100
Figura 5.8. Balanço de massa, utilizando-se o reator 2. Condições de extração: razão sólido/liquido: 15%; extrator: H ₂ SO ₄ 0,1 M; temperatura de extração 75 °C; tempo de extração 2 horas; tamanho de partícula: 9,5 mm; agitação: 500 rpm.	112
Figura 5.9. Esquema ilustrativo do método de descontaminação de madeira tratada com CCA proposto.....	114

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 Composição do preservante CCA (tipo C), conforme dois fabricantes. Adaptada Vidor, 2003.28
- Tabela 3.2. Valores de retenção dos preservantes em postes de Eucalipto. Adaptada da ABNT NBR 8456, 1984.....30
- Tabela 5.1. Influência da temperatura na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de poste madeira (1765/1868) retirado de serviço. 0,25 g de amostra em 50 mL; temperatura de 95 °C; partículas < 425 µm; decomposição por 24 horas. A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE, em presença de HNO₃ e H₂O₂ concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.82
- Tabela 5.2. Análise do material de referência certificado (folhas de pinus) por ICP-MS. Temperatura de decomposição 95 °C; 0,25 g de amostra em 50 mL; partículas < 106 µm;.....85
- Tabela 5.3. Concentrações encontradas na análise do material de referência certificado 1575a por ICP-MS, empregando-se decomposição em estufa e em forno microondas. Tamanho das partículas: < 106 µm.86
- Tabela 5.4. Comparação entre os resultados obtidos (para as amostras de madeira tratadas com CCA) por ICP-MS, empregando-se decomposição em estufa e em forno microondas. Tamanho das partícula < 425 µm.....87
- Tabela 5.5. Comparação entre os resultados obtidos (para amostras de madeira tratada com CCA) mediante decomposição em estufa e determinação por ICP-MS e pelo IPT por AAS.....88
- Tabela 5.6. Comparação entre os resultados obtidos (para amostras de madeira tratada com CCA) por decomposição em estufa e determinação por ICP-MS e pelo IPT por AAS.89
- Tabela 5.7. Comparação dos resultados obtidos mediante as diferentes técnicas. .90
- Tabela 5.8. Concentrações médias encontradas de Cu, Cr e As no extrato obtido por lixiviação (somente alburno) para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10004 (2004). Os elementos foram determinados por ICP-MS.....94
- Tabela 5.9. Comparação das concentrações médias de Cu, Cr e As encontradas no lixiviado de alburno e mistura cerne + alburno. Os elementos foram determinados por ICP-MS.....95

- Tabela 5.10. Concentrações médias de F^- determinadas no extrato obtido por lixiviação do cerne + alburno. O F^- determinado por potenciometria.97
- Tabela 5.11. Concentrações médias de F^- encontradas no extrato obtido (cerne + alburno) ao se aplicar teste de solubilização dos resíduos sólidos. O F^- foi determinado por potenciometria.....98
- Tabela 5.12. Percentual de remoção de As e Cr com base no planejamento fatorial 2^4 99
- Tabela 5.13. Extração de Cu, Cr e As de um poste retirado de serviço (2982), empregando-se o reator 1 e diferentes temperaturas; razão sólido/liquido: 10%; extrator: H_2SO_4 0,1 M; agitação magnética por um período de 30 horas. 102
- Tabela 5.14. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado de madeira (poste retirado de serviço) após extração a $75^\circ C$ 102
- Tabela 5.15. Concentrações de Cu, Cr e As no extrato de amostra de poste retirado de serviço, empregando-se o reator 2 em função da temperatura; razão sólido/liquido: 10%; extrator: H_2SO_4 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 6 horas seguido por três etapas de lavagem por 1 hora. 104
- Tabela 5.16. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado de amostra de poste de madeira retirado de serviço (2982) após processo de extração a $50^\circ C$, seguido de três etapas de lavagem..... 105
- Tabela 5.17. Extração de Cu, Cr e As de um poste retirado de serviço (2982) empregando-se o reator 2. Temperatura: $75^\circ C$; razão sólido/liquido: 10%; extrator: H_2SO_4 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 6 horas seguido por três etapas de lavagem de 1 hora. As concentrações dos elementos no extrato foram determinadas por ICP-MS..... 105
- Tabela 5.18. Concentrações médias obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado da amostra de poste retirado de serviço após extração a $75^\circ C$ seguida de três etapas de lavagem. 106
- Tabela 5.19. Extração de Cu, Cr e As de uma amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: $75^\circ C$; razão sólido/liquido: 10%; extrator: H_2SO_4 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 2, horas totalizando 3 ciclos de extração seguidos por uma etapa de lavagem durante 1 hora. O resíduo resultante foi lixiviado seguindo a norma ABNT NBR 10004. 107

- Tabela 5.20. Extração de Cu, Cr e As de amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1M, agitação mecânica: 500 rpm..... 109
- Tabela 5.21. Extração de Cu, Cr e As de amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1M, agitação mecânica: 500 rpm..... 110
- Tabela 5.22. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado da amostra de poste retirado de serviço, após 3 ciclos de extração por 2 horas a 75 °C, seguido de três etapas de lavagem. Razão sólido/líquido: 15%. 111
- Tabela 5.23. Extração de Cu, Cr e As de amostra de um poste retirado de serviço empregando-se o reator 3. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica: 500 rpm..... 115
- Tabela 5.24. Caracterização do efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As em amostras de madeira tratada com CCA..... 116
- Tabela 5.25. Extração de Cu, Cr e As de amostras de postes retratados com B e F empregando-se as regiões cerne e alburno e o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm.118
- Tabela 5.26. Caracterização do efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As em amostras de postes de madeiras tratados com CCA e retratados com preservantes a base de B e F. 119
- Tabela 5.27. Extração de Cu, Cr e As de amostra de um poste retirado de serviço empregando-se o reator 2 e uma razão sólido/líquido de 15%. Utilização das águas de lavagem no preparo da solução extratora. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica: 500 rpm. 121

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por ICP-MS.....	64
Quadro 4.2. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por FAAS.....	65
Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais do sistema HG AAS, utilizado para a determinação de As por AAS.....	65
Quadro 4.4. Programas utilizados para a decomposição das amostras em fornos de microondas.....	69
Quadro 4.5 Níveis das variáveis controláveis e parâmetros mantidos constantes ...	74
Quadro 4.6. Matriz do planejamento de experimentos para remoção de Cu, Cr e As, planejamento 2 ⁴	74

LISTA DE SÍMBOLOS

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

ACA – Arseniato de Cobre Amoniacal

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais

AWPA – Associação Americana dos Preservadores de Madeira

BSI – Padrões Britânicos

CCA – Arseniato de Cobre Cromatado

CCB – Borato de Cobre Cromatado

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

cps – Contagens por segundo

CZC – Cloreto de Zinco Cromatado

DCP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma de Corrente Direta

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EDTA – Ácido Etilenodiaminotetracético

EIS – Eletrodo Íon-Seletivo

EPA – Agência de Proteção Ambiental Americana

EPI – Equipamento de Proteção Individual

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

FCAP – Sais de Flúor, Cromo, Arsênio e Fenol

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

GD-MS – Espectrometria de Massa com Descarga Luminosa

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

ICP – Plasma Indutivamente Acoplado

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

LM-MS – Espectrometria de Massa com Microsonda de Laser

MIP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Induzido por Microondas

NBR – Norma Brasileira

NTA – Ácido Nitrilotriacético

PTFE – Politetrafluoroetileno

PVC – Cloreto de Polivinila

RBS – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

rpm – Rotação por minuto

SI-MS – Espectrometria de Massa com Íons Secundários

SS-MS – Espectrometria de Massa com Fonte de Centelha

TBTO – Óxido de bis (tributil-estanho)

TCLP – Procedimento de Lixiviação para Características de Toxicidade

TFM – Tetrafluormetoxi

TI-MS – Espectrometria de Massa com Ionização Térmica

TISAB – Tampão de ajuste da força iônica total

XRF – Fluorescência de Raios X

OBSERVAÇÃO: muitos símbolos são iniciais de palavras da língua inglesa, porém, nesta lista, as denominações foram traduzidas para o português

RESUMO

FERRARINI, Suzana F. **Estabelecimento de Metodologia para Remoção de Cobre, Cromo e Arsênio de Resíduos de Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado - CCA**. Porto Alegre. 2012. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A madeira vem sendo empregada em diversas aplicações, porém sua origem biológica a torna propensa à deterioração. Atualmente, para aumentar sua resistência, tem sido empregados preservantes como o arseniato de cobre cromatado (CCA). Os componentes presentes no CCA são de alta toxicidade, portanto, o desafio é a disposição final dos resíduos gerados pelo descarte de postes empregados na distribuição de energia elétrica e telefonia. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma metodologia de remoção de Cu, Cr e As presentes nos resíduos de postes de madeira tratada com CCA. As amostras foram decompostas em forno de microondas ou em estufa, utilizando HNO_3 e H_2O_2 , para a determinação da concentração inicial dos elementos de interesse pelas técnicas de ICP-MS e FAAS. Para a remoção dos elementos, as amostras com tamanho de 9,5 mm de diâmetro e teor de sólidos totais de 15% foram extraídas com H_2SO_4 0,1 M em 3 ciclos de extração de 2 horas cada, empregando uma temperatura de 75 °C. Após os 3 ciclos de extração, as mesmas foram submetidas a 3 etapas de lavagem por um período de 1 hora cada. Após cada ciclo de extração ou lavagem, as amostras foram submetidas à filtração a vácuo. Após a filtração, em cada etapa envolvida, a parte sólida resultante era novamente colocada no reator e nova quantidade de extrator ou água era adicionada. As concentrações dos elementos nos extratos obtidos foram determinadas por ICP-MS. Com a metodologia acima descrita, foi possível remover 100, 89 e 100% de Cu, Cr e As, respectivamente. Com esses percentuais de remoção, o resíduo de madeira deixou de ser considerado perigoso e a metodologia considerada eficiente e promissora para este fim.

Palavras-Chaves: resíduos, postes de madeira, CCA, ICP-MS.

ABSTRACT

FERRARINI, Suzana F. **Methodologies Establishing for Removal Copper, Chromium and Arsenic of Chromated Copper Arsenate Treated Wood Wastes.** Porto Alegre. 2012. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The wood has been used for various applications but due to its biological origin it is prone to deterioration. Actually to increase its resistance, have been employed preservatives that chromated copper arsenate (CCA). Components present in CCA are high toxicity, therefore, the challenge is the final waste disposal generated by rule the poles used in power distribution and telephony. Thus the main objective of this work was to develop a methodology for removal of Cu, Cr and As from the waste of wood poles treated with CCA. The samples were decomposed in a microwave oven or oven using HNO_3 and H_2O_2 , to determine the initial concentration of the interest elements by ICP-MS and FAAS techniques. For the elements removal, samples with a size of 9.5 mm diameter and solids total content of 15% were extracted with 0.1 M H_2SO_4 , in three cycles of extraction, each of them with 2 hours at a temperature of 75 °C. Then, they were subjected to three washing steps, each of them during one hour. After each cycle of extraction or washing, the samples were subjected to vacuum filtration. After filtration, the solid part was again posted to the reactor and a new quantity (300 mL) of water or extractor was added. The concentrations of the elements in the extracts were determined by ICP-MS. With the methodology described above was possible remove 100, 89 and 100% of Cu, Cr and As, respectively. With these percentages of removal, wood waste is no longer considered dangerous, and the methodology was considered efficient and promising for this purpose.

Key-words: wastes, wood poles, CCA, ICP-MS

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material compósito, constituído, essencialmente, por uma matriz relativamente hidrofóbica e fibras hidrofílicas, porém está propensa à deterioração. Os agentes causadores da deterioração de madeiras, em geral, podem ser de natureza física, química ou biológica. Dentre estes, os agentes biológicos são considerados os mais eficientes (Morrel, 1996, Revista da Madeira, 2006). O comprometimento de postes de madeira instalados na rede elétrica está relacionado principalmente, à ação de fungos que causam o apodrecimento.

Devido à grande propensão da madeira à deterioração, algumas medidas vêm sendo adotadas para atenuar ou, até mesmo, impedir seu avanço como preservantes, ignífugos e acabamentos superficiais (Morrel, 1996, Revista da Madeira, 2006). Os preservantes utilizados na proteção da madeira são substâncias químicas tóxicas para os fungos, bactérias e insetos xilófagos. O grau de proteção oferecido por estas substâncias depende de alguns fatores e, entre eles, destacam-se a qualidade do produto empregado e a quantidade introduzida.

Entre os preservantes amplamente utilizados para aumentar a durabilidade da madeira, destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA), conseqüentemente, um grande volume de madeira tratada no mundo inteiro é gerada (TWBrazil, 2008). Do ponto de vista comercial, esta associação de óxidos (de Cu, Cr e As) é uma excelente alternativa para aumentar a durabilidade da madeira, existindo inúmeros registros comprovando a eficiência dos mesmos. 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 neste preservante, principalmente As e Cr, são elementos com alta toxicidade e, em vários países, há restrições quanto a sua utilização (Revista da Madeira, 2002).

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 da estrutura de madeira por serem considerados perigosos (Vidor, 2010). Os postes empregados na distribuição de energia elétrica e telefonia, após serem retirados de serviço, são exemplos desse tipo de resíduo.

Só no estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, a quantidade de postes em serviço no ano de 2009 era de quase 3 milhões. Deste total, os postes de madeira representavam 79%. A substituição prevista para 2011 em uma das três empresas detentoras da concessão de energia (AES Sul) era de, aproximadamente, 40 mil postes. Nesta mesma concessionária de energia, os postes de madeira são, na maioria das vezes, substituídos por postes de concreto, com exceção em locais onde o acesso é difícil (Cruz, 2011). A substituição massiva por postes de concreto tende a aumentar nos próximos anos devido à maior vida útil dos mesmos. Devido a esta substituição, a quantidade de resíduos de madeira tratada (sem re-uso provável) tende a aumentar significativamente nos próximos anos (Solo-Gabriele, 2003), necessitando-se cada vez mais de medidas que resolvam ou minimizem este sério problema.

Segundo literatura pertinente, a grande maioria dos trabalhos relacionados que propõem alternativas para os resíduos de madeiras tratadas com CCA diz respeito a postes novos, e esta não é a real situação com que os mesmos encontram-se no momento do descarte. É extremamente importante que o desenvolvimento de metodologias para a remoção dos elementos tóxicos neste tipo de resíduos seja feita em amostras reais, ou seja, em postes retirados de serviço para que, desta forma, já se possa prever as dificuldades relacionadas ao uso dos mesmos e, dentro desta realidade, propor alternativas viáveis.

No Brasil, as espécies mais empregadas na fabricação de postes de madeira são da espécie Eucalipto e, segundo pesquisas, não existem estudos contemplando a aplicação de metodologias de remoção de Cu, Cr e As de postes provenientes dessa espécie. Cabe destacar o comportamento diferenciado de postes de diversas

espécies de Eucalipto frente aos processos preservantes, o que pode também impactar o processo de remoção de Cu, Cr e As.

Existem também tratamentos curativos com preservantes a base de B e F. Esses preservantes são introduzidos nos postes em serviço já tratados com CCA. Apesar do uso cada vez maior desse tipo de tratamento, não se encontrou na literatura a classificação dos resíduos de madeira tratada com CCA contendo F, tampouco a possível influência destes elementos na remoção de Cu, Cr e As.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia de remoção de Cu, Cr e As de resíduos de postes de madeira retirados de serviço, tratados com arseniato de cobre cromatado (CCA) visando garantir a descontaminação da madeira para um futuro reuso

2.1. Objetivos Específicos

- Estabelecer uma metodologia analítica para quantificação de Cu, Cr e As presentes nos resíduos de postes de madeira tratada com CCA antes (porção inicial) e após (porção remanescente) a remoção dos elementos. Comparar técnicas instrumentais de determinação de Cu, Cr e As na madeira tratada;
- Classificar os resíduos de madeira tratada com CCA e retratada com B e F com base na aplicação de norma técnica de classificação de resíduos sólidos – ABNT NBR 10004;
- Propor uma metodologia para descontaminação dos resíduos de madeira tratada com CCA em escala de bancada e, posteriormente, em uma escala maior;
- Verificar a possível influência de B e F (presentes em postes retratados) no processo de extração dos elementos e na qualidade do efluente gerado.
- Caracterizar e propor um reuso do efluente gerado no processo de extração e do resíduo sólido de madeira após comprovação de sua descontaminação;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Os Preservantes de Madeira

Os preservantes de madeira são introduzidos através de um solvente (água ou óleo) que serve de “veículo” para o produto. Dependendo do solvente utilizado para introduzir as substâncias preservantes na madeira, os biocidas ou preservantes podem ser classificados em três categorias: hidrossolúveis, oleosos e oleossolúveis. Porém, segundo a literatura (Wood Handbook, 1999, Lepage, 1986), é bastante comum as duas últimas classes serem consideradas uma só.

3.1.1. Preservantes Oleossolúveis

Os preservantes oleossolúveis formam uma classe que possui, atualmente, muito pouca utilização no tratamento de madeira, devido à elevada toxicidade ao serem comparados com os preservantes hidrossolúveis. Destacam-se nesta classe (Morrel, 1996):

- Alcatrão
- Creosoto
- Óleo de Antraceno
- Pentaclorofenol
- Naftenatos
- Quinolinolato de Cobre

- Óxido de bis (tributil-estanho) – TBTO

Os mais empregados para postes de Eucalipto eram o creosoto e o pentaclorofenol, ambos indicados para o tratamento de madeiras em contato direto com o solo.

O creosoto pode ser obtido pelo processo de destilação do alcatrão da hulha (subproduto do processo de obtenção do coque siderúrgico). O alcatrão da hulha também pode ser empregado como preservante, porém, bem menos eficiente que o creosoto. O creosoto possui uma composição química bastante complexa com uma vasta gama de compostos orgânicos associados (Lepage, 1986). Normalmente, preservantes à base de misturas de creosoto e alcatrão também eram empregados devido ao custo mais baixo do que o emprego do creosoto isoladamente.

O pentaclorofenol (um fenol clorado), era normalmente utilizado em soluções oleosas a 5% de concentração em massa (ASTM D1272-96). Apesar de apresentar elevada eficiência, o pentaclorofenol caiu em desuso devido a relatos de intoxicações, custo elevado e restrições na legislação (Siqueira, 1981). Segundo Instrução Normativa nº 132, de 10 de novembro de 2006, ficaram suspensas no Brasil a partir desta data, as atividades de preparação e comercialização de produtos formulados à base de ingredientes ativos de pentaclorofenol (IBAMA, 2006).

3.1.2. Preservantes Hidrossolúveis

Os preservantes hidrossolúveis são aqueles que utilizam água como solvente. Esses preservantes são constituídos de sais e incluem várias substâncias químicas na sua formulação, entre elas As, B, Cu, Cr, F e Zn. Em geral, são associações de vários sais solúveis em água. As substâncias químicas presentes na formulação dos preservantes hidrossolúveis possuem diferentes finalidades (Wood Handbook, 1999, Revista da Madeira, 2007):

- melhor fixação do produto por reagirem quimicamente com os componentes da madeira;

- redução dos efeitos corrosivos sobre metais;
- proteção da madeira contra um maior número de agentes xilófagos.

Para a introdução das soluções aquosas destes sais (com ação fungicida e inseticida) na madeira, normalmente é empregado processo de vácuo-pressão. Através deste sistema, os sais são insolubilizados na madeira pela formação de complexos com os componentes poliméricos da parede celular. Essa formação de complexos reduz a lixiviação do preservante, permanecendo no interior da madeira. A grande vantagem relacionada ao emprego deste tipo de produto sobre os demais é a aplicação em condições de temperatura ambiente e a possibilidade de comercialização dos sais sob a forma de pós ou pastas ou ainda sob a forma concentrada, sendo apenas necessário a sua dissolução em água antes do uso (Morell, 1996, Revista da Madeira, 2007). As formulações mais conhecidas e utilizadas são (Remade, 2007):

- Arseniato de Cobre Amoniacal – ACA. É constituído de uma mistura de sais de arsênio e cobre em uma solução fortemente amoniacal. Após a secagem da madeira, a amônia evapora e provoca a precipitação do arseniato de cobre. O produto é tóxico a um grande número de organismos xilófagos, sendo empregado em tratamento sob pressão.
- Arseniato de Cobre Cromatado – CCA. É introduzido na madeira através de métodos que empregam pressão, uma vez que as reações de fixação entre o produto e a madeira ocorrem muito rapidamente. Este preservante pode ser empregado em várias formulações (A, B e C), cada qual com quantidades variáveis de Cu, Cr e As.
- Borato de Cobre Cromatado – CCB. Foi desenvolvido com o objetivo de substituir o As nas formulações do CCA. Os boratos possuem propriedades fungicidas, inseticidas e ignífugas. São bastante eficientes quando usados em madeiras que não ficam em contato com o solo. O CCB é um produto que pode ser usado em autoclave ou em métodos caseiros, sob difusão.

- FCAP – formulado à base de sais de F, Cr, As e fenol. O FCAP é um produto altamente tóxico a organismos xilófagos e tem boa resistência à lixiviação.
- Cloreto de Zinco Cromatado – CZC – desenvolvido para controlar a lixiviação e o efeito corrosivo do cloreto de zinco utilizado isoladamente. O produto possui excelente fixação na madeira, é pouco corrosivo e não é recomendado para madeiras utilizadas em locais com temperatura elevada e baixa umidade. Tais condições levariam a madeira à deterioração química. Além de seu uso como preservante de madeira, também pode ser utilizado como retardante de fogo.
- Compostos de Boro - os compostos de B mais empregados na preservação de madeira são o ácido bórico e o tetraborato de sódio, porém possuem uma solubilidade muito baixa, limitando a sua utilização.
- Compostos à base de B e/ou F – estes são empregados para o retratamento interno e externo de postes. Os compostos normalmente empregados são o octaborato de sódio tetrahidratado e o fluoreto de sódio.

Existem ainda vários outros produtos hidrossolúveis, porém com uma aplicação bem menor quando comparada aos citados acima.

No Brasil, os preservantes normalmente empregados são o CCA, o CCB, o FCAP e compostos de B e F. O CCA, segundo pesquisas (Revista da Madeira, 2006), é o preservante empregado em maior escala em nosso país.

3.1.2.1. Arseniato de Cobre Cromatado - CCA

A sigla vem do inglês “Chromated Copper Arsenate”, que traduzido significa arseniato de cobre cromatado, permanecendo a sigla. O registro mais antigo sobre o uso deste produto como preservante da madeira é o pedido de sua patente em 1933 na Índia, porém em 1940 a Bell - System (companhia americana de telefonia) passou a utilizar postes tratados com o produto. Em 1945, no entanto, o “Forest Products Laboratory” (Departamento de agricultura americano) passou a realizar trabalhos de campo com o produto. Os resultados obtidos contribuíram fortemente para a disseminação do CCA, uma vez que as diferenças em relação à durabilidade

de postes tratados com a de postes sem tratamento foram extremamente grandes (Wood Handbook, 1999, TWBrazil, 2008; TCL, 2008).

Ao ser aplicado na madeira, os componentes do sal CCA sofrem uma reação de fixação e tornam-se insolúveis. Esses compostos insolúveis formados protegem a madeira do apodrecimento por fungos, ataque por insetos (cupins ou besouros) e furadores marinhos (moluscos e crustáceos). Entre os produtos submetidos ao tratamento com CCA citam-se dormentes, postes, construções residenciais e comerciais, estacas e outros. Além da alta eficiência como preservante, outra vantagem relacionada à sua utilização é a propriedade de manter a madeira limpa e seca, sendo compatível com colas e acabamentos (Morell, 1996, TWBrazil, 2008).

O CCA é comercializado normalmente sob três tipos distintos (A, B e C) cada qual diferindo apenas no teor de cada princípio ativo presente. O CCA tipo C é o mais freqüentemente empregado no tratamento de madeiras. Os nomes comerciais comumente empregados para este composto são Osmose K-33, AC-40 e Tanalith®.

O CCA é basicamente constituído por uma mistura de óxidos como pode ser observado na Tabela 3.1. Observa-se também, através da mesma tabela, que a composição de cada óxido varia de fabricante para fabricante, mas, normalmente, é empregada uma mistura contendo em média 34% de óxido crômico, 13% de óxido cúprico, 25% de pentóxido de arsênio e 28% de água ou substâncias inertes.

Tabela 3.1 Composição do preservante CCA (tipo C), conforme dois fabricantes. Adaptada Vidor, 2003.

Composto	Fórmula Química	Concentração % (m/m)	
		Fabricante A	Fabricante B
Óxido crômico	CrO ₃	33,5	34,2
Óxido cúprico	CuO	12,9	13,3
Pentóxido de Arsênio	As ₂ O ₅	24,0	24,5
Água ou substâncias inertes	H ₂ O	29,6	28,0

Cada um dos princípios ativos que fazem parte deste produto possui uma função específica, ou seja, o Cu possui ação fungicida, o As atua essencialmente

como inseticida, mas também complementa a ação fungicida do Cu. O Cr, no entanto, age como fixador, formando complexos insolúveis através de ligações químicas com os componentes da madeira (Jang, 2001). Normalmente, após introdução do preservante na madeira, as reações ocorrem apenas nas camadas mais externas da mesma, ou seja, no alburno.

3.1.2.2. Processo de vácuo-pressão (tratamento em autoclave)

O processo de tratamento em autoclave é composto basicamente por seis etapas (TCL, 2008; Vidor, 2003):

- 1) Seca (umidade inferior a 30%) e beneficiada (sem casca), a madeira é introduzida na autoclave;
- 2) Aplicação de vácuo inicial para retirar a maior parte do ar existente no interior das células da madeira e, assim, abrir a raiz da fibra da madeira para facilitar a adsorção da solução do preservante;
- 3) Ainda sob vácuo, a solução do preservante (em uma concentração de aproximadamente 3,5%) é transferida para a autoclave;
- 4) Sob alta pressão, a solução do preservante é transferida para a madeira até a sua total saturação;
- 5) A pressão é aliviada e a solução em excesso é transferida de volta ao reservatório de origem;
- 6) Aplicação rápida de vácuo para extrair o excesso de produto da superfície da madeira.

Uma autoclave típica utilizada nesse processo de tratamento de madeira consiste em um cilindro de aço, com aproximadamente 2,00 metros de diâmetro e até 25,00 metros de comprimento, com capacidade de suportar pressões de até 18 kg cm⁻². Este sistema é conectado a tubulações, bombas e tanques dentro dos quais a madeira é submetida aos processos descritos acima (TWBrazil, 2008). Após o tratamento, a madeira é então acondicionada para secagem em estaleiros, ficando

por um período de, no mínimo, 14 dias. Este processo final de secagem garante que a reação de fixação com o CCA seja completa.

Segundo a ABNT NBR 8456 (1984), é necessário que, após o tratamento, a madeira possua um valor mínimo de retenção do preservante. Este valor irá garantir a qualidade do tratamento. Os valores estabelecidos pela referida norma podem ser vistos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Valores de retenção dos preservantes em postes de Eucalipto. Adaptada da ABNT NBR 8456, 1984.

Preservativo	Retenção		
	Médio (kg m ³)	Mínimo (kg m ³)	Máximo (kg m ³)
Hidrossolúvel	11,1	9,6	-
Pentaclorofenol	7,5	6,5	-
Creosoto	150,0	130,0	180,0

3.2. Uso de Preservantes

Na América Latina, o Brasil e o Chile destacam-se como os maiores consumidores de madeira tratada. O Brasil aparece como o maior consumidor, com quase 700.000 m³/ano. Deste total, a grande maioria é tratada com CCA. No ano de 2005, a produção anual de madeira tratada foi cerca de 685.000 m³, destes, 62% foram empregados para a produção de moirões, 30% para a produção de postes, 5% para a produção de dormentes e 3% para a construção civil. Destacam-se, principalmente, as regiões Sul e Sudeste como maiores produtoras de madeira tratada (90,4%). A espécie mais utilizada para o tratamento foi o *Eucalipto* (93,5%), seguida pelo *Pinus* (6,5%). Em relação aos produtos utilizados, o tratamento com CCA representou 80% do volume, o CCB juntamente com outros representaram 15% e o creosoto 5%. O método de tratamento mais empregado foi pressão em autoclave, representando um total de 84% (Revista da Madeira, 2006).

3.2.1. Problemas Ocupacionais e não-Ocupacionais Relacionados ao CCA

Devido à alta toxicidade da maioria dos constituintes do preservante à base de CCA, torna-se essencial que os cuidados com o seu manuseio comecem ainda durante a mistura dos ingredientes nas usinas de tratamento (TWBrazil, 2008). No Brasil, a fabricação deste preservante é regida pela NBR – 8456.

Segundo Vidor (2003), alguns problemas ocasionados pela manipulação inadequada do preservante podem ser citados:

- danos à pele, olhos e mucosas, devido à alta irritabilidade e corrosividade; o contato do produto com essas vias de exposição poderá ocasionar queimaduras severas. A exposição dérmica repetida poderá resultar em úlceras e dermatites;
- a ingestão, por ser altamente tóxica, causa gastroenterite, dor no esôfago e estômago além de oligúria ou anúria;
- a inalação, por ser altamente irritante, e a exposição aguda poderão resultar em pneumonite química.

Devido à utilização de madeira tratada com CCA para a fabricação de várias estruturas residenciais, entre elas incluem-se estruturas para recreação, existem vários estudos relatando a contaminação de crianças pelos componentes do preservante (Hamula, 2006, Hemond, 2004, Kwon, 2004, Reed, 1999). Em um destes estudos (Hamula, 2006), foi medida a concentração de Cr nas mãos de crianças, após as mesmas terem brincado em “playground” feito com madeira submetida a esse tipo de tratamento. Para a coleta das amostras, após o término do contato com o “playground”, as mãos das crianças foram lavadas por um período de 1 minuto com água desionizada, sendo as águas de lavagem coletadas diretamente em sacos plásticos com vedação apropriada. Os resultados deste estudo mostraram que as crianças apresentaram em suas mãos duas vezes mais Cr após brincarem em “playground” feito com madeira tratada, do que quando brincarem em “playground” feito com madeira sem tratamento. Este aumento, provavelmente, estaria relacionado com o contato direto das crianças com a madeira tratada com

CCA. Segundo os autores, os resultados obtidos também poderiam estar relacionados com o contato direto das crianças com a areia contaminada com Cr nos arredores do “playground”. No entanto, esta suposição tornou-se menos provável, uma vez que quase todo o Cr e seus compostos são insolúveis na areia ou solo.

3.2.2. Redução na Utilização do CCA Devido Restrições na Legislação

No Brasil, ainda não existem restrições quanto à utilização do CCA como preservante de madeira. Na Europa, no entanto, o emprego deste tipo de preservante para algumas finalidades foi proibido. Em 2004, a Suécia e Dinamarca proibiram o uso de madeira tratada com CCA em algumas aplicações especiais como, por exemplo, para usos domiciliares. Nos Estados Unidos, a Agência de proteção Ambiental (EPA) declarou em 2003 que as indústrias decidiram voluntariamente não mais empregar madeira tratada com CCA para objetos de uso residencial tais como estruturas de recreação, mesas, madeiras para jardinagem e paisagismo, cercas residenciais, passarelas e plataformas, devido ao alto risco de contato com os seres humanos, não havendo, no entanto, restrições quanto ao emprego do produto para fins rurais e industriais (Remade, 2002).

3.2.3. Classificação dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA

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 (Helsen, 2005). No entanto, em outros países, incluindo o Brasil, eles ainda não despertaram a atenção necessária e são tratados da mesma forma que os demais resíduos sólidos (ABNT NBR 10004). Segundo esta mesma norma, apenas os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira provenientes de plantas que utilizam preservantes inorgânicos contendo As ou Cr são classificados como resíduos perigosos.

Segundo a ABNT NBR 10004 (2004), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com resíduos e substâncias cujo impacto à saúde humana e ao meio ambiente é conhecido.

Os resíduos sólidos são classificados em dois grupos: perigosos, classe I e não perigosos, classe II, sendo este último subdividido em não inerte, classe II A e inerte classe II B.

Para ser classificado como resíduo perigoso classe I, o resíduo deve apresentar características comprovadas de periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, ou ainda, constar em anexos específicos desta mesma norma. Dentre estas características, a que pode enquadrar o resíduo de madeira tratada com CCA como resíduo perigoso está relacionada com a toxicidade (ABNT NBR 10004, 2004).

Em resumo, se o resíduo não for classificado como resíduo perigoso classe I ele é considerado resíduo não perigoso classe II e, assim sendo, surge a necessidade de saber se o mesmo é inerte (pode ser descartado em qualquer lugar) ou não inerte (precisa ser enviado para um aterro).

Para ser considerado resíduo classe II A - não inerte, o resíduo deve possuir alguma propriedade como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, tiverem alguns de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, são considerados classe II A - não inertes (ABNT NBR, 10004).

Os métodos descritos nas normas de classificação de resíduos sólidos são extremamente trabalhosos, envolvendo várias etapas e um longo período de tempo. Provavelmente, por este motivo, na literatura brasileira pertinente ao assunto encontrou-se apenas um trabalho relatando a classificação dos resíduos de madeira

tratada com CCA (Silva, 2008). Os resultados obtidos por este autor para duas espécies diferentes de madeira recém tratada com CCA (*Pinus* e *Eucalipto*) possibilitaram classificar esse tipo de resíduo como perigoso. Os valores obtidos para As e Cr ficaram bem acima dos valores estipulados pela ABNT NBR 10004. Para As, os valores de concentração obtidos variaram de 16,5 a 32,0 mg L⁻¹ (o valor limite é 1,0 mg L⁻¹), e para Cr variaram de 7,0 a 14,7 mg L⁻¹ (o valor limite é 5,0 mg L⁻¹). Com base neste trabalho, esses resíduos não podem ser descartados juntamente com os demais, sendo necessária a remoção dos elementos tóxicos presentes nos mesmos. Neste estudo, vale ressaltar que o teste foi realizado em madeira recém submetida ao tratamento preservante, descaracterizando, assim, a real situação em que os resíduos encontram-se no ambiente.

3.2.4. Opções de Destino para os Resíduos Contendo CCA

Com relação ao destino dado aos resíduos provenientes de madeira tratada com CCA, alguns fatores importantes devem ser levados em consideração, os quais, normalmente, diferem de região para região. Na Europa, por exemplo, grande parte dos resíduos de madeira tratada é incinerado, enquanto que na América do Norte quase todos esses resíduos são enviados para aterros sanitários (Helsen, 2005). As recomendações para os resíduos em questão estão relacionadas abaixo:

- minimização ou eliminação;
- reutilização;
- reciclagem;
- tratamento ou destruição;
- disposição final.

Cada uma delas tem suas vantagens e desvantagens, sendo discutidas nos tópicos seguintes.

3.2.4.1. Minimização ou Eliminação

A minimização ou eliminação dos resíduos inclui a utilização de materiais alternativos, preservantes químicos alternativos, tratamentos suplementares ou retratamento químico.

Entre os materiais alternativos, citam-se madeiras com maior resistência natural, ou a utilização de concreto, aço, alumínio e fibra de vidro. Para tanto, são necessárias avaliações completas relacionadas ao ciclo de vida útil destes materiais. Uma desvantagem relacionada ao emprego de madeiras com maior resistência é o alto custo envolvido, além de um maior tempo de crescimento da planta, se comparado às espécies menos resistentes (Solo-Gabriele, 1999), como é o caso do eucalipto.

Entre os preservantes químicos alternativos ao CCA, alguns podem ser aplicados ao ar livre e com contato humano limitado (uma vez que possuem uma maior toxicidade que o CCA). Nesta classe, pode-se incluir o creosoto, o pentaclorofenol e o naftanato de cobre. Esta utilização irá depender da legislação local. Apesar desses preservantes apresentarem altos riscos ambientais, possuem a vantagem de não produzirem resíduos de combustão com elevados níveis de As e Cr (Solo-Gabriele, 1999).

Os tratamentos suplementares incluem, por exemplo, o emprego de repelentes de água ou coberturas plásticas em produtos feitos com madeira já tratada com CCA. Estes tratamentos ajudariam a manter o CCA dentro da madeira, aumentando assim a sua vida útil e diminuindo o volume de resíduos gerados (Solo-Gabriele, 1999).

3.2.4.1.1 Tratamento Curativo

Um método promissor que também vem sendo empregado para aumentar a vida útil da madeira é o retratamento. Neste método, ocorre a reaplicação de algum

tipo de preservante apenas na área em processo de degradação que, normalmente, é próxima do solo. Esses produtos são destinados ao tratamento interno e externo dos postes de madeira. Existem dois métodos para o retratamento: um externo que utiliza uma bandagem e um interno que utiliza bastonetes (Lepage, 1986), conforme ilustrado na Figura 3.1. No Brasil, no período de 1980 a 1990, foi utilizada bandagem à base de uma mistura de creosoto com CCA (Osmocreto). Esse produto não é mais comercializado e sua eficácia não foi comprovada. Mais recentemente, foram introduzidos no mercado produtos de origem australiana (já utilizados neste país), a base de B e/ou F, empregados para o retratamento interno e externo da madeira. Esses produtos possuem 124 g kg^{-1} de B (como octaborato de sódio tetra hidratado – $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e 110 g kg^{-1} de F (como fluoreto de sódio – NaF) para tratamento interno ou externo. Existe ainda bastonete contendo somente B (tratamento interno) na concentração de 147 g kg^{-1} do elemento (como $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Santos, 2010).

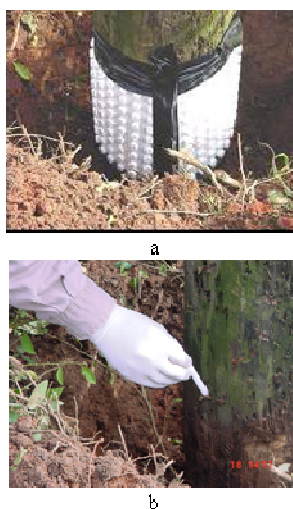


Figura 3.1. Retratamento de postes: a) aplicação de bandagem fixa (preservante à base de B e F) e b) aplicação de bastonete (preservante à base de B). Fonte: Vidor, 2003.

Um estudo pioneiro no Brasil, sobre o uso destes preservantes em moirões instalados em áreas controladas (Vidor, 2003), sinalizou um provável aumento do tempo de vida útil dessas estruturas. Entretanto, a comprovação da eficácia do retratamento, em condições reais (p.ex.: postes em serviço), bem como a possível migração do F para o solo e mananciais de água adjacentes à madeira tratada, devem ser melhor avaliadas.

3.2.4.2. Reutilização

As aplicações mais notáveis para a reutilização dos resíduos de madeira tratada incluem o emprego em cercas para jardins, pilares para muros e também como matéria-prima para outros produtos. Porém, existem várias desvantagens associadas (Helsen, 2005):

- os resíduos de madeira são, normalmente, grandes e volumosos tornando difícil o transporte e, com a diminuição de tamanho dos mesmos, podem ser gerados resíduos de serragem contaminados;
- possível contaminação dos objetos impregnados na madeira, tais como placas, parafusos e outros materiais do gênero. Para resolver este problema, seria necessário o desmonte do objeto, ocasionando um custo elevado;
- altos custos envolvidos nos processos de manipulação, classificação, transporte e estocagem.

A reutilização de postes de madeira retirados de serviço pelas concessionárias de energia é, provavelmente, o procedimento mais adotado em nosso país. Porém, além das desvantagens citadas anteriormente, um dos problemas que merece bastante destaque é a falta de controle por parte dessas empresas em relação ao reuso dos postes. Através de empresas terceirizadas contratadas pelas concessionárias de energia, os postes chegam às mãos de produtores rurais e estes possuem pouca ou nenhuma informação em relação à periculosidade dos mesmos. Antes de serem repassados aos produtores rurais, os postes retirados de serviço ficam expostos ao ar livre (Figura 3.2), não havendo preocupação em relação à contaminação do solo pela lixiviação dos elementos tóxicos presentes nos postes.



Figura 3.2. Postes tratados com CCA retirados de serviço (Empresa situada no RS).

3.2.4.3. Disposição Final

Uma das opções para os resíduos de madeira tratada é a incineração direta dos mesmos, com posterior disposição adequada das cinzas resultantes. Se não houver restrições pela legislação local, as mesmas poderão ser dispostas diretamente em aterros.

A incineração dos resíduos poderá ser usada para geração de energia, ou os resíduos servirem como combustíveis em certas operações industriais como, por exemplo, em forno de cimento. As vantagens do emprego destes resíduos na obtenção de energia encontram-se no fato de que há menos dependência de combustíveis fósseis e também há a redução considerável do volume destes antes do destino final dos mesmos, por exemplo, para um aterro. Porém, há grandes desvantagens associadas a este processo devido a emissões atmosféricas potenciais e alta concentração de metais na cinza resultante do processo de incineração (Solo-Gabriele, 1999).

Quando incinerados os resíduos, boa parte do Cu e Cr presentes ficam retidos na cinza, restringindo fortemente a possibilidade de se empregar este resíduo para fins de reciclagem. Além disso, se durante o processo de incineração forem empregadas temperaturas acima de 300 °C, quantidades significativas de As poderão ser volatilizadas. Essas quantidades podem aumentar de 40 a 60% ao se utilizarem temperaturas na faixa de 750 a 1300 °C. Muitas usinas de incineração, no entanto, possuem dispositivos de controle de poluição do ar, os quais conseguem

recapturar uma fração significativa dos elementos volatilizados (Solo-Gabriele, 1999).

Um processo térmico que merece ser destacado, cujo uso é crescente é o “Chartherm”, desenvolvido em Bordeaux (França), o qual é usado industrialmente. Três etapas principais compõem o processo (Montana Química, 2010):

1. Passagem da madeira por um triturador;
2. Tratamento térmico à baixa temperatura (“Charterização”) e
3. Separação.

Na primeira etapa, a madeira é reduzida em pedaços menores (com comprimento de até 5 cm) para a introdução no processador térmico. Na etapa seguinte, o processo térmico é conduzido em uma coluna que é mantida em regime contínuo, seguindo uma destilação pirolítica escalonada com dois fluxos operando em contra corrente. Na última etapa, os produtos sólidos saem pela base da coluna e são levados para uma centrífuga pneumática onde os minerais são separados do carbono. O produto final obtido é o carbono inerte com granulometria inferior a 15 µm. Este produto serve para várias aplicações industriais, seja na forma de carvão ativo, ou negro de fumo (pneus e elastômeros). Segundo os defensores do processo, cada tonelada de madeira tratada com CCA produz 280 kg de carbono e 50 kg de resíduo que contêm praticamente todos os elementos tóxicos presentes no produto inicial, ou seja, a perda para o meio ambiente é praticamente nula (Montana Química, 2010). Um esquema deste processo é apresentado na Figura 3.3.

Em alguns países, incluindo a Indonésia e a Alemanha, a disposição direta de madeira tratada em aterros é proibida. Nos Estados Unidos, a disposição de madeira tratada com CCA em aterros é regulada com base nas características de lixiviação da madeira, sendo determinada por protocolos padrão de lixiviação (Solo-Gabriele, 1999). No Brasil, não há norma específica relacionada à disposição dos resíduos de madeira tratada com CCA. O único registro relacionado a resíduos de madeira encontra-se na resolução 307 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do ano de 2002. Segundo esta resolução, a fração madeira dos resíduos da construção civil é classificada como Classe B, isto é, resíduos

recicláveis para outras destinações, tais como: plásticos, papel/papelão, metais, vidros, madeiras e outros. O artigo 10, da mesma resolução, faz referência ao destino dos mesmos, ou seja, deverão ser reutilizados, reciclados ou encaminhados a áreas de armazenamento temporário, sendo dispostos de modo a permitir a sua utilização ou reciclagem futura. Observa-se, na referida resolução, que não há distinção entre madeira tratada e madeira sem tratamento. Desta forma, madeiras impregnadas com produtos perigosos como o CCA, pentaclorofenol e creosoto podem ser dispostas em aterros comuns.

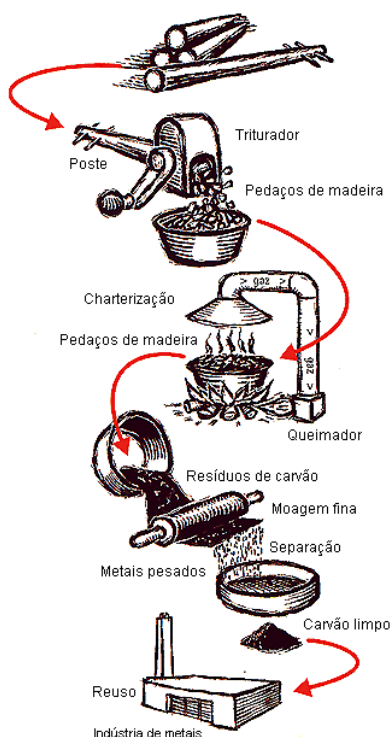


Figura 3.3. Esquema representativo do princípio de reciclagem dos postes de madeira. Fonte: <http://www.chartherm.com/english/chartherm/index.html>

Devido às constatações acima, em 2009, o Conselho Brasileiro de Construção Sustentável (CBCS) encaminhou ao Ministério do Meio Ambiente uma proposta de correção da resolução 307, sugerindo a reclassificação da madeira industrializada, para classe D. Os resíduos classificados como classe D são os resíduos perigosos oriundos do processo de construção, tais como: tintas, solventes, óleos e outros, ou aqueles oriundos de demolições, reformas e reparos de clínicas radiológicas, instalações industriais e outros (CBCS, 2009). Mesmo sendo reclassificados para esta nova classe, seria necessário ainda acrescentar um item referente à madeira tratada. Desta forma, o destino para esta madeira seria o

armazenamento, transporte, reutilização e destino em conformidade com as normas técnicas específicas.

3.2.4.4. Reciclagem e Tratamento

Com exceção da disposição final, cabe destacar que todos os métodos apresentados até agora não eliminam os resíduos de madeira tratada com CCA (postes de madeira), apenas prolongam a vida útil dos postes, retardando, assim, sua substituição. Como esperado, o volume desses resíduos tende a aumentar significativamente no futuro. Desta forma, é imprescindível o desenvolvimento de metodologias viáveis, seguras e econômicas para resolver o problema. Neste caso, a reciclagem de resíduos tratados com CCA surge como um meio promissor.

A reciclagem consiste, por exemplo, na recuperação de porções não tratadas da madeira para, assim, empregá-las para outros propósitos. Dependendo do fim específico para o qual se destina, torna-se necessário, primeiramente, considerar tecnologias de remoção do CCA da madeira tratada, uma vez que os componentes do preservante (Cu, Cr e As) poderão ser lixiviados durante a reutilização da mesma (Solo-Gabriele, 1999). Entre as técnicas de tratamento mais freqüentemente empregadas estão a biodegradação através de fungos e a extração dos componentes do CCA através de meios químicos e eletrolíticos. Estes tratamentos são alternativas promissoras para os resíduos de madeira tratada com CCA.

3.3. Tratamentos para Remoção de Cu, Cr e As em Resíduos de Madeira

3.3.1. Extração com Produtos Químicos

A extração com ácido é um das metodologias que mais vem sendo empregada para a remoção dos componentes presentes nos resíduos da madeira tratada com CCA. Ao submeter esses resíduos aos processos de extração com ácido, pode ocorrer a reversão das reações de fixação por meio da conversão dos compostos do CCA para suas formas solúveis em água (Clausen, 2001). Pesquisas mostraram que os reagentes mais empregados para este fim são os ácidos

orgânicos e inorgânicos, além de agentes complexantes. Entre os ácidos orgânicos empregados como agentes de extração, estão os ácidos cítrico, acético, fórmico, oxálico, fumárico, tartárico, glucônico e maléico e, entre os ácidos minerais, estão os ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico e fosfórico. Na classe dos agentes complexantes citam-se o ácido etilenodiaminotetracético – EDTA e o ácido nitrilotriacético – NTA. Além da utilização de ácidos e agentes complexantes, polímeros naturais e fungos também são empregados com a finalidade de remover os metais e o As (Kartal, 2003).

Nem sempre a utilização de apenas um dos reagentes citados consegue ser eficiente na remoção de Cu, Cr e As presentes no CCA. O Cr encontra-se fortemente ligado à lignina presente na matriz da madeira e os compostos do preservante CCA possuem uma baixa solubilidade. Além disso, a maioria dos reagentes empregados para este fim provoca a decomposição da madeira durante a exposição ácida. Assim, torna-se necessário desenvolver e aperfeiçoar uma metodologia efetiva para a extração dos três elementos nesse tipo de material. Para obter uma extração efetiva dos elementos metálicos e do As, presentes no CCA, algumas características devem ser levadas em consideração. Os ácidos empregados precisam necessariamente (Kakitani, 2006):

- quebrar a forte ligação entre o Cr e a lignina;
- dissolver moderadamente os sais presentes no CCA;
- manter o pH do meio em torno de 5,0, uma vez que em pH acima deste o Cu (II) e Cr (III) precipitam como hidróxidos insolúveis;

Alguns reagentes empregados na remoção de Cu, Cr e As, bem como suas propriedades, são discutidos a seguir.

3.3.1.1. Extração com Ácidos Orgânicos

Os agentes extratores mais empregados para a remoção de Cu, Cr e As em resíduos de madeira tratada com CCA é o ácido oxálico. Este ácido reage com o Cr

presente em sua forma insolúvel. O composto formado nessa reação é o oxalato de Cr, extremamente solúvel, sendo assim o Cr lixiviado da madeira. Em contrapartida, o ácido oxálico reage com o Cu, formando um composto insolúvel que é o oxalato de cobre e, mesmo após vários processos de lixiviação, este composto não sofre alteração. No entanto, a adição de amônia proporciona a lixiviação, uma vez que torna o meio alcalino, solubilizando o oxalato de Cu (Humar, 2004).

Kakitani et al. (2006) fizeram o uso de uma solução aquosa de ácido oxálico para extração de Cu, Cr e As em madeira tratada. Com o propósito de elevar o pH para uma condição alcalina, empregaram hidróxido de sódio.

Outro ácido orgânico empregado é o ácido cítrico. Shiau et al. (2000) empregaram este reagente e compararam a sua eficiência com outros reagentes (ácido acético e ácido sulfúrico). Nas condições estudadas pelos autores, o ácido cítrico mostrou-se o mais eficiente, sendo possível obter recuperações de 45%, 8% e 76% para As, Cr e Cu, respectivamente.

3.3.1.2. Extração com Ácidos Inorgânicos

Os ácidos inorgânicos mais comumente utilizados na remoção dos elementos tóxicos dos resíduos de madeira tratada com CCA são o ácido nítrico e o ácido sulfúrico (Moghaddam, 2008, Janin, 2009). Este último é o mais empregado por ser de baixo custo. A escolha do reagente é uma questão extremamente importante, pois, como se tem uma grande quantidade de resíduos, é necessário um grande volume de extrator.

Janin et al (2009) relataram a utilização de ácido sulfúrico para remover Cu, e As dos resíduos de madeira tratada. No estudo, para um total de sólidos de 15%, a concentração de ácido foi 0,035 M e o material foi agitado a 200 rpm, à temperatura ambiente, por um período de 22 horas. Nestas condições, os autores obtiveram extrações de 67,3%, 48,2% e 100% para As, Cr e Cu, respectivamente.

3.3.1.3. Extração com Agentes Complexantes

Nesta classe de reagentes o ácido etilenodiaminotetracético – EDTA se destaca na imobilização e remoção de Cu, Cr e As da madeira tratada com CCA (Kartal, 2003). Este ácido é um poderoso agente complexante (quelante) capaz de formar complexos estáveis com a maioria dos metais. A estrutura do EDTA é composta por dois grupos amino e quatro oxigênios carboxílicos, conferindo ao composto a capacidade de fazer ligações através de seis pontos, sendo então classificado como um ligante hexadentado. Tanto os grupos amino quanto os oxigênios carboxílicos são capazes de ligarem-se com o íon metálico através da formação de um complexo estável metal - EDTA. Na formação desse complexo, os metais tornam-se solúveis e a remoção dos mesmos de superfícies contaminadas é facilitada (Thomas 1998).

A propriedade do EDTA em ligar-se fortemente a íons metálicos através da formação de complexos estáveis pode também ser utilizada em dois processos interligados, ou seja, dessorção de íons adsorvidos e dissolução de compostos metálicos insolúveis (Papassiopi, 1999). Deste modo, há vários estudos voltados ao emprego de agentes quelantes como o EDTA na remediação e extração de metais de solos contaminados por diferentes fontes, incluindo usinas de preservação de madeira, operações metalúrgicas, resíduos industriais e emissões veiculares (Wasay 2001).

A utilização do EDTA para extração de Cu, Cr e As em resíduos de madeira tratada também merece destaque. Kartal et al (2003) fizeram um estudo envolvendo a aplicação deste reagente em diferentes tipos de amostras de madeira, isto é, amostras em formato de bloco, em formato de cavaco e moída. A remoção do Cu foi bastante efetiva nos três tipos de amostras devido às propriedades complexantes do EDTA. Nas amostras moídas, a remoção dos três elementos foi três vezes menor do que no restante das amostras. Nas amostras em formato de cavaco, três a cinco vezes mais Cu foi removido do que As e Cr. A menor remoção de Cr e As está relacionada ao complexo estável formado com a lignina.

Pesquisas mostraram que o ácido nitrilotriacético (NTA) tem eficiência análoga ao EDTA na extração dos referidos elementos, possivelmente, por apresentar propriedades semelhantes a este reagente (Kakitani, 2006, Kartal, 2003). Porém, devido ao elevado custo, quando comparado ao EDTA, o NTA é menos utilizado.

3.3.1.4. Extração com Polímeros Naturais

Materiais naturais disponíveis em grandes quantidades e vários resíduos de produtos agrícolas e de pesca são considerados atraentes para a remediação de resíduos de madeira tratada. Esses materiais possuem a capacidade de reter elementos tóxicos em soluções aquosas, além de serem potenciais adsorventes de baixo custo. Entre eles, a quitina e a quitosana se destacam.

A quitina é um polímero natural extraído da casca de crustáceos, assim como pito, caranguejo, insetos e camarão. A quitosana é um polímero extraído da quitina mediante deacetilação alcalina, produzindo um heteropolímero. Esses dois polímeros naturais possuem grande interesse comercial devido à alta percentagem de nitrogênio (7%). Os grupos amina e hidroxila presentes em suas estruturas químicas atuam como sítios de quelação dos íons metálicos. Entre as propriedades apresentadas por estes compostos destacam-se a biocompatibilidade, a biodegradabilidade, a não toxicidade e a propriedade de adsorver metais (Kartal, 2005).

Kartal et al. (2005) utilizaram os referidos polímeros na tentativa de remover Cu, Cr e As dos resíduos de madeira tratada com CCA. Os resultados desta pesquisa, com a utilização da quitina, mostram que nas melhores condições foi possível obter uma percentagem de remoção de 74%, 62% e 63% para Cu, Cr e As, respectivamente. Com a quitosana, no entanto, a remoção de Cu, Cr e As foi menos efetiva, baixando a percentagem de remoção para 57%, 43% e 30%, respectivamente.

3.3.2. Biotratamento

Através de processos biotecnológicos, alguns microorganismos e fungos são capazes de liberar ácidos orgânicos, em diferentes concentrações e em meios de cultura. Os ácidos liberados pelos fungos podem, então, ser utilizados na remediação de resíduos contendo Cu, Cr e As. Entre os ácidos que podem ser produzidos em meios de cultura estão os ácidos oxálico, cítrico e glucônico. Várias espécies de fungos demonstraram efetividade na remoção de uma variedade de elementos tóxicos em soluções aquosas, seja através de processos de biosorção ou através de processos de bioacumulação, diretamente pela ação de grupos funcionais localizados na superfície externa da célula dos fungos (Kartal, 2006).

Kartal et al. (2006) relataram um estudo no qual foram utilizadas 10 diferentes espécies de fungos com o objetivo de avaliar a habilidade dos mesmos na produção de ácido oxálico e posterior remediação de madeira tratada com CCA. Os resultados mostraram que, para o Cu, pode-se chegar a uma percentagem de remoção de até 90% com algumas espécies de fungos. No entanto, o Cr, mostrou-se mais resistente à remoção pela ação do ácido produzido pelos fungos, onde a percentagem de remoção, com diferentes espécies, variou de 20 a 50%. Para As, dependendo da espécie de fungo empregada, a remoção variou. Algumas espécies possibilitaram uma remoção de até 90% e outras, no entanto, de apenas 30%.

3.3.3. Remediação Eletrodialítica

O método de remediação eletrodialítica (emprega uma corrente direta de baixa voltagem como agente de limpeza) é uma combinação de remediação eletrocinética com eletrodialise. O princípio de funcionamento deste método está esquematizado na Figura 3.4.

O resíduo de madeira é colocado em um compartimento (compartimento II). Os compartimentos I e III contêm os eletrodos inertes e é onde circulam soluções de eletrólitos. Os compartimentos onde estão os eletrodos são separados do resíduo

por uma membrana de troca iônica. No lado onde se encontra o ânodo usa-se uma membrana de troca aniônica e no lado onde se encontra o cátodo usa-se uma membrana catiônica similar. Quando uma corrente direta é aplicada ao sistema, os íons (incluindo íons de elementos tóxicos) se movem no campo elétrico de acordo com sua carga. As membranas de troca iônica garantem eficiência no fluxo por não permitir que os íons sejam transportados de um eletrólito para o outro, mas somente da madeira para o eletrólito. O princípio de funcionamento do método de remediação pode ser modificado, dependendo do tipo de material a ser remediado (Pedersen, 2005).

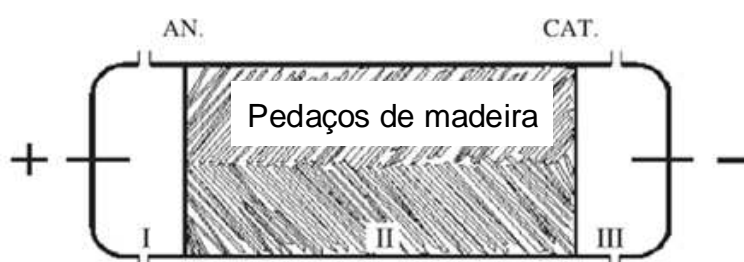


Figura 3.4. Princípio da remediação eletrolítica. AN = ânodo. CAT = cátodo. Fonte: Pedersen, 2005.

Alguns parâmetros a serem otimizados neste tipo de processo incluem (Pedersen, 2005): distância entre os eletrodos, densidade de corrente, soluções de eletrólitos, dimensões das amostras e duração do tratamento.

Após a otimização dos referidos parâmetros, uma corrente elétrica de baixa voltagem é aplicada no sistema e, por meio desta, os íons na fase aquosa são forçados a migrar (incluindo metais) segundo a força do campo elétrico, cada um em direção ao ânodo ou ao cátodo, dependendo da especiação. Como resultado, os íons são transportados para fora da madeira, indo diretamente para dentro do eletrólito nas unidades coletoras dos eletrodos (Pedersen, 2005).

Pedersen et al. (2005) empregaram a remediação eletrodialítica para remoção de Cu, Cr e As de amostras de madeira tratada com CCA. Antes e após serem submetidos ao processo de remediação, os elementos em estudo foram quantificados. Os resultados obtidos mostraram percentagens de remoção de Cu, Cr e As na faixa de 88%, 82% e 96%, respectivamente.

Como discutido nos parágrafos anteriores, os métodos mais empregados para remoção de Cu, Cr e As da madeira tratada com CCA, baseiam-se na extração com reagentes químicos e remediação eletrodialítica. Os métodos de extração química, por sua vez, fazem o uso de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, agentes complexantes, polímeros naturais e o biotratamento através da utilização de fungos. Dentre estas substâncias, o emprego de ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico tem merecido destaque. A grande vantagem relacionada com o uso deste ácido é o baixo custo, se comparado aos demais ácidos inorgânicos. Outra vantagem associada ao mesmo é a utilização de soluções com concentrações relativamente baixas, fazendo com que uma grande quantidade de resíduo seja descontaminada com o uso de pequenas quantidades deste ácido.

3.4. Utilização de Técnicas Instrumentais para Análise do CCA

Entre as técnicas instrumentais que podem ser utilizadas para a quantificação de Cu, Cr e As em amostras de madeira, pode-se citar, como as mais empregadas nos dias atuais, a espectrometria de absorção atômica – AAS (Velizarova, 2004; Ribeiro, 2007), a espectrometria de fluorescência por raios-X – XRF (Solo-Gabriele, 2004; Gezer, 2009), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS (Helsen, 1998; Helsen, 1997) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado – ICP OES (Janin, 2009; Blais, 2009).

3.4.1. A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das mais importantes técnicas analíticas usadas, nos dias atuais, para a determinação da concentração dos elementos, principalmente, na faixa de traço e ultra traço devido a sua alta sensibilidade, baixos limites de detecção e a possibilidade de analisar volumes de amostras extremamente pequenos. Quase todos os elementos da tabela periódica podem ser determinados por esta técnica. Em comparação às técnicas espectrofotométricas, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado oferece algumas vantagens, entre elas citam-se (Becker, 2007, Skoog 2002):

- para muitos elementos, os limites de detecção são aproximadamente três ordens de magnitude melhores;
- espectros relativamente simples, normalmente únicos e de fácil interpretação;
- possibilidade de determinar razões isotópicas e abundâncias dos isótopos com alta precisão e exatidão, em todos os tipos de amostras (sólidas, líquida e materiais gasosos).

A medida da razão isotópica tem sido extensamente aplicada para isótopos estáveis na natureza, principalmente, na análise e controle de processos, na determinação de razões isotópicas de elementos radiogênicos (na indústria nuclear), para garantir a qualidade de materiais combustíveis, na classificação de materiais nucleares e no controle de resíduos radioativos, entre outras aplicações. Com base no conhecimento das composições isotópicas, concentrações de elementos em nível traço, ultra-traço, minoritários e majoritários podem ser determinadas em qualquer material (Becker, 2007, Hill, 2007).

A técnica de ICP-MS foi comercialmente introduzida em 1983 ganhando imediata aceitação em diferentes tipos de laboratórios. Após mais de 20 anos de sua introdução comercial, a ICP-MS é uma técnica bem estabelecida para a determinação elementar em nível de traço e ultra traço (Hill, 2007).

A técnica combina o plasma indutivamente acoplado (ICP) à uma fonte de radiofrequência de alta energia com o quadrupolo (analisador de massa ou separador de íons) do espectrômetro de massa, proporcionando a obtenção de um analisador isotópico e elementar em um único instrumento, tornando possível a determinação de 90% dos elementos com limites de detecção na ordem de 0,001 a 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (amostras aquosas) (Pozebon 1998).

Três partes constituem um espectrômetro de ICP-MS (Pozebon, 1998):

1. Plasma de Ar, operando a temperaturas entre 6000 a 9000 K;

2. Interface entre o plasma e o espectrômetro de massa;

3. Analisador de massa.

Na análise convencional de soluções, as amostras após serem convertidas em um fino aerossol na câmara de nebulização, são introduzidas no plasma (através de uma vazão de gás) por meio do eixo central de uma tocha. Resumidamente, os processos que ocorrem com a amostra aquosa no plasma são: nebulização, dessolvatação, volatilização, atomização e ionização (Hill, 2007).

Após a formação dos íons no plasma, os mesmos seguem para a interface do ICP cuja função é amostrar uma quantidade representativa de íons. A interface consiste, basicamente, de dois cones, o primeiro é chamado de cone de amostragem, “sampler”, e o segundo de “skimmer”. A extração dos íons do plasma é feita através da redução de pressão. Essa redução é efetuada por bombas de vácuo mecânicas e turbomoleculares. O plasma funciona à pressão atmosférica (760 Torr) e no primeiro cone da interface ocorre a primeira redução de pressão. A pressão passa de 760 Torr, no plasma, para 1 Torr, na região após o cone de amostragem, e 10^{-4} Torr, na região após o “skimmer”, ou seja, há uma redução sucessiva de pressão. Além de ser necessária a criação do vácuo para a amostragem de íons do plasma, o mesmo é necessário para evitar colisões entre os íons extraídos e outras partículas, o que levaria à neutralização do íon do analito (Pozebon, 1998).

Após a passagem dos íons pelas duas diferentes regiões da interface, os mesmos são extraídos, por bombas de vácuo turbomoleculares para o quadrupolo (ou outro analisador de massa). Nessa região o vácuo é ainda mais reforçado com a utilização de uma bomba mecânica. Na câmara de vácuo criada, os íons de interesse (M^+ ou M^{++}) são focados para o quadrupolo através de uma lente iônica ou conjunto de lentes iônicas. No quadrupolo ocorre, então, a separação dos íons através de suas razões massa/carga (m/z). Na saída dos íons do quadrupolo, os mesmos incidem em um detector gerando, conseqüentemente, um sinal elétrico que é então registrado (Pozebon, 1998, Jarvis, 1992). As etapas descritas acima estão apresentadas na Figura 3.5.

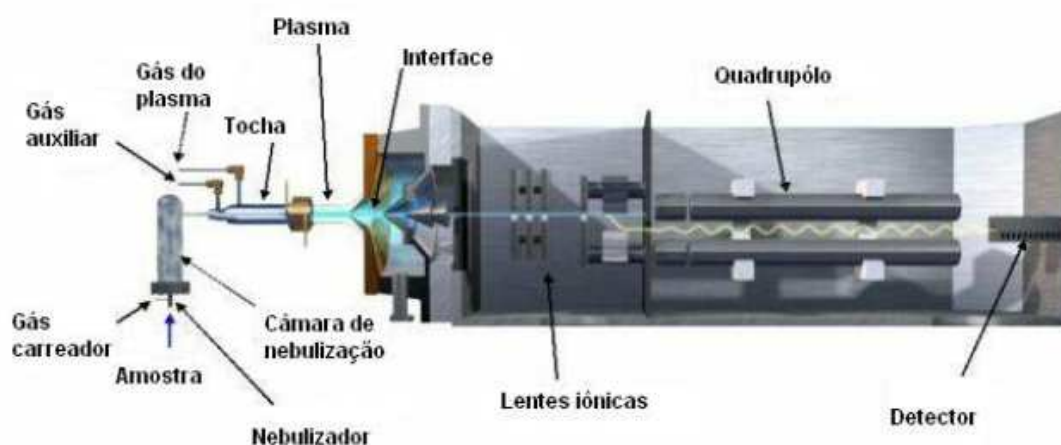


Figura 3.5. Esquema de um espectrômetro de ICP-MS. Fonte: Almeida, 2008

O esquema mostrado na Figura 3.5 é baseado no modelo Elan 6000 da PerkinElmer, lançado nos anos 90, mas a configuração é similar a de outros fabricantes da mesma época. Esses instrumentos evoluíram e entre as principais novidades pode-se destacar a interface; na região que vai do plasma até a câmara do analisador de massa existem mais estágios de vácuo, ou mais cones, de modo que seja mais fácil manter o vácuo na região do analisador de massa. Além disso, a diferença de pressão entre um estágio de vácuo e outro é menor, diminuindo a perda de íons e aumentando a sensibilidade. A colimação dos íons também mudou e em muitos instrumentos modernos o plasma e o detector não estão posicionados no mesmo eixo, o que diminui o sinal de fundo e também aumenta a sensibilidade.

Em relação aos analisadores de massa, o quadrupolo é mais utilizado por ser mais compacto, mais barato e mais robusto, mas existem outros tipos como o analisador por tempo de voo (“time of flight” – TOF) e o de duplo foco (de setor magnético/eletrostático) (Becker, 2007, Hill, 2007, Skoog, 2002).

Uma das vantagens da ICP-MS é a possibilidade de acoplamentos com diversos sistemas de introdução de amostra (Figura 3.6). Em compensação, a grande desvantagem associada a esta técnica de análise é o alto custo envolvido.

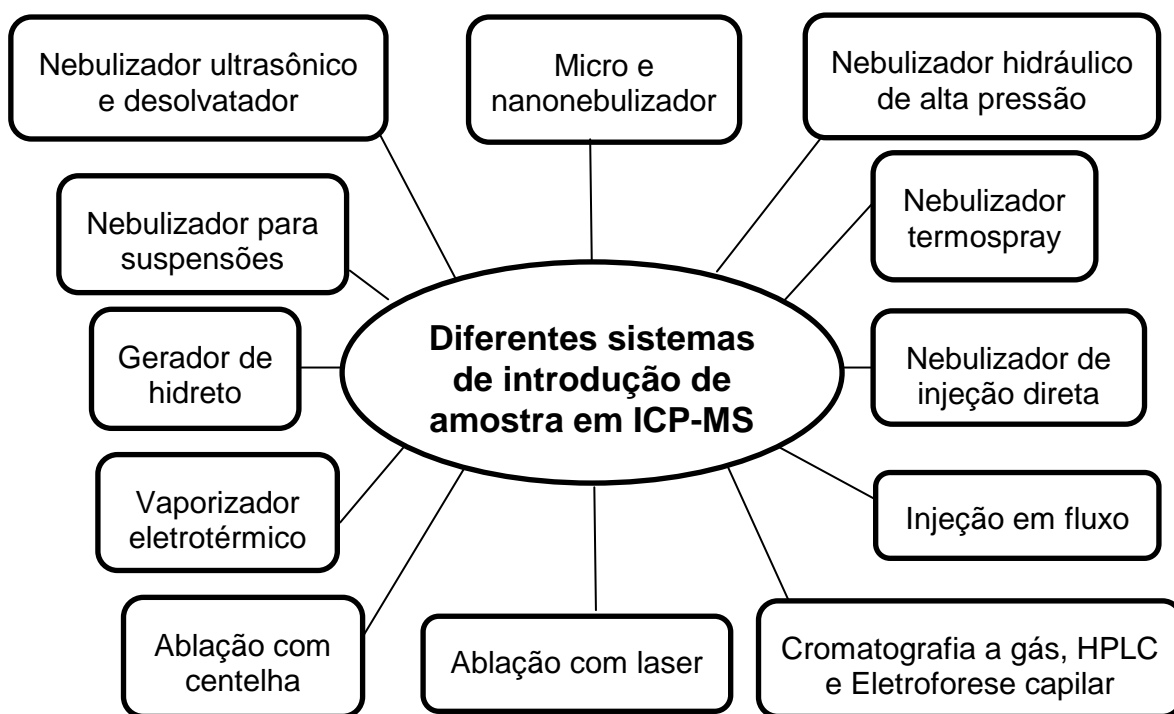


Figura 3.6. Esquema representando as diferentes formas de introdução da amostra no plasma. Adaptada de Becker, 2007.

A técnica de ICP-MS vem sendo muito empregada na determinação de metais e As em madeira (Helsen, 1998). Cabe ressaltar que o uso do ICP-OES é indicado pela AWPA tanto para análise de madeira quanto das soluções preservantes (AWPA A21-08, 2008).

3.4.2. A Técnica de FAAS

A espectrometria de absorção atômica – AAS é uma técnica analítica com vasta utilização, por apresentar várias vantagens em relação às demais, entre elas, a facilidade no manuseio pelos usuários, a relativa rapidez, a alta seletividade e o preço relativamente baixo dos equipamentos.

Para que se faça a determinação da espécie atômica, esta precisa necessariamente encontrar-se na forma de vapor e no estado fundamental. Assim, a primeira etapa do procedimento que envolve a absorção atômica é a conversão do analito em uma espécie individual através de um processo chamado atomização.

Este processo é o responsável pela sensibilidade e precisão da técnica analítica (Luna, 2003).

Para converter a amostra em átomos livres no estado de vapor, vários processos de atomização podem ser empregados, entre eles, os mais comuns são a atomização por chama, a atomização eletrotérmica e as técnicas de atomização que empregam a geração química de vapor. A escolha da técnica de atomização mais adequada irá depender principalmente das características do elemento de interesse e da faixa de concentração deste na amostra (Luna, 2003).

A técnica que utiliza a chama como atomizador é a que apresenta a menor sensibilidade, em contrapartida é, sem dúvida, a mais barata e mais rápida das anteriormente citadas.

Na atomização por chama, a amostra líquida é aspirada através de um tubo capilar para o nebulizador. No nebulizador a solução é convertida em um fino aerossol que após passar pela câmara de nebulização então é introduzida na chama de um combustor onde acontece a atomização dos elementos de interesse. A aspiração da amostra é feita por um fluxo de gás com alta pressão, onde a alta velocidade deste gás possibilita a redução do líquido em gotas de diferentes tamanhos e, somente, as gotas de tamanho menor são levadas (juntamente com o combustível) para a chama, onde ocorre a atomização. Neste processo, apenas 5% da solução inicial chega ao combustor comprometendo, assim, a eficiência e sensibilidade da técnica analítica. A Figura 3.7 mostra um esquema básico com os componentes de um espectrômetro de absorção atômica.

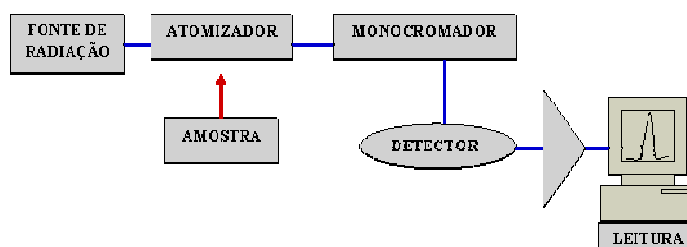


Figura 3.7. Esquema dos componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica.

Em absorção atômica costuma-se empregar dois tipos de gases, um possui a função de atuar como combustível e o outro como oxidante. Normalmente, as misturas mais empregadas e as faixas de temperaturas atingidas são:

- Acetileno (C_2H_2)/Ar comprimido – temperatura de 2100 a 2400 °C
- Acetileno (C_2H_2)/Óxido nitroso (N_2O) – temperatura de 2600 a 2800 °C

A escolha do tipo de chama a ser utilizada irá depender muito do elemento de interesse e suas propriedades, sendo chamas mais quentes indicadas para elementos de difícil atomização.

Além do caráter multielementar não apresentado pela técnica de FAAS, a diferença básica existente entre esta técnica e as técnicas que utilizam plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS), encontra-se no limite de detecção. A técnica de FAAS proporciona um limite de detecção no nível de mg L⁻¹, enquanto que para a técnica de ICP OES este é da ordem de µg L⁻¹ e para ICP-MS é da ordem de µg L⁻¹ a ng L⁻¹. Nesse aspecto, a FAAS parece não ser vantajosa, porém, se sobressai no que diz respeito ao custo, ou seja, nas técnicas de plasma, o gás empregado é o gás argônio cuja vazão utilizada normalmente fica em torno de 15 L min⁻¹. Esta vazão é extremamente alta ao ser comparada com a FAAS que utiliza para a produção da chama os gases óxido nitroso e acetileno com uma vazão de 4,7 e 4,2 L min⁻¹, respectivamente.

O emprego de uma ou outra técnica irá depender exclusivamente da concentração de cada analito presente na amostra. Para a análise de amostras de madeira tratada com CCA, a técnica de FAAS poderá ser empregada para a quantificação de elementos tanto em postes novos (para controle de qualidade) quanto em postes retirados de serviço (análise da quantidade remanescente de preservante), uma vez que as quantidades de Cu, Cr e As presentes nesses postes são consideravelmente altas. Porém, ao se tratar de resíduos da madeira tratada (após a remoção dos metais), a quantificação das quantidades restantes dos metais deverá ser feita empregando-se técnicas mais sensíveis de análise uma vez que na maioria dos casos essas quantidades são extremamente baixas.

A FAAS deixou de ser indicada pela AWPA para análise de madeira e soluções preservantes por falta de revisão pelo seu Comitê Técnico. Apesar deste fato, a FAAS foi incluída neste estudo por apresentar as vantagens de ser uma técnica barata (quando há um número pequeno de analitos a quantificar) e estar disponível na maioria dos laboratórios (principalmente nas indústrias para controle de qualidade).

3.4.3. A Técnica de HG AAS

A técnica de geração de hidreto possibilita a introdução de amostras em um atomizador, na forma de vapor. A espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto é utilizada para a quantificação de elementos formadores de hidretos voláteis, principalmente, As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se e Te e, excepcionalmente Cd e Tl (Welz, 1999), em diferentes tipos de matrizes. Esta técnica confere um aumento considerável na sensibilidade em relação a FAAS chegando, ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$. Este ganho de sensibilidade está intimamente relacionado com a maior eficiência de transporte do analito, em comparação com a nebulização pneumática (FAAS), uma vez que toda a espécie formada pode, em princípio, alcançar o atomizador sendo carregada por um fluxo de argônio ou nitrogênio. Em contrapartida, na atomização com chama, menos de 10% da solução introduzida é transformada em aerossol para posterior atomização.

A rápida geração de hidretos voláteis pode ser conseguida através da reação entre uma solução aquosa acidificada da amostra (contendo o elemento formador de hidreto) e uma solução de um redutor. O redutor mais empregado para este fim é o tetraidroborato de sódio (NaBH_4). Nesta reação forma-se o hidreto volátil que através de um fluxo de gás inerte é levado para o atomizador. O atomizador, normalmente, é um tubo de quartzo em formato de T aquecido externamente (através de uma chama ar-acetileno ou eletricamente) e alinhado ao longo do caminho óptico no equipamento, com o braço central servindo de passagem ao hidreto e ao gás carreador para o interior da parte aquecida do tubo. Nesta região, ocorre a decomposição do hidreto volátil, levando a formação de átomos do analito, cuja concentração é então determinada pela medida de absorção (Takase, 2002;

Skoog, 2002). Um esquema ilustrativo com as etapas envolvidas na geração química de vapor é mostrado na Figura 3.8.

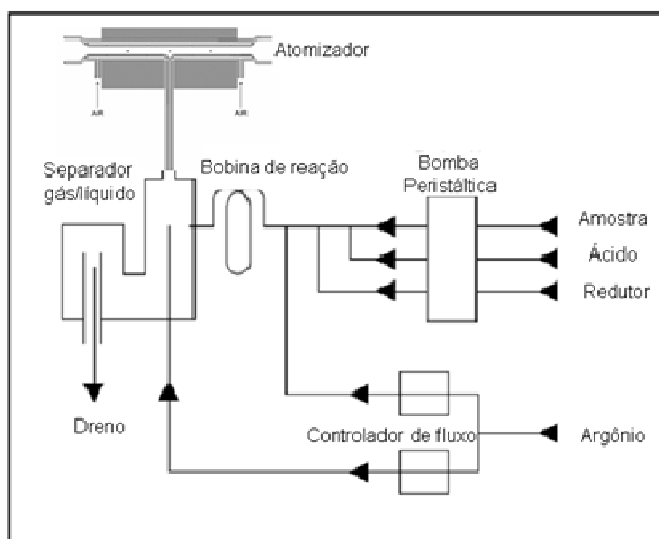


Figura 3.8. Esquema ilustrativo com as etapas envolvidas na geração química de vapor. Adaptada de Varian, 1997

A técnica de geração de hidretos também apresenta limitações, entre elas citam-se (Takase, 2002):

- suscetibilidade a interferências por substâncias presentes na solução da amostra, que possam impedir a reação de geração de hidretos ou a sua purga eficiente da solução;
- a cinética de geração de hidretos pode ser afetada por fatores físicos associados à solução como, por exemplo, densidade, viscosidade e volume;
- o pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos;
- os estados de oxidação ou a forma do analito, podem também apresentar influência significativa para alguns elementos.

3.4.4. A Técnica de XRF

A técnica de fluorescência de raios X vem ocupando lugar de destaque entre outras técnicas analíticas instrumentais, principalmente, em áreas em que se necessita a obtenção de perfis de constituintes metálicos e não metálicos. Dentro destas áreas citam-se a industrial (controle de qualidade), análise exploratória nas áreas de geologia, arqueologia, artes e ciência dos materiais. As determinações são facilitadas devido a um conjunto de fatores ligados a técnica (Nagata, 2001):

- capacidade para realizar determinações multielementares simultâneas (normalmente de sódio a urânio);
- capacidade tanto para a realização de análises qualitativas quanto quantitativas;
- análise tanto de amostras sólidas quanto de amostras líquidas, sem necessitar de métodos adicionais de abertura da amostra;
- caráter não destrutivo;
- insensibilidade à forma química em que os analitos de interesse se encontram na amostra.

Os Raios-X podem ser definidos como sendo uma radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda variam de 10^{-5} a 100 angstrom. A radiação pode ser produzida basicamente através de quatro meios: desaceleração de elétrons de alta energia, transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos (Figura 3.9), decaimento radiativo ou através da aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (radiação síncrotron). A amostra é irradiada por um feixe intenso de Raios-X que causa a emissão de fluorescência. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação (Tertian, 1971).

Os espectrômetros XRF atuais possuem detectores com eletrônica avançada que resolve a energia dos fótons incidentes com precisão suficiente para fornecer uma distribuição espectral de intensidades versus energia. Os limites de detecção

em materiais sólidos são, tipicamente, de alguns ppm, mas a sua obtenção depende de alguns fatores como o elemento sobre análise e a composição atômica da matriz (Tertian, 1971).

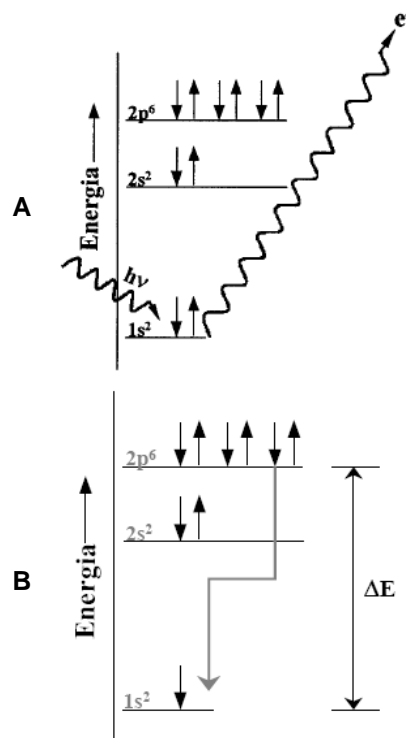


Figura 3.9. Representação do princípio da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. (A) Efeito Fotoelétrico ($h\nu$: energia da radiação eletromagnética proveniente da fonte de excitação); (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônicas subseqüentes. Fonte: Nagata, 2001.

Há, no entanto, dois fatores que limitam o emprego da técnica em questão, a baixa sensibilidade e interferências de matriz (Nagata, 2001).

Para a obtenção de um alto nível de precisão nas análises quantitativas mediante a técnica de XRF, é necessário ter disponíveis padrões de calibração com composição física e química das amostras, ou métodos adequados para compensar os efeitos de matriz (Skoog, 2002).

Devido às vantagens já mencionadas, a XRF vem sendo empregada na quantificação de Cu, Cr e As em madeira tratada com CCA, tanto na quantificação da concentração inicial desses elementos, quanto também (em alguns casos) na quantificação da quantidade remanescente dos mesmos, após tratamentos de

remoção (Solo-Gabriele, 2004; Blassino, 2002; Kormienko 1999; Hosein, 2001; Solo-Gabriele 1999).

3.4.5. A Técnica de RBS

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford – RBS é uma técnica extremamente usada em análises de superfície em muitos campos da ciência dos materiais. Nesta técnica, um feixe de íons energéticos é direcionado para o sólido sob investigação. Os íons colidem elasticamente com os átomos da amostra e são espalhados para um detector adequado, o qual faz a contagem do número de partículas espalhadas e mede sua energia. As informações contidas nas partículas espalhadas podem ser interpretadas para fornecer dados sobre composição e perfis elementares, em profundidade, em materiais ou filmes finos (Grant, 1989).

Mediante RBS é medida a energia de um feixe monoenergético de íons que sofreram colisão com os átomos do alvo de interesse e que foram retro-espalhados. Nesta colisão, os íons incidentes perdem energia devido às colisões com os átomos do material analisado, onde a taxa de redução de energia da partícula espalhada (ou retroespalhada) depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Isto permite identificar a massa do átomo do alvo e, portanto, a qual elemento químico corresponde (Tabacniks, 1993).

Os feixes de íons que incidem sobre as amostras normalmente são constituídos por H^+ , He^+ ou He^{+2} monoenergéticos com energias de alguns MeV. A RBS combinada com outras técnicas pode identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He, com limites de detecção variando de % a $\mu g\ g^{-1}$ em materiais mais espessos e em monocamadas ($\sim 10^{15}\ cm^{-2}$) (Chu, citado por Nunes, 2005).

No Brasil, esta técnica só não é mais difundida porque pouquíssimos laboratórios (empresas, instituições ou centros de pesquisa de grande porte) possuem o equipamento, principalmente, devido ao alto custo do mesmo uma vez que há a necessidade de um acelerador de íons.

3.5. Utilização de Técnicas Instrumentais para Quantificação de Flúor

3.5.1. Potenciometria e Eletrodo Íon-Seletivo (ISE)

Devido à facilidade de uso e o baixo custo, a potenciometria ganhou destaque entre os pesquisadores nas determinações rotineiras de F.

Através de medidas potenciométricas diretas, inúmeros cátions e ânions são determinados rapidamente e seletivamente. Devido à alta seletividade da maioria dos eletrodos de membrana, eles normalmente recebem a denominação de eletrodos íon seletivos – ISE (Skoog, 2002).

O F é determinado por potenciometria mediante um eletrodo íon seletivo que mede a atividade do íon fluoreto. Para evitar a interferência de outros íons, é utilizada solução tampão que ajusta a força iônica e o pH. Normalmente, a solução tampão de alta força iônica é composta pelos reagentes ácido acético, citrato de sódio, cloreto de sódio e hidróxido de sódio (para ajuste do pH em aproximadamente 5,5). Este tampão de força iônica mantém as soluções de calibração e a amostra em uma força iônica constante (Santos, 2010, Harris, 2001).

Eletrodos íon seletivos respondem de uma maneira linear ao logaritmo da atividade do constituinte em uma faixa de atividade com quatro a seis ordens de magnitude. Se os coeficientes de atividade permanecem constantes, o potencial do eletrodo fornece diretamente as concentrações (Santos, 2010), através de uma curva de calibração.

De maneira geral, em um eletrodo para íons fluoreto, a membrana é formada por um cristal de fluoreto de lantânio dopado com fluoreto de európio (II) para aumentar a condutividade. A membrana responde a variações da atividade dos íons fluoreto de 100 a 10^{-6} mol L⁻¹. O eletrodo é muito mais seletivo a íons fluoreto em relação a outros ânions presentes como contaminantes (Skoog, 2008, Santos, 2010).

3.6. Identificação Colorimétrica do CCA

Quando a madeira é submetida ao tratamento com CCA através de processo realizado em autoclave, os complexos insolúveis formados com os constituintes da madeira não penetram totalmente na mesma, pelo contrário, eles atingem apenas as suas camadas superficiais (Figura 3.10), ou seja, o alburno (porção externa do caule). Do ponto de vista comercial, isto é uma desvantagem uma vez que pode ocorrer deterioração precoce de algumas madeiras tratadas com CCA. Por outro lado, possibilita a redução considerável do volume de resíduos de madeira tratada, através da identificação das camadas que não foram atingidas pelo preservante e, assim, tornando-se necessário, tratar apenas as partes da madeira onde o preservante está presente.

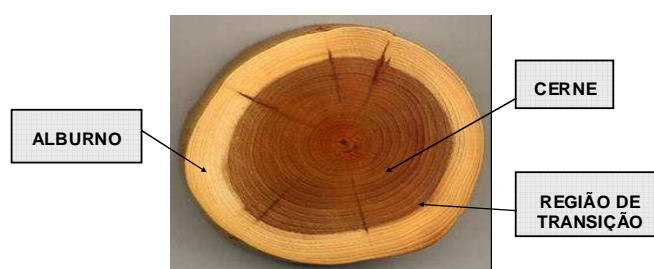


Figura 3.10. Corte transversal de um tronco mostrando o cerne (no interior), o alburno (parte mais clara) e a medula (ponto escuro no centro). Fonte: Remade, 2002.

Segundo pesquisas realizadas (Vidor, 2003), muitos dos postes em serviço não apresentam placa de identificação, ou seja, não há registro sobre o tipo de preservante empregado. Isto se torna problemático no momento em que os postes tiverem que ser substituídos, uma vez que os resíduos provenientes dos mesmos possuem produtos preservantes desconhecidos. A identificação do tipo de preservante empregado nestes postes pode ser visual, com base na coloração desenvolvida pelos diferentes preservantes empregados. No estado do Rio Grande do Sul, por exemplo, os preservantes utilizados são o creosoto e o CCA, o creosoto, porém, desde 1998, não é mais empregado. As colorações características destes dois tipos de preservantes são bastante distintas; enquanto postes tratados com creosoto apresentam colorações escuras, postes tratados com CCA apresentam colorações esverdeadas. Contudo, nem sempre a identificação visual é possível,

principalmente, devido ao tempo (vários anos) que os postes ficam em serviço, sujeitos a todos os tipos de intempérie.

A identificação da presença de Cu, Cr e As na madeira tratada pode ser feita por técnicas colorimétricas. Estas técnicas baseiam-se no emprego de corantes químicos para indicar a presença dos elementos em questão. Entre os corantes mais empregados citam-se o cromo azurol S, o PAN e o ácido rubênico (Blassino, 2002). Existem ainda estudos relatando a utilização de molibdato de amônio, benzidina, cloreto estanoso, ácido ascórbico e ácido vanadomolibdofosfórico (NBR 6232, 1973; Omae, 2006).

O corante cromo azurol S é um composto orgânico com fórmula molecular $C_{23}H_{16}C_{12}O_9S$. Normalmente é empregado para identificação de Cu, Be, U e outros (Sandell, 1978). A reação deste corante com o cobre produz uma coloração azul e, embora o complexo formado não seja bem conhecido, acredita-se que um grupo SO_3^{-2} do composto seja substituído pelo metal. No entanto, quando a madeira não possui tratamento, a tonalidade desenvolvida pela mesma ao se fazer a aplicação deste corante é levemente rosada (Blassino, 2002).

O corante 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) é um composto sólido laranja avermelhado com fórmula molecular $C_{15}H_{11}N_3O$ (McMurry, 1992). O corante identifica a presença de muitos elementos, excluindo Be, As, Ge, Se e Te. As reações dos metais com este corante não são totalmente conhecidas (Sandell, 1978). A coloração produzida quando este corante é colocado em contato com madeira tratada com CCA é rosa avermelhada, já em madeira sem tratamento a cor produzida é laranja.

A fórmula molecular do corante ácido rubênico é $C_2H_2N_2S_2$ e sua reação com o Cu produz uma coloração verde oliva. As ligações entre o Cu e o corante não são bem conhecidas, porém acredita-se que o metal liga-se ao enxofre através de sítios terminais na molécula do corante, substituindo, assim, o hidrogênio presente (Sandell, 1978). A Figura 3.11 ilustra a aplicação dos três diferentes corantes e as tonalidades desenvolvidas em diferentes amostras de madeira, ou seja, amostras de

madeira sem tratamento e amostras de madeira com diferentes concentrações dos preservantes.

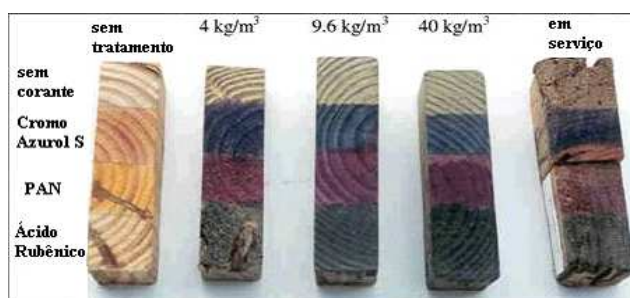


Figura 3.11. Cores observadas quando os diferentes corantes são aplicados em amostra de madeira sem tratamento e com tratamento. Adaptada de Solo-Gabriele, 2002.

Os reagentes cloreto estanoso, ácido ascórbico e ácido vanadomolibdofosfórico, normalmente, são empregados para a detecção de fosfato mas, devido à alta similaridade entre esta molécula e a molécula de arsenato (espécie presente na madeira tratada com CCA), estes reagentes também são empregados na detecção de arsenato em madeira tratada (Omae, 2006).

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

4. METODOLOGIA

4.1. Instrumentação

Devido às diferentes faixas de concentrações dos analitos Cu, Cr e As nas amostras, foram empregadas duas técnicas para a realização das análises; a ICP-MS (para baixas concentrações) e a FAAS (para altas concentrações). Para a quantificação do As (mesmo quando presente em altas concentrações), empregou-se também a técnica de geração de hidreto em conjunto com a AAS.

O espectrômetro de ICP-MS utilizado foi o Elan 6000 (PerkinElmer-Sciex). Todas as análises com este equipamento foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Os parâmetros instrumentais utilizados são apresentados no Quadro 4.1. A otimização do instrumento foi realizada através do ajuste da vazão do gás nebulizador e alinhamento do espectrômetro de massa em relação à tocha (ajuste x-y) em função de se obter a máxima produção de íons M^+ e mínima de M^{++} , MO^+ e sinal de fundo ($m/z = 220$), utilizando nebulização pneumática convencional.

Quadro 4.1. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por ICP-MS.

Parâmetros instrumentais	Condições
Vazão do gás principal	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,90 L min ⁻¹
Potência do gerador RF	1100 W
Varreduras por leitura	3
Leituras por replicata	1
replicatas	5
Isótopos medidos	⁶⁵ Cu, ⁵³ Cr, ⁷⁵ As

Para corrigir a interferência espectral do íon poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ na determinação de ^{75}As , empregou-se a equação $-3.127*(\text{Se } 77 - (0.874*\text{Se } 82))$.

Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins) foi utilizado para a geração do plasma, sendo este também utilizado como gás de nebulização e auxiliar.

O espectrômetro de AAS utilizado foi o AAS – 55 (Varian). Os parâmetros instrumentais empregados são apresentados no Quadro 4.2.

Quadro 4.2. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por FAAS.

Parâmetro	Elemento	
	Cu	Cr
Corrente da lâmpada	4 mA	7 mA
Tipo de chama	ar acetileno (ox) ^a	ar acetileno (red) ^b
Fenda	0,5 nm	0,2 nm
Comprimento de onda	324,7 nm	357,9 nm

^aoxidante; ^breduzora

Acetileno comercial (pureza de 99,99% - Air Products) juntamente com ar comprimido foram utilizados como os gases formadores da chama.

O acessório usado para a geração de hidretos de As foi um VGA 77 (Varian). Os parâmetros instrumentais empregados estão apresentados no Quadro 4.3.

Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais do sistema HG AAS, utilizado para a determinação de As por AAS.

Parâmetros instrumentais	HG AAS
Corrente	10 mA
Tipo de chama	ar acetileno (oxidante)
Fenda	0,5 nm
Comprimento de onda	193,7 nm

A escolha dos parâmetros instrumentais utilizados nas determinações por FAAS e HG AAS foi feita de acordo com indicação do fabricante.

A redução de tamanho das amostras de postes de madeira para os testes de decomposição foi feita primeiramente com auxílio de formão e martelo. Posteriormente, a moagem das referidas amostras foi feita empregando-se dois diferentes moinhos, o moinho modelo A11 IKA (Basic) e o moinho TE 600 (Tecnal). Para os testes de remoção de Cu, Cr e As, as amostras foram reduzidas apenas com o auxílio de formão e martelo.

A decomposição das amostras foi realizada em estufa com circulação de ar em bombas confeccionadas em politetrafluoroetileno – PTFE. Também foi utilizado forno de microondas. Foi utilizada estufa o modelo MA 035 (Marconi). Para a decomposição por microondas em forno, dois modelos de fornos foram empregados: o ETHOS PLUS – High Performance Microwave, da Milestone (do laboratório de espectrometria atômica e massas da Universidade Federal de Santa Catarina) e o Multiwave, da Anton Paar, equipado com tubos de tetrafluormetoxi (TFM) no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A agitação da amostra misturada com solução extratora foi realizada empregando-se agitador d' Wagner, modelo MA 160 (Marconi).

Para a extração dos elementos de interesse empregou-se uma incubadora com agitação (Nova Ética), agitador modelo 713 D (Fisatom) e uma manta de aquecimento modelo 52 (Fisatom).

A caracterização do efluente gerado foi feita utilizando-se os seguintes equipamentos: espectrofotômetro UV-Vis (HP 8456); fotômetro para medida da Demanda Química de Oxigênio – DQO, modelo AL 38 (Aqua Lytic) e condutivímetro modelo Lab 960 (Schott Instruments). As determinações de Carbono Orgânico Total – COT foram realizadas no Departamento de solo da Faculdade de Agronomia da UFRGS, Laboratório de Manejo de Solo.

4.2. Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico. O ácido nítrico (HNO_3) 65% (m/m), ácido acético glacial (CH_3COOH) 99,7% (m/m), ácido sulfúrico

(H₂SO₄) 95% (m/m), ácido clorídrico (HCl) 37% (m/m), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (m/m), hidróxido de sódio (NaOH) 99,99% (m/m), acetato de sódio (CH₃COONa) 99,0% (m/m), metanol (CH₃OH) 99,8% (m/m), nitrito de sódio (NaNO₂) 99% (m/m) e a o-anisidina 98% (m/m) eram procedentes da Merck. Os corantes cromo azurol S (C₂₃H₁₆C₁₂O₉S) e PAN (C₁₅H₁₁N₃O) eram procedentes da ACROS e o tetraidroborato de sódio (NaBH₄) era procedente da Fluka.

Para o desenvolvimento da metodologia de quantificação de Cu, Cr e As, o HNO₃ empregado foi bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Hans Küner). Água desionizada purificada em sistema Milli-Q[®], com resistividade de 18 mΩ cm⁻¹, foi utilizada no preparo das amostras e soluções. As soluções de calibração de Cu, Cr e As foram preparadas a partir de diluições adequadas de soluções estoque monoelementares com 1.000 mg L⁻¹ (Titrisol, Merck) do analito em solução de HNO₃. A concentração de HNO₃ nas soluções de calibração foi variada para que fosse próxima daquela na amostra. Para as análises por ICP-MS foram preparadas soluções de calibração multielementares e as amostras (com exceção do material de referência certificado, cuja diluição da solução foi 2 vezes) foram diluídas aproximadamente 1.000 vezes, para posterior quantificação dos elementos. O Rh foi empregado como padrão interno, em uma concentração de 5 µg L⁻¹. A solução de Rh foi adicionada às amostras, aos brancos e às soluções de calibração.

Os frascos e vidrarias utilizados neste trabalho foram previamente lavados com detergente neutro a 5% (EXTRAN[®]) e, em seguida, descontaminados com solução de HNO₃ 10% v/v por 120 horas ou em solução de HNO₃ 50% v/v por no mínimo 24 horas. Após, os frascos foram lavados e enxaguados várias vezes com água desionizada. As bombas de PTFE empregada na decomposição da amostra em estufa e os frascos do forno microondas foram devidamente descontaminada nas mesmas condições empregadas para as amostras.

O material de referência certificado analisado foi o "Pine Needles" – SRM (1575a) do NIST ("National Institute of Standards and Technology"), procedente de Carolina do Norte, EUA.

Para o desenvolvimento da metodologia de análise de postes de madeira, empregaram-se postes com diferentes características, isto é, postes novos que não foram submetidos ao tratamento com preservante (impregnação realizada em laboratório), postes novos recém submetidos ao tratamento com preservante e postes retirados de serviço (“postes velhos”). Os primeiros foram fornecidos pela empresa Postes Mariani da cidade de Guaíba e os postes retirados de serviço foram doados pela companhia Gaúcha de distribuição de energia AES Sul, da cidade de Canoas. Todas as amostras de postes de madeira empregadas neste trabalho foram designadas por letras ou por números, sendo que os dados adicionais relacionados as mesmas encontram-se no anexo A.

4.3. Preparo do Material de Referência Certificado e das Amostras

O teor de umidade do material de referência certificado e das amostras de postes de madeira foi determinado segundo adaptações da ABNT NBR 7190:1997. As amostras foram aquecidas em estufa a uma temperatura de 60 ± 2 °C até peso constante, ou até que ocorresse uma variação entre duas pesagens consecutivas menor ou igual a 0,5%, da última massa medida. Para a escolha da referida temperatura levou-se em consideração as possíveis perdas que podem ocorrer, devido à volatilização dos elementos de interesse (Klock, 2005).

A determinação da densidade da madeira tornou-se necessária para fins de determinação do índice de retenção (segundo NBR 6232:1973) dos preservantes, uma vez que o mesmo é expresso como quilograma de preservante por metro cúbico de madeira tratada (kg m^{-3}). Por motivos práticos, preferiu-se fazer a determinação da densidade aparente (NBR 7190:1997), sendo utilizadas amostras de madeira de tamanho definido para o cálculo de seu volume, as quais foram pesadas com precisão de 0,1 mg.

A decomposição das amostras de madeira e do material de referência certificado foi baseada na norma americana – AWWA A7-04 (2004). Essa decomposição foi realizada em bomba de PTFE com aquecimento em estufa. Para tanto, foram pesados cerca de 0,25 g de amostra (moída em presença de $\text{CO}_{2(s)}$ – gelo seco, para evitar perdas por aquecimento), com tamanho de partículas < 425

μm (em balança analítica com precisão de 0,1 mg). As amostras foram pesadas diretamente nos frascos e, após, foi adicionada uma mistura de 8 mL de HNO_3 e 3 mL de H_2O_2 . Os frascos foram deixados semi-abertos durante 2 horas para a liberação dos vapores e, em seguida, submetidos a aquecimento por um período de 24 horas em uma temperatura de 95°C . Após o resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno, sendo, posteriormente, o volume completado a 50 mL com água desionizada. Para a quantificação dos elementos por ICP-MS, esta solução foi diluída conforme descrito nos parágrafos anteriores.

Para a decomposição das amostras de madeira e do material de referência certificado em forno microondas, foram pesados aproximadamente 0,10 g e 0,20 g, respectivamente, e após foi adicionada uma mistura contendo 5 mL de HNO_3 + 2 mL de H_2O_2 . Após a adição dos reagentes, as amostras foram submetidas ao programa de aquecimento conforme recomendado pelo fabricante (Quadro 4.4). Após resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno e o volume ajustado a 25 mL ou 50 mL com água desionizada. As amostras foram preparadas em triplicata. Novamente, para a quantificação dos elementos por ICP-MS, esta solução foi diluída conforme descrito nos parágrafos anteriores.

Quadro 4.4. Programas utilizados para a decomposição das amostras em fornos de microondas.

ETHOS PLUS – High Performance Microwave		
Etapa	Tempo	Temperatura atingida
1	2 minutos e 30 segundos	90°C
2	5 minutos	130°C
3	3 minutos e 30 segundos	200°C
4	15 minutos	200°C
Resfriamento	-	-
Multiwave		
Etapa	Tempo	Potência atingida
1	5 minutos e 30 segundos	1000 W
2	9 minutos e 30 segundos	1000 W
Resfriamento	10 minutos	-
Temperatura máxima: 240°C ; Pressão: 75 Bar		

4.4. Desenvolvimento da Metodologia de Decomposição das Amostras de Madeira

Primeiramente, optou-se por verificar a influência do tempo de decomposição na extração dos analitos. Para tanto, amostras de postes de eucalipto impregnadas com CCA em laboratório (espécie desconhecida) foram empregadas, segundo o procedimento descrito no anexo B. Os tempos de decomposição estudados foram 2, 6, 12 e 24 horas. Neste estudo, foram utilizados 0,25 g de amostra moída, com granulometria $< 425 \mu\text{m}$, e aquecimento a $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na investigação da influência da quantidade de amostra de madeira a ser utilizada na decomposição, também foram empregadas amostras de postes de eucalipto impregnadas em laboratório (espécie desconhecida). Neste estudo, as massas utilizadas foram 0,10; 0,25 e 0,50 g. Para tanto, empregou-se um tempo de decomposição de 24 horas, para amostras com granulometria $< 425 \mu\text{m}$, e aquecimento a $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a escolha da melhor temperatura de decomposição, amostras de postes retirados de serviço foram empregadas. As temperaturas estudadas foram 70, 95 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$. As condições empregadas foram 24 horas de decomposição e 0,25 g de amostra com granulometria $< 425 \mu\text{m}$.

Para o estudo da influência do tamanho das partículas na extração dos analitos, amostras de postes de madeira da espécie citriodora (espécie submetida à impregnação em laboratório; índice de retenção de $2,73 \text{ kg m}^{-3}$) foram utilizadas (o procedimento é descrito no anexo C). As amostras foram moídas em gral de ágata e o resíduo peneirado para obtenção de sub amostras com diferentes tamanhos de partícula: $<425 \mu\text{m}$, $<250 \mu\text{m}$, $<106 \mu\text{m}$ e $<53 \mu\text{m}$. Para a decomposição foram empregadas as melhores condições, estabelecidas obtidas nos estudos anteriores, ou seja, 24 horas de extração, 0,25 g de amostra e aquecimento a $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.5. Testes Colorimétricos

4.5.1. Identificação do Cerne e do Alburno

Para este estudo, foi utilizado poste de madeira sem tratamento (novo) e poste retirado de serviço (velho). Para tanto, fez-se uso de uma solução indicadora composta por volumes iguais de duas soluções: solução A (cloreto de o-anisidina) e solução B (nitrito de sódio 10%). Para o preparo da solução A, adicionou-se 1,78 mL de HCl concentrado, 1,25 g de o-anisidina e completou-se o volume para 125 mL, com água desionizada. Para o preparo da solução B, adicionou-se 12,5 g de nitrito de sódio e completou-se o volume para 125 mL, com água desionizada (AWPA M2 – 07, 2007). Após preparo, as duas soluções foram misturadas, agitadas vigorosamente e depois borrifadas diretamente sobre a madeira cortada em formato de disco (para melhor visualização).

4.5.2. Identificação da Presença de CCA – Teste de Penetração

Neste estudo, dois corantes foram empregados; cromo azurol S e PAN. Para o preparo da solução do corante cromo azurol S, dissolveu-se 0,5 g do corante e 5,0 g de acetato de sódio em 80 mL de água desionizada. Posteriormente, o volume foi completado para 300 mL. Para o preparo do corante PAN, dissolveu-se 0,05 g do corante em 100 mL de metanol (AWPA A3 – 08, 2008). Após agitação, cada solução foi borrifada separadamente na madeira tratada e cortada em formato de tarugo.

4.6. Preparo da Madeira para os Testes de Lixiviação

Os testes de lixiviação foram feitos seguindo-se a ABNT NBR 10005. Primeiramente, foi feita a redução de tamanho das amostras dos postes retirados de serviço, com o auxílio de formão e martelo. Posteriormente, as mesmas foram passadas em peneira com abertura de malha $\leq 9,5$ mm. O próximo passo foi a definição da solução extratora para a lixiviação, através da medida do pH de uma mistura composta por 5 g de amostra e 96,5 mL de água desionizada, que foi antes

agitada durante 5 minutos. A solução extratora utilizada, de acordo com o pH medido ($\leq 5,0$), foi preparada pela mistura de 2,85 mL de ácido acético glacial, 32,15 mL de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água desionizada até completar o volume a 500 mL. A massa de amostra empregada foi 20 vezes menor que o volume de solução extratora, ou seja, 25 g. Amostra e solução extratora foram transferidas para frascos de borosilicato com capacidade para 500 mL e então postas para agitar em agitador tipo Wagner a 30 rpm, por um período de 18 ± 2 horas. Após este período, as amostras foram submetidas à filtração a vácuo, utilizando, para tanto, membranas de fibra de vidro isentas de resinas e com porosidade de 0,6 a 0,8 μm . Antes de cada filtração, as membranas foram lavadas com HNO_3 0,5 M. Para conservação dos extratos das amostras, quando os mesmos não eram analisadas imediatamente, após determinação do pH no extrato lixiviado resultante, era feito um ajuste de pH para menor que 2, utilizando-se HNO_3 concentrado.

Para a classificação do resíduo contendo CCA foram selecionadas 6 amostras de postes retirados de serviço, empregando-se apenas a região do alburno. No entanto, para a classificação do resíduo contendo F foram selecionadas nove amostras, utilizando-se as regiões cerne + alburno; 2 moirões coletados na área de teste controlada em Canoas/RS (moirão n^o 3 que recebeu o retratamento com bandagem e moirão n^o 10 retratado com bastonete), ambos contendo B e F e sete postes retirados de serviço que tinham sofrido tratamento curativo com preservantes à base de B e F.

Para determinação potenciométrica do F existente nos extratos lixiviados das madeiras que receberam tratamento curativo (imediatamente após a filtração) o F solúvel era medido utilizando-se 10 mL do lixiviado e 10 mL de solução tampão de ajuste de força iônica – TISAB (CH_3COONa $0,75 \text{ mol L}^{-1}$, CH_3COOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

O teste de classificação de resíduos contendo CCA foi empregado antes das amostras terem sido submetidas ao processo de remoção de Cu, Cr e As (com o intuito de classificar o resíduo) e também após esse processo, com a finalidade de comprovar a eficiência da extração (resíduo descontaminado – resíduo não perigoso).

4.7. Preparo da Madeira para o Teste de Solubilização

Os testes de solubilização foram feitos segundo a ABNT NBR 10006. Primeiramente, as amostras de madeira (passadas em peneira com abertura de malha $\leq 9,5$ mm de diâmetro) que receberam tratamento curativo foram submetidas à secagem em estufa com circulação forçada de ar e exaustão a 42°C . Posteriormente, 83 g (em base seca) foram transferidos para frasco de 500 mL, onde foram, então, adicionados 333 mL de água desionizada. Após, a mistura foi agitada em agitador tipo Wagner por um período de 5 minutos em velocidade baixa e em seguida o frasco foi vedado com filme de PVC. A mistura foi então deixada em repouso por um período de 7 dias em temperatura de até 25°C . Após este período, a solução resultante foi filtrada a vácuo, utilizando-se para tanto uma membrana de fibra de vidro isenta de resina, com porosidade de 0,6 a $0,8\ \mu\text{m}$.

4.8. Otimização da Metodologia de Extração Ácida para Remoção de Cu, Cr e As dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA

4.8.1. Planejamento Fatorial 2^4

O planejamento fatorial completo utilizado foi o do tipo 2^k , onde k é o número de variáveis estudadas. O valor 2 significa que há uma variação de dois níveis (um inferior e o outro superior). Os parâmetros (variáveis) estudados foram; extrator, concentração do extrator, tempo de contato, temperatura de extração, razão sólido/líquido, tamanho de partícula e agitação. Dentre estes, a concentração do extrator, o tempo de contato, a temperatura de extração e a razão sólido/líquido foram selecionadas como as variáveis controláveis, mantendo-se as demais constantes. A adoção de 4 variáveis controláveis resultou em 16 experimentos (2^4). Para melhor avaliação dos resultados, todos os experimentos foram realizados em duplicata totalizando, assim, 32 experimentos.

As faixas dos valores correspondentes aos níveis inferior (-) e superior (+) das variáveis controláveis são mostradas no Quadro 4.5. Neste quadro também são informadas as condições que foram mantidas constantes. A definição dos níveis e

variáveis foi feita com base na literatura pertinente do assunto (Gezer, 2009, Moghaddam, 2008, Kakitani, 2006, Kazi, 2006, Clausen, 2004, Kartal, 2003).

Quadro 4.5 Níveis das variáveis controláveis e parâmetros mantidos constantes

Variáveis	Nível	
	Inferior (-)	Superior (+)
Concentração do extrator (M)	0,025	0,1
Tempo de contato (h)	6	30
Razão sólido/liquido (g/100 mL)	10	20
Temperatura de extração (°C)	25	50
Parâmetros mantidos constantes		
Extrator	Ácido sulfúrico	
Agitação (rpm)	200	
Tamanho de partícula (mm)	< 9,5	

A matriz do planejamento fatorial 2^4 gerada com o uso das condições citadas no Quadro 4.5 é apresentada no Quadro 4.6.

Quadro 4.6. Matriz do planejamento de experimentos para remoção de Cu, Cr e As, planejamento 2^4 .

	Fatores			
	1	2	3	4
Experimentos	CE (M)	t (h)	s/l (g/100mL)	T (°C)
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

CE = concentração do extrator; t = tempo de contato;
s/l = razão sólido/liquido; T = temperatura

Para facilitar a realização dos experimentos, os mesmos foram agrupados na seguinte ordem: 1, 2, 5 e 6; 3, 4, 7 e 8; 9, 10, 13 e 14; 11, 12, 15 e 16. Em cada um dos grupos, amostra e solução extratora eram colocadas em frascos erlenmeyer e postas para agitar em mesa vibratória com controle de temperatura (Figura 4.1). Após a realização de cada experimento, as misturas eram postas para esfriar à temperatura ambiente e posteriormente eram filtradas.



Figura 4.1. Frascos erlenmeyer contendo as amostras de madeira e o extrator dispostos sobre a mesa vibratória

4.9. Descontaminação dos Resíduos de Madeira Tratada com CCA

4.9.1. Extração dos Elementos em Frascos Erlenmeyer (Reator 1)

Amostra (10 g) e extrator (100 mL de H_2SO_4 0,1 M) foram colocados em contato em frasco erlenmeyer (Figura 4.2). Para evitar perdas dos elementos por volatilização e a formação de pressão no interior do frasco, foi acoplado a cada erlenmeyer um condensador. O sistema foi, então, posto para aquecer em temperatura variando de 50 a 75 °C, em chapa de aquecimento com agitação magnética por um período de 30 horas. Ao final deste período as misturas resultantes foram filtradas.



Figura 4.2. Extração de Cu, Cr e As com H_2SO_4 em frasco erlenmeyer e aquecimento em chapa elétrica

4.9.2. Extração dos Elementos no Reator 2 de vidro

Amostra (30 g) e extrator (300 mL de H_2SO_4 0,1 M) foram colocados em contato em um reator de vidro especial (Figura 4.3), com capacidade para 1 L. Para evitar perdas dos elementos por volatilização e formação de pressão no interior do reator, foi acoplado ao reator um condensador. Ao reator também foi acoplado um agitador que operou a, aproximadamente, 500 rpm. A mistura foi, então, posta para aquecer em uma manta de aquecimento com temperatura variando de 50 a 75 °C por um período de 6 horas. Ao final deste período as misturas resultantes foram filtradas.



Figura 4.3. Extração de Cu, Cr e As com H_2SO_4 em reator de vidro e aquecimento em manta

Empregando-se o reator 2, alguns testes foram realizados a temperatura 75 °C; extração em um único ciclo de 6 horas, seguido de 3 etapas de lavagem, 1 hora para cada etapa; extração em 3 ciclos de 2 horas, seguido de uma etapa de lavagem; extração em 3 ciclos de 2 horas, seguido de 3 etapas de lavagem por 1 hora. Para os testes de extração em um único ciclo, após o devido período de extração, a mistura era filtrada e a parte sólida restante era novamente colocada no reator onde, então, eram adicionados 300 mL de água desionizada. Esta mistura permanecia sob agitação por um período de 1 hora, após era filtrada e a parte sólida novamente colocada no reator para a lavagem seguinte. Para os testes envolvendo mais de um ciclo, após cada período de extração (2 horas) a mistura era filtrada e a parte sólida restante colocada no reator e adicionada nova solução extratora, ou seja, 300 mL. Após a repetição deste procedimento por mais duas vezes (mais dois ciclos), eram feitas as lavagem descritas anteriormente.

Utilizando-se 3 ciclos de extração seguidos por 3 etapas de lavagem, foi avaliada a razão sólido/líquido. As quantidades testadas foram 15 e 20% (m/v), ou seja, 45 g de madeira em 300 mL de extrator e 60 g de madeira em 300 mL de extrator, respectivamente.

4.9.3. Extração dos Elementos no Reator 3 de vidro

Amostra (450 g) e extrator (3 L de H₂SO₄ 0,1 M) foram colocados em contato em um reator de vidro especial (Figura 4.4), com capacidade para 6 L. Para evitar perdas dos elementos por volatilização e formação de pressão no interior do reator foi acoplado ao mesmo um condensador e também um agitador que operou a, aproximadamente, 500 rpm. A mistura foi então aquecida em chapa elétrica a 75 °C. A extração foi realizada em 3 ciclos de 2 horas seguida por 3 etapas de lavagem. Ao final deste período as misturas resultantes foram filtradas e as concentrações de Cu, Cr e As determinadas por ICP-MS .



Figura 4.4. Extração de Cu, Cr e As com H_2SO_4 em reator de vidro e aquecimento em chapa elétrica

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Desenvolvimento da Metodologia de Decomposição para Amostras de Madeira Tratada

Para o desenvolvimento da metodologia de quantificação de Cu, Cr e As na madeira tratada foi empregada a norma americana AWPA A7-04. A norma em questão sugere quatro procedimentos de decomposição por via úmida. Devido à disponibilidade do equipamento e o grande número de amostras envolvidas, optou-se por adaptar o procedimento de decomposição em forno microondas, empregando-se, em seu lugar, decomposição em estufa utilizando bomba de PTFE. Na referida norma há indicação apenas da quantidade de amostra (para um volume final de 100 mL) e dos reagentes a serem empregados e, por este motivo, foram avaliados alguns parâmetros considerados importantes. Os parâmetros escolhidos foram: tempo de decomposição, quantidade de amostra, temperatura de decomposição e tamanho de partícula.

5.1.1. Influência do Tempo de Decomposição

Para este estudo manteve-se constante a quantidade de amostra (0,25 g), o tamanho de partícula (425 μm) e a temperatura (95 $^{\circ}\text{C}$). Os tempos de decomposição foram 2, 6, 12 e 24 horas. Amostras de madeira (eucalipto) impregnadas em laboratório foram empregadas, uma vez que, ainda não haviam começado as coletas em campo.

Na Figura 5.1 são apresentados os resultados obtidos para este estudo inicial. Os resultados sugerem que o aumento do tempo de decomposição favoreceu a extração dos três elementos em estudo, proporcionando um aumento gradual de suas concentrações. Observa-se ainda na mesma figura que o tempo de decomposição de 24 horas acarretou um aumento dos desvios padrão para todos os elementos estudados. Os resultados obtidos para 12 horas foram semelhantes aos obtidos para 24 horas, porém, com 12 horas de aquecimento, observou-se que vários fragmentos de madeira restaram na solução. Tempo de decomposição maior (48 h) foi testado para outro tipo de amostra (da espécie *C. Citriodora* impregnada em laboratório) e verificou-se que o mesmo não proporcionou um aumento significativo nas concentrações dos analitos. Observou-se também que ao se empregar este tipo de amostra houve uma redução considerável do desvio padrão das medidas relacionadas com a amostra decomposta por 24 horas. Desta forma, para novos estudos, optou-se pela decomposição da amostra durante 24 horas.

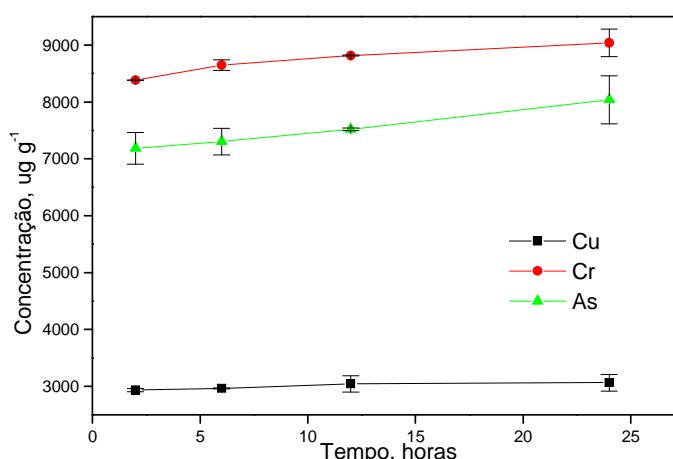


Figura 5.1. Influência do tempo na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de madeira (m_2) impregnada com CCA (3,5% m/m). 0,25 g em 50 mL; temperatura de 95 °C; partículas < 425 μm . A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE e em presença de HNO_3 e H_2O_2 concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.

5.1.2. Influência da Quantidade de Amostra

Com o objetivo de verificar se a quantidade de amostra exerceria influência na extração dos analitos, as seguintes massas foram testadas: 0,10; 0,25 e 0,50 g. A amostra empregada para este estudo também foi impregnada em laboratório. O

tempo de decomposição da amostra foi 24 horas e as outras condições mantidas constantes.

A norma AWPA A7-04 sugere 0,50 g de amostra em 100 mL, porém optou-se por avaliar este parâmetro, uma vez que, por questões práticas e para diminuir o volume de resíduos gerados no laboratório, o volume final escolhido foi 50 mL. A escolha pela avaliação deste parâmetro também levou em consideração os resultados obtidos em um teste inicial de decomposição realizado com a massa sugerida, utilizando-se uma amostra de madeira sem tratamento (branco). A decomposição desta amostra, a decomposição foi incompleta. A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos nesta avaliação.

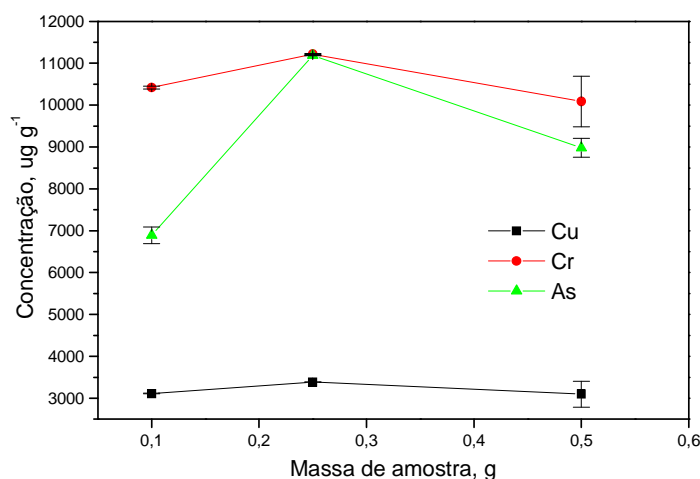


Figura 5.2. Influência da quantidade de massa na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de madeira (m_3) impregnada com CCA (3,5% m/m). Temperatura: 95 °C; partículas < 425 µm. A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE e em presença de HNO_3 e H_2O_2 concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.

A Figura 5.2 mostra concentrações mais elevadas foram obtidas para a massa de 0,25 g, para os três analitos. Observa-se ainda que quando se utilizou 0,50 g, os valores de concentração foram mais baixos para todos os elementos e também o desvio padrão entre as replicatas foi superior ao observado para as outras massas testadas. Isto, possivelmente, está relacionado com a falta de contato entre o ácido e massa total da amostra, fazendo com que a extração dos analitos fosse menos eficiente e a reprodutibilidade menor. Pode-se ainda destacar

que ao se utilizar a massa de 0,50 g, a solução resultante da decomposição apresentava alta turbidez, indicando que não houve uma decomposição completa da amostra. Assim, nas análises utilizou-se 0,25 g de amostra.

5.1.3. Influência da Temperatura

Para verificação da influência da temperatura na extração de Cu, Cr e As, três diferentes temperaturas foram testadas: 70, 95 e 150 °C. Para tanto, amostras de postes retirados de serviço foram empregadas.

Segundo a Tabela 5.1, a temperatura não influenciou tão significativamente na extração dos analitos. As concentrações obtidas para Cu e As foram semelhantes a 70 e 95 °C. À temperatura de 70 °C proporcionou uma decomposição parcial das amostras, restando diversos fragmentos de madeira não decomposta na solução resultante. À temperatura de 150 °C foi observada evaporação quase total dos reagentes, antes do término do tempo inicialmente proposto, 24 horas. Nessa temperatura, o tempo total de decomposição foi 6 horas. Para evitar a incompleta decomposição das amostras e manter o tempo de decomposição em 24 horas, optou-se pela temperatura de 95 °C, para as determinações posteriores.

Tabela 5.1. Influência da temperatura na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de poste madeira (1765/1868) retirado de serviço. 0,25 g de amostra em 50 mL; temperatura de 95 °C; partículas < 425 µm; decomposição por 24 horas. A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE, em presença de HNO₃ e H₂O₂ concentrados. Os elementos foram determinados por FAAS.

Elemento	Temperatura – Concentração		
	70 °C (µg g ⁻¹)	95 °C (µg g ⁻¹)	150 °C (µg g ⁻¹) ^a
Cu	1031 (55)^b	1040 (1)	1128 (55)
Cr	2438 (12)	2366 (12)	2544 (13)
As	446 (42)	442 (14)	485 (42)

^a tempo de 6 horas; ^b os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3).

5.1.4. Influência da Granulometria

Com a finalidade de verificar se a redução do tamanho de partícula afetaria os resultados obtidos, diferentes granulometrias foram avaliadas para amostra de madeira impregnada em laboratório: ≤ 425 ; ≤ 250 ; ≤ 106 e ≤ 53 μm .

A Figura 5.3 mostra que para granulometrias menores, as concentrações de todos os elementos avaliados são maiores. Esta tendência já era esperada, uma vez que, teoricamente, (Flores, 1996; Maia, 2003), os analitos são mais facilmente extraídos de amostras com partículas menores, devido ao aumento da área superficial, o que facilita o contato com o ácido. Porém, em trabalhos encontrados na literatura (Gezer, 2009; Helsén, 1997; Humar, 2004; Kartal, 2003), com respeito a amostras de madeira tratada analisadas, a granulometria estava na faixa de 425 a 213 μm . Possivelmente, a escolha do tamanho de partícula foram levadas em consideração a dificuldade encontrada na moagem das amostras e a alta toxicidade apresentada, principalmente pelo As presente. Ao se utilizar partículas maiores, diminui-se a manipulação excessiva da amostra e, conseqüentemente, o tempo envolvido no preparo da mesma. Assim, para novas quantificações, optou-se pela granulometria de 425 μm , uma vez que com granulometria de 250 μm os desvios padrão foram maiores (para As e Cr).

O aumento da concentração dos analitos observado ao se analisar amostras com granulometria menor pode também estar relacionado com o fracionamento do analito. Isto pode ter ocorrido devido à maneira como o teste foi realizado, ou seja, não foi utilizada uma determinada quantidade de amostra e feita a moagem de toda ela para que a mesma passasse em cada uma das peneiras. A mesma fração de amostra utilizada inicialmente na peneira de maior tamanho de partícula (425 μm) foi sendo moída e passada pelas peneiras subseqüentes (250, 106 e 53 μm). Deste modo, no início tinha-se uma determinada mistura dos componentes básicos da matriz (lignina + celulose) e, ao serem efetuadas as moagens consecutivas pode ter ocorrido uma segregação entre esses componentes (que apresentam características físicas distintas). A matriz inicial seria, provavelmente, diferente da matriz final,

sendo possível que os elementos de interesse estivessem mais concentrados na parte que sofreu moagem mais intensa.

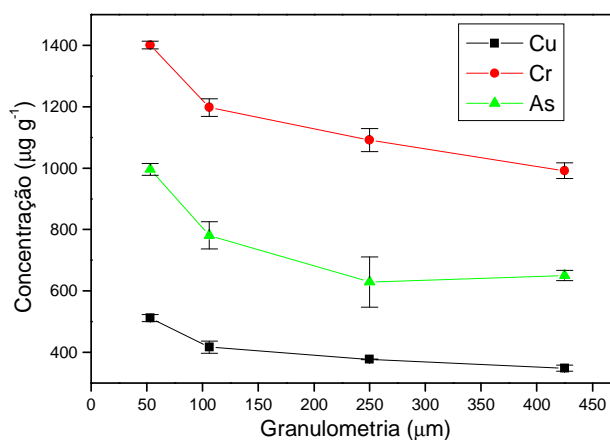


Figura 5.3. Influência do tamanho de partícula na decomposição da amostra de madeira. Análise de amostra de poste de madeira (m_4) impregnada em laboratório (com CCA 1% m/m). Diâmetro das partículas: < 425, < 250, < 106 e < 53 μm ; 0,25 g de amostra em 50 mL; A decomposição foi realizada em estufa, em bomba de PTFE, em presença de HNO_3 e H_2O_2 concentrados. O Cu e Cr foram determinados por FAAS e o As por HG AAS.

Com o intuito de verificar se para partículas maiores também ocorreria segregação da amostra, foi realizado um teste de decomposição, utilizando-se a mesma amostra, porém, com granulometria < 425 μm (quantidade que passou pela peneira) e com granulometria > 425 μm (quantidade que não passou pela peneira). Os resultados encontrados para Cu, Cr e As nas duas diferentes frações empregadas foram praticamente iguais, indicando, desta forma, que em partículas maiores não ocorria segregação dos componentes da matriz e fracionamento do analito.

Outra dificuldade enfrentada quando se reduz o tamanho das partículas das amostras de madeira é a perda considerável de material. Ao se utilizar partículas < 53 μm , por exemplo, necessitaríamos de um volume de amostra relativamente grande e, na maioria das vezes, não é esta a realidade, principalmente quando os postes a analisar são novos. Nestes postes, ao se retirar muitos corpos de prova,

corre-se o risco de afetar propriedades associadas a sua resistência, tornando, assim, imprópria a utilização dos mesmos em redes elétricas ou de telefonia.

5.2. Análise do Material de Referência Certificado e Amostras de Madeira

Com o objetivo verificar a exatidão da metodologia até então desenvolvida, a mesma foi aplicada para a decomposição do material de referência certificado de folhas de pinheiro (Trace Elements in Pine Needles – SRM 1575a, do NIST). Este material foi escolhido por apresentar maior similaridade com a madeira, não sendo encontrado nenhum outro material com tais características. Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Análise do material de referência certificado (folhas de pinus) por ICP-MS. Temperatura de decomposição 95 °C; 0,25 g de amostra em 50 mL; partículas < 106 µm;

Elemento	Obtido (µg g ⁻¹)	Esperado (µg g ⁻¹)
Cu	2,6 (0,04)^a	2,8^b (0,2)
Cr	0,4 (0,04)	0,3 - 0,5^c
As	0,1 (0,02)	0,039^d (0,002)

^a os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); ^b valor certificado; ^c valor informado; ^d valor de referência.

De acordo com a Tabela 5.2, os resultados obtidos foram concordantes com os certificados (ficando dentro dos intervalos de confiança dos mesmos) para Cu e Cr. Para estes elementos, a metodologia de decomposição em estufa e em bomba de Teflon® mostrou-se bastante eficaz, mas para o As o valor encontrado foi bem maior do que o valor certificado. Sendo assim, optou-se pela metodologia de decomposição em forno microondas, recomendado pela norma AWPA A7-04, para comparação com a metodologia desenvolvida.

Na Tabela 5.3 são comparados os resultados encontrados para o material de referência certificado decomposto em estufa e em forno microondas. De acordo com a referida tabela, observa-se que a decomposição realizada em forno microondas

proporcionou uma recuperação quantitativa dos três analitos, obtendo-se para os mesmos, concentrações concordantes com as certificadas. Isto pode estar associado com as mais altas temperaturas envolvidas no processo de decomposição em forno microondas que proporcionam uma completa decomposição de todos os constituintes da matriz. Além disso, por ser um sistema fechado, a perda de calor para o meio ambiente é evitada, fazendo com que a temperatura inicial escolhida se mantenha ao longo de todo o programa de aquecimento utilizado.

Tabela 5.3. Concentrações encontradas na análise do material de referência certificado 1575a por ICP-MS, empregando-se decomposição em estufa e em forno microondas. Tamanho das partículas: < 106 μm .

Elemento	Estufa ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Microondas ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Esperado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	2,6 (0,04)^a	2,6 (0,004)	2,8^b (0,2)
Cr	0,4 (0,04)	0,5 (0,08)	0,3 - 0,5^c
As	0,1 (0,02)	0,038 (0,005)	0,039^d (0,002)

^a os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); ^b valor certificado; ^c valor informado; ^d valor de referência.

Na decomposição realizada em estufa, apesar da solução resultante ser límpida, pode ser que restem resíduos que causam interferências no plasma, obtendo-se concentração de As maior do que a esperada. A contaminação, em principio pode ser descartada uma vez que os brancos normalmente apresentavam valores negativos e, quando eram positivos, os mesmos eram descontados. Foram feitos também vários testes com os reagentes e nenhum apresentou valor significativo de concentração de As.

Com o intuito de verificar se a tendência observada para o As no material certificado era também observada para as amostras de madeira, as duas metodologias foram aplicadas à análise de amostras de postes de madeira tratados com CCA. Para este estudo, foram empregadas amostras de postes novos, amostras de postes retirados de serviço e amostras impregnadas com CCA 1% em laboratório. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Comparação entre os resultados obtidos (para as amostras de madeira tratadas com CCA) por ICP-MS, empregando-se decomposição em estufa e em forno microondas. Tamanho das partícula < 425 μm .

Amostra	Elemento	Estufa ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Microondas ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Poste retirado de Serviço 1765/1868	Cu	522 (15)^a	545 (8)
	Cr	820 (4)	1100 (2)
	As	484 (10)	479 (9)
Poste novo 1	Cu	2407 (75)	2045 (100)
	Cr	3348 (102)	2947 (149)
	As	3628 (83)	3004 (143)
Poste Impregnado com CCA	Cu	368 (8)	293 (5)
	Cr	1044 (36)	869 (16)
	As	816 (18)	670 (6)

^a os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3).

A Tabela 5.4 mostra que os valores de concentrações para os três elementos são maiores quando se utiliza a decomposição em estufa, para a maioria das amostras. Isto pode estar associado às diferentes características das matrizes, onde, provavelmente, a forma com que os analitos encontram-se associados nessas matrizes, faz com que uma ou outra metodologia de decomposição seja mais eficiente.

A aplicação de teste estatístico - teste *t* de “student” (Miller, 1998) mostrou que apenas as concentrações de Cu e As nas amostras de postes retirados de serviço são estatisticamente iguais no nível de confiança testado (95% de confiança) para ambas as metodologias de decomposição. No entanto, para todos os analitos nas demais amostras as concentrações encontradas mediante as metodologias são significativamente diferentes.

Na Tabela 5.4 ao se comparar os valores de concentração em postes novos e em postes retirados de serviço, observa-se claramente as perdas dos três elementos para o ambiente. Provavelmente, estas perdas estão relacionadas com a volatilização e lixiviação dos constituintes dos preservantes ao longo do tempo, como já discutido inicialmente.

5.2.1. Comparação com Laboratório de Referência

No Brasil, existe apenas um laboratório reconhecido como laboratório de referência em análises de madeiras tratadas, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas – SP). Assim, optamos por enviar amostras de postes novos de madeira tratada com CCA para análise naquele laboratório. A escolha desse tipo de poste foi baseada no fato de que o Cu, o Cr e o As encontram-se mais uniformemente distribuídos em madeiras recém tratadas (Janin, 2009). Os resultados das análises realizadas no IPT são apresentados na Tabela 5.5, onde são comparados com os obtidos pela decomposição da amostra em estufa.

Tabela 5.5. Comparação entre os resultados obtidos (para amostras de madeira tratada com CCA) mediante decomposição em estufa e determinação por ICP-MS e pelo IPT por AAS.

Amostra	Composto	Método desenvolvido (kg m ⁻³)	IPT (kg m ⁻³)
Poste novo 1	CuO	1,8^a	1,8
	CrO ₃	4,1	4,5
	As ₂ O ₅	3,5	3,4
Poste novo 2	CuO	2,4	2,1
	CrO ₃	5,8	5,4
	As ₂ O ₅	4,6	4,0
Poste novo 3	CuO	1,5	1,1
	CrO ₃	3,4	3,0
	As ₂ O ₅	3,0	2,1

^a os valores representam uma média de três determinações (n=3).

Os resultados mostrados Tabela 5.5, para fins de controle de qualidade, são expressos como quilograma de princípio ativo (em forma de óxido) por metro cúbico de madeira tratada (NBR 8456, 1984). Ao se analisar os resultados, observa-se que as concentrações de CuO e As₂O₅ no poste 1 e CrO₃ no poste 2 são semelhantes. Para os outros compostos nas outras amostras, pode-se observar diferenças. O erro relativo relacionado às medidas, tomando-se como referência os valores encontrados pelo IPT, mostrou que, com exceção dos compostos citados anteriormente, este foi superior a 10% para todos os compostos em todas as amostras.

A diferença encontrada pode estar associada a falta de homogeneidade das amostras analisadas, uma vez que a fração de amostra analisada por cada um dos

laboratórios envolvidos não foi a mesma (as amostras enviadas para o IPT encontravam-se na forma de tarugos). Desta forma, novas amostras (no mesmo formato) foram enviadas para análise e, desta vez, as mesmas frações de cada amostra foram analisadas pelos dois laboratórios, ou seja, após análise pelo IPT, as quantidades restantes das amostras foram analisadas sendo a decomposição realizada segundo a metodologia desenvolvida. Os resultados desta nova análise encontram-se na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Comparação entre os resultados obtidos (para amostras de madeira tratada com CCA) por decomposição em estufa e determinação por ICP-MS e pelo IPT por AAS.

Amostra	Composto	Método desenvolvido (kg m ⁻³)	IPT (kg m ⁻³)
Poste retirado de Serviço (2074)	CuO	0,9	0,9
	CrO ₃	2,2	2,1
	As ₂ O ₅	1,8	1,5
Poste impregnado com CCA	CuO	0,3	0,3
	CrO ₃	1,8	1,7
	As ₂ O ₅	1,1	1,0
Posto novo (4)	CuO	1,0	1,0
	CrO ₃	2,7	2,7
	As ₂ O ₅	1,9	1,6

^a os valores representam a média de três determinações (n=3).

Com base na Tabela 5.6, os resultados são bastante semelhantes para todos os compostos em todas as amostras. Em 44% das amostras os resultados foram iguais. Estes dados provam que, realmente, a falta de homogeneidade foi a responsável pelas diferenças observadas na análise anterior.

5.3. Comparação com Outras Técnicas Instrumentais de Quantificação

Para fins de comparação, o Cu, o Cr e o As em diferentes tipos de amostra (poste novo, poste retirado de serviço e poste impregnado com CCA), decompostas em forno microondas foram determinados por ICP-MS e FAAS (para Cu e Cr) e HG AAS (para As). As técnicas XRF e RBS foram utilizadas para a análise direta das amostras sólidas. Os resultados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Comparação dos resultados obtidos mediante as diferentes técnicas.

Amostra	Elemento	ICP-MS ($\mu\text{g g}^{-1}$)	FAAS (Cu e Cr) HG AAS (As) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	XRF ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RBS ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Poste retirado de serviço (1765/1868)	Cu	545 (8)^a	536 (8)	469 (5)^b	nd ^c
	Cr	1100 (2)	1071 (46)	1123 (23)	nd
	As	479 (9)	375 (6)	431 (3)	nd
Poste novo 1	Cu	2045 (100)	2060 (21)	2135 (11)	2850
	Cr	2947 (149)	2940 (57)	3700 (43)	4440
	As	3004 (143)	2276 (71)	2950 (8)	11700
Poste Impregnado com CCA	Cu	293 (5)	292 (3)	236 (3)	na ^c
	Cr	869 (16)	877 (10)	991 (22)	na
	As	670 (6)	531 (13)	644 (4)	na

^a os valores em parênteses são os desvios padrão de 3 determinações (n=3); ^b os valores em parênteses referem-se aos desvios padrão do instrumento; ^c não detectado pela técnica; ^e amostra não analisada.

Segundo a Tabela 5.7 os valores obtidos pelas diferentes técnicas parecem não divergir consideravelmente. Entretanto, para fins de comprovação, aplicou-se o teste t estatístico (Miller, 1998). Porém, através deste teste, só foi possível comparar as técnicas de ICP-MS e FAAS/HG AAS devido a não informação dos desvios padrão dos resultados obtidos pelas outras técnicas, XRF e RBS. Essas análises foram realizadas em laboratórios fora da Universidade, ou seja, Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/SP) e Instituto de Física da UFRGS, respectivamente.

Os resultados obtidos com a aplicação do teste t, que compara duas médias mostraram que para Cu e Cr em todas as amostras não houve uma diferença significativa entre os resultados (para um nível de confiança de 95%), indicando que os valores obtidos por ICP-MS e FAAS são estatisticamente iguais. Assim, tanto a técnica de ICP-MS quanto a técnica de FAAS poderão ser empregadas para quantificação de Cu e Cr em amostras de madeira tratadas com CCA. Os resultados para As, no entanto, indicam que para o emprego da técnica HG AAS alguns parâmetros (concentração do redutor, concentração do carregador, necessidade de adição de redutor auxiliar, entre outros) deverão ser adequadamente averiguados.

Os resultados obtidos por XRF e RBS sugerem que há a necessidade de mais estudos para aplicação das mesmas nesse tipo de análise. Cabe ressaltar que esse tipo de análise não faz parte das análises de rotina dos laboratórios envolvidos. A grande vantagem associada a ambas é uma menor manipulação das amostras, porém a limitação é o alto limite de detecção, sendo possível o seu emprego apenas

em amostras de madeiras com concentrações mais altas dos analitos. Esse problema é mais acentuado para a técnica de RBS, como pode ser visto na Tabela 5.7, uma vez que não foi possível quantificar os elementos no poste velho devido à baixa concentração dos mesmos nessa amostra.

Um dado importante que vale a pena ser comentado sobre o desenvolvimento de uma metodologia analítica para quantificar Cu, Cr e As em postes de madeira tratada com o preservante CCA, é a inexistência de trabalhos publicados que contemplem este assunto. Não há trabalhos que descrevam métodos de preparo da amostra de madeira para posterior quantificação dos três elementos. Em todos os trabalhos que relatam a descontaminação de resíduos de madeira tratada com CCA, há apenas a menção da técnica analítica empregada para este fim sem maiores comentários ou detalhes. Apenas em um trabalho, há a descrição de uma metodologia analítica que foi desenvolvida para quantificar As em amostras de carvão e madeira e, posteriormente, a mesma foi aplicada para quantificar esse elemento em madeira tratada (Geng, 2010).

Em relação ao método analítico desenvolvido neste trabalho, escolheu-se fazer a decomposição da amostra de madeira tratada com CCA em forno de microondas, uma vez que assim foi possível obter valores concordantes com os valores certificados para os três elementos em estudo. A quantificação dos analitos na madeira descontaminada é feita por ICP-MS por causa da baixa concentração dos mesmos.

5.4. Testes Colorimétricos

5.4.1. Identificação do Cerne e do Alburno

Nem sempre se consegue definir visualmente e com clareza a região até onde o preservante penetrou na madeira. Teoricamente, espera-se que o tratamento atinja a parte mais “mole” da mesma, ou seja, o alburno, mas, muitas vezes o tratamento preservante ultrapassa essa região atingindo, assim, o cerne. Quando a identificação visual é dificultada e há a necessidade de identificar a região com e sem tratamento, testes colorimétricos podem ser empregados. Neste

trabalho, para comparação, duas diferentes amostras em formato de discos de postes de madeira foram empregadas, amostras de postes retirados de serviço e amostras de postes novos. A Figura 5.4 mostra os resultados obtidos neste teste.



Figura 5.4. Teste colorimétrico para identificação do cerne e do alburno. Solução indicadora: cloreto de o-anisidina + solução de NaNO_2 .

Na Figura 5.4 podem-se observar as colorações nas diferentes regiões da amostra. Na região do cerne a coloração é mais avermelhada e na região do alburno a coloração é um amarelo alaranjado. Observa-se ainda ao se comparar as duas amostras que, no poste novo, a coloração possui uma tonalidade mais escura, possivelmente, devido à maior afinidade dos reagentes com os componentes da madeira recém submetida ao tratamento preservante.

5.4.2. Teste de Penetração para Identificação de Cu na Madeira Tratada com CCA

Dois métodos colorimétricos, que fazem uso de corantes químicos, foram adaptados da norma americana AWWA para identificar a presença de Cu na madeira tratada com CCA. O primeiro utiliza o corante cromo azurol S e o segundo faz uso do corante PAN. A escolha de um ou outro corante é baseada nas características da amostra envolvida, ou seja, o primeiro é indicado para identificar amostras contendo Cu em concentrações menores. A Figura 5.5 mostra a coloração obtida em amostras de madeira em formato de tarugo tratadas com CCA.



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

Segundo a Figura 5.5, a coloração magenta foi desenvolvida pela madeira tratada quando o corante PAN (1) foi aplicado, já com a aplicação do corante cromo azurol S (2), a coloração desenvolvida foi azul. Tanto a coloração magenta quanto a coloração azul são características da presença do Cu. O teste colorimétrico pode ter grande utilidade nas inspeções em campo (controle de qualidade), uma vez que nem sempre se consegue saber qual é o tipo de preservante empregado no poste, principalmente quando este já está em serviço por muitos anos.

5.5. Testes de Lixiviação para Classificação dos Resíduos de acordo com as Concentrações de As e Cr

Para a classificação do resíduo de madeira tratada com CCA foi selecionado um total de 12 postes retirados de serviço. Destes, 6 (somente alburno) tratados com CCA e 6 (cerne + alburno) tratados com CCA e retratados com B ou B + F. Amostras dos referidos postes foram submetidas à lixiviação. A Tabela 5.8 apresenta as concentrações obtidas para os três elementos.

Observa-se na Tabela 5.8 que a concentração de As encontrada no lixiviado variou de 2,7 a 9,2 mg L⁻¹. Nos 6 postes analisados a concentração deste elemento excedeu 1 mg L⁻¹ e isto significa que resíduos de madeira tratada com CCA podem ser considerados perigosos se a regulamentação da ANBT NBR 10004 for aplicada. Segundo propriedades de toxicidade, esse tipo de resíduo pode ser considerado como resíduo perigoso – classe I.

Tabela 5.8. Concentrações médias encontradas de Cu, Cr e As no extrato obtido por lixiviação (somente alburno) para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10004 (2004). Os elementos foram determinados por ICP-MS.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Cu	Cr	As
Poste A (1868)	2,4	1,5	5,6
Poste B (1943)	3,9	1,9	2,7
Poste C (1948)	8,3	6,1	4,0
Poste D (2074)	2,1	1,0	9,2
Poste E (2075)	3,6	1,2	7,3
Poste F (2982)	4,9	0,6	7,5
Limite máximo no extrato após ensaio de lixiviação (ABNT NBR 10004)			
	não consta	5,0	1,0

Com relação ao Cr, observa-se que em apenas em um dos postes a concentração encontrada ultrapassou o valor limite regulamentado pela NBR 10004, ou seja, 5,0 mg L⁻¹. Devido às variações observadas, com respeito às concentrações de Cr em todas as amostras analisadas, os testes de lixiviação foram repetidos. Porém, desta vez, em triplicata para assim melhorar a precisão das medidas e informar com exatidão a concentração deste metal nesses resíduos. Os resultados obtidos foram os mesmos, desta forma, com base nas concentrações de Cr e As, o resíduo pode ser considerado resíduo perigoso – classe I.

Ainda no sentido de comprovar que os testes de lixiviação levaram a classificar esse tipo de resíduo como perigoso, mais um teste de lixiviação foi realizado, porém empregando-se uma mistura de cerne e alburno ao invés de alburno somente. Na Tabela 5.9 faz-se uma comparação entre os resultados obtidos utilizando-se apenas alburno e a mistura cerne + alburno.

Observa-se que mesmo utilizando-se a mistura cerne + alburno, o resíduo de madeira tratada com CCA (segundo dados obtidos para As) continua sendo classificado como perigoso pelas características de toxicidade. A única diferença observada no lixiviado da mistura cerne + alburno é a diminuição da concentração dos três elementos. Ao se comparar os dados obtidos para a mesma amostra (amostra F), quando se emprega a mistura cerne + alburno, tem-se uma diminuição das concentrações dos três elementos em aproximadamente 50%. Isto já era esperado, uma vez que ao se utilizar a mistura tem-se uma “diluição” da parte da

amostra impregnada. No cerne espera-se uma concentração bem menor dos elementos, uma vez que o tratamento preservante nesta região é bem menos eficiente.

Tabela 5.9. Comparação das concentrações médias de Cu, Cr e As encontradas no lixiviado de alburno e mistura cerne + alburno. Os elementos foram determinados por ICP-MS.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Cu	Cr	As
Poste F (2982) (A) ^a	4,9	0,6	7,5
Poste F (2982) (C+A) ^b	2,6	0,4	3,5
Poste G (214 c39) (C+A)	0,4	0,2	1,1
Poste H (4716) (C+A)	1,6	0,2	1,5
Poste I (2944) (C+A)	0,1	0,1	1,2
Poste J (10) (C+A)	0,8	0,5	1,8
Poste L (8385) (C+A)	1,2	0,2	3,4
Poste M (3) (C+A)	4,0	1,5	6,2
Limite máximo no extrato após ensaio de lixiviação (ABNT NBR 10004)			
	não consta	5,0	1,0

^a A = alburno; ^b C+A = cerne + alburno

Como já comentado anteriormente, os resultados obtidos por Silva (2008) em duas espécies diferentes (*Pinus* e *Eucalipto*) de madeiras recém submetidas ao tratamento com CCA, também permitiram classificar esse tipo de resíduo como perigoso. Para As, as concentrações encontradas variaram de 16,5 a 32,0 mg L⁻¹ e as de Cr variaram de 7,0 a 14,7 mg L⁻¹. Mesmo que o único trabalho encontrado na literatura brasileira classifique este tipo de resíduo como perigoso, vale a pena ressaltar que o teste foi realizado em madeira recém submetida ao tratamento preservante, descaracterizando assim, a real situação com que os resíduos encontram-se atualmente. Os resultados obtidos pelo autor, como esperado, foram superiores aos encontrados nesse estudo, uma vez que, em um poste recém tratado, as quantidades dos elementos são significativamente maiores pois, esses postes ainda não foram submetidos a nenhuma condição de uso sujeita a intempéries.

O teste de lixiviação empregado também pode ser interpretado através de norma da EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Segundo a EPA, esse teste é conhecido como TCLP – Procedimento de Lixiviação para

Características de Toxicidade (Método 1311). Segundo a literatura (Janin, 2009), se a concentração do As presente no extrato lixiviado for superior a 5 mg L^{-1} , o resíduo é então classificado como perigoso. Desta forma, com base nos resultados encontrados para As, conclui-se que tanto com aplicação da norma brasileira quanto da americana, neste o limite estipulado é cinco vezes maior que o estabelecido na norma brasileira, na maioria das amostras, os resíduos de madeira tratada com CCA recebem a classificação de perigosos devido às características de toxicidade do extrato lixiviado.

5.6. Lixiviação para Classificação dos Resíduos Contendo F

Amostras de postes de madeira tratados com CCA e que, posteriormente, receberam tratamento curativo com preservante contendo F foram lixiviados. A NBR 10004 (2004) estabelece que a concentração do referido elemento não deve ultrapassar 150 mg L^{-1} no extrato lixiviado. A classificação do resíduo em função da concentração de F é de grande importância, uma vez que futuramente haverá uma grande quantidade de postes retirados de serviço, ou seja, o local onde forem depositados será contaminado por F.

A Tabela 5.10 mostra a concentração de F^- em mg L^{-1} nos lixiviados das amostras. Como pode ser observado nesta tabela, a concentração de F encontrada (em todas as amostras) não ultrapassa os limites estabelecidos pela ABNT NBR 10004, ou seja, 150 mg L^{-1} . Desta forma, segundo a concentração de F^- encontrada esse tipo de resíduo não é considerado perigoso, mas resíduo não perigoso classe II.

As diferentes concentrações de F^- encontradas nas amostras podem ser devidas ao tempo que esses postes ficaram em serviço. Provavelmente, os postes com concentrações de F^- menores, ficaram em serviço por um período maior e, conseqüentemente, houve menos perdas dos elementos para o solo, por exemplo. As variações também podem estar associadas à falta de homogeneidade das amostras, ou seja, pode ser que se tenha amostrado regiões com maiores e menores concentrações do preservante. A falta de homogeneidade pode ser explicada pela maneira com que ocorre o processo de retratamento, ou seja, após o

retratamento o princípio ativo do preservante é difundido na madeira e pode ser que não ocorra de maneira uniforme no poste.

Tabela 5.10. Concentrações médias de F^- determinadas no extrato obtido por lixiviação do cerne + alburno. O F^- determinado por potenciometria.

Amostra	Concentração, F^- ($mg L^{-1}$)
Poste 1 (2944)	44,8
Poste 2 (4716)	2,1
Poste 3 (8385)	13,5
Poste 4 (8419)	4,2
Poste 5 (8423)	60,8
Poste 6 (8316)	15,1
Poste 7 (214 c39)	1,7
Moirão 3	13,8
Moirão 10	6,5
Limite máximo no extrato após ensaio de lixiviação (ABNT NBR 10004)	
	150,0

5.7. Teste de Solubilização

Como já discutido, os resíduos de postes de madeira que receberam tratamento curativo com preservante contendo F, não foram considerados resíduos perigosos em função deste elemento ao se aplicar norma de classificação. Porém, para ser corretamente descartado sem necessidade de um envio para aterro sanitário, o resíduo não perigoso classe II necessita ser avaliado por um teste que o caracterize como resíduo classe II B – inerte. Este teste é conhecido como teste de solubilização, segundo a norma ABNT NBR 10006.

De acordo com a Tabela 5.11, observa-se que a concentração de F^- encontrada foi aproximadamente dezessete vezes maior que o limite estabelecido pela ABNT NBR 10006. Desta forma, segundo resultados obtidos através do teste de solubilização, o resíduo de postes de madeira que receberam tratamento curativo são considerados resíduos classe II A – não inerte, por apresentarem concentrações de F superiores aos padrões de potabilidade de água. Com esta classificação, esse tipo de resíduo não pode ser descartado de qualquer forma ou em qualquer lugar, ele precisa necessariamente ser enviado para um aterro sanitário.

Tabela 5.11. Concentrações médias de F^- encontradas no extrato obtido (cerne + alborno) ao se aplicar teste de solubilização dos resíduos sólidos. O F^- foi determinado por potenciometria.

Amostra	Concentração, F^- (mg L ⁻¹)
Poste 5-1 (8423)	24,1
Poste 5-2 (8423)	26,9
Limite máximo no extrato após ensaio de solubilização (ABNT NBR 10006)	
	1,5

5.8. Descontaminação de Resíduos de Madeira Tratada com CCA - Planejamento Fatorial 2⁴

Para facilitar o desenvolvimento da metodologia de extração ácida e minimizar custos, fez-se um planejamento dos experimentos. O planejamento de experimento baseado em princípios estatísticos (análise fatorial) é uma ferramenta bastante útil, pois, com a realização de um mínimo de experimentos é possível obter várias informações importantes. A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos com a aplicação deste teste. A interpretação dos resultados relacionados ao planejamento fatorial foi realizada em função apenas das remoções As e Cr, uma vez que o Cu não consta nos anexos da ABNT NBR 10004 como constituinte perigoso dos resíduos.

Uma análise da Tabela 5.12 leva a concluir que os melhores resultados foram obtidos através do experimento 12, onde os percentuais de remoção de As e Cr foram maiores. Neste ensaio, a concentração do extrator era 0,1 M, o tempo de extração 30 horas, a razão sólido/líquido 10% e a temperatura 50 °C. Com o ensaio 16 foi possível obter resultados semelhantes porém, o percentual de remoção de Cr foi inferior.

Tabela 5.12. Percentual de remoção de As e Cr com base no planejamento fatorial 2⁴.

Experimento	Fatores				Arsênio		Cromo	
	1	2	3	4	Remoção ^a		Remoção	
	CE (M)	t (h)	s/l (g/100 ml)	T (°C)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)
1	0,025	6	10	25	246	9	34	1
2	0,1	6	10	25	414	15	110	3
3	0,025	30	10	25	549	20	98	3
4	0,1	30	10	25	863	31	301	9
5	0,025	6	20	25	198	7	30	1
6	0,1	6	20	25	344	12	84	3
7	0,025	30	20	25	469	17	98	3
8	0,1	30	20	25	801	29	285	9
9	0,025	6	10	50	523	19	121	4
10	0,1	6	10	50	863	31	402	12
11	0,025	30	10	50	1029	37	421	13
12	0,1	30	10	50	2295	83	1624	49
13	0,025	6	20	50	433	16	103	3
14	0,1	6	20	50	930	34	446	14
15	0,025	30	20	50	957	35	364	11
16	0,1	30	20	50	2257	82	1471	45

CE = concentração do extrator; t = tempo; s/l = razão sólido/líquido; T = temperatura

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cr, 3285 $\mu\text{g g}^{-1}$ e As, 2757 $\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS.

A simples interpretação dos resultados assim obtidos, não fornece dados suficientes para uma escolha adequada da condição ideal de extração. É necessário, entretanto, avaliar quais as variáveis que realmente influenciam na resposta. A informação é obtida fazendo-se um estudo estatístico de significância entre as variáveis envolvidas no processo de extração de As e Cr. O estudo estatístico em questão é feito fazendo-se o cálculo dos efeitos através do uso de matrizes (Barros Neto, 1995, Santos, 2007). Os resultados obtidos no presente caso são apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 para As e Cr, respectivamente.

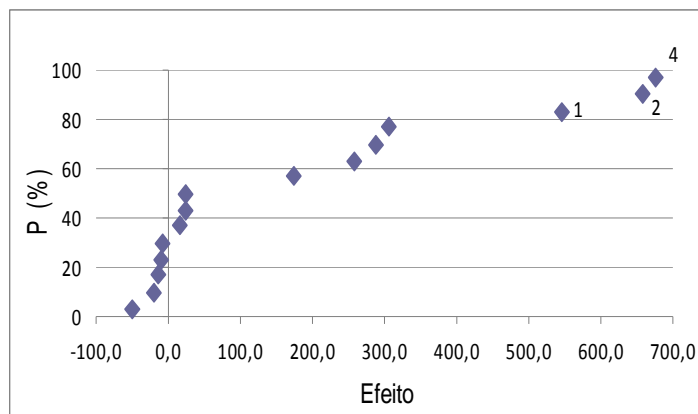


Figura 5.6. Efeitos significativos na extração de As com base no planejamento fatorial 2^4

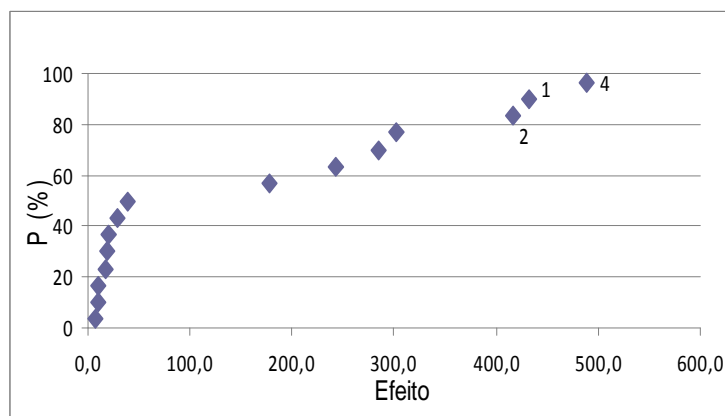


Figura 5.7. Efeitos significativos na extração de Cr com base no planejamento fatorial 2^4

Os gráficos mostrados na Figuras 5.6 e 5.7 são chamados de curva normal e, através dos mesmos pode-se fazer uma distinção entre os valores de um planejamento que correspondem aos efeitos daqueles que são devido aos ruídos. No eixo x são plotados os valores dos efeitos e no eixo y são plotados as regiões de probabilidade cumulativa (P). Observa-se nas referidas figuras que alguns efeitos principais e de interação estão distanciados do zero, indicando que estes efeitos são significativamente diferentes (Teófilo, 2006, Santos, 2007).

O gráfico da Figura 5.6 demonstra que os fatores mais significativos na extração de As foram a temperatura de extração e o tempo de contato (fatores 4 e 2, respectivamente). Já na Figura 5.7, observa-se que para Cr os fatores mais significativos em sua extração foram a temperatura de extração e a concentração do extrator (fatores 4 e 1, respectivamente). Observa-se ainda nas duas figuras que,

de maneira geral, tanto para As quanto para Cr, houve a predominância de três fatores significativos em suas extrações, ou seja, os fatores 1, 2 e 4 (concentração de extrator, tempo de contato e temperatura de extração), diferindo apenas na ordem de significância com que aparecem nos gráficos. O fator razão sólido/líquido não parece exercer influência significativa na extração dos analitos. Desta forma, para os testes seguintes, foram escolhidas para a efetiva extração de As e Cr, as condições utilizadas no experimento 12, ou seja, a concentração do extrator sendo 0,1 M (nível superior); o tempo de contato, 30 horas (nível superior), a razão sólido/líquido, 10% (nível inferior) e a temperatura de extração, 50 °C (nível superior). Nestas condições foi possível remover 83 e 49% de As e Cr, respectivamente.

5.9. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 1 (em Erlenmeyer/Agitação Magnética – 10 g em 100 mL))

A avaliação de remoção de Cu, Cr e As foi até então conduzida em mesa vibratória e verificou-se, que o fator temperatura exerceu a maior influência sobre a extração de As e Cr, fato este também observado por Moghaddam (2008), Kazi,(2006), Gezer (2009) e Janin (2009). Por esta razão, optou-se por aumentar a temperatura, para valor superior ao escolhido segundo o planejamento de experimento, ou seja, 75 °C, com o intuito de aumentar a remoção de As e Cr. Neste experimento o Cu também foi incluído.

Este novo procedimento foi realizado através de sistema com agitação magnética, diferente daquele realizado segundo o planejamento de experimento, uma vez que a mesa vibratória utilizada no estudo anterior não permite aquecimento acima de 50 °C. Para tanto, empregaram-se as condições de extração definidas como ideais no estudo anterior. Os resultados obtidos neste teste encontram-se na Tabela 5.13.

A Tabela 5.13 mostra que os resultados obtidos à temperatura de 50 °C para o reator 1 e agitação magnética ficaram próximos aos obtidos com utilização de mesa vibratória (Tabela 5.12). Houve uma melhora de aproximadamente 8% na remoção de Cr, mas uma diminuição de aproximadamente 9% na remoção de As.

Essas diferenças, provavelmente, estão associadas ao sistema de extração empregado que utiliza agitação e aquecimento diferentes.

Tabela 5.13. Extração de Cu, Cr e As de um poste retirado de serviço (2982), empregando-se o reator 1 e diferentes temperaturas; razão sólido/líquido: 10%; extrator: H₂SO₄ 0,1 M; agitação magnética por um período de 30 horas.

Temperatura	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)
50°C	1402,8	68	1877,4	57	2030,3	74
75°C	2187,4	106	3196,7	97	2881,1	105

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cr, 3285 $\mu\text{g g}^{-1}$ e As, 2757 $\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS.

Em relação à temperatura de 75 °C, observa-se que houve um aumento significativo de remoção dos três elementos, indicando que este fator favoreceu a remoção dos mesmos.

Com um percentual de remoção de 97% para Cr e 105% para As, espera-se que as quantidades remanescentes desses elementos na madeira, teoricamente descontaminada, sejam inferiores aos limites estabelecidos pela norma de classificação de resíduos sólidos, a ABNT NBR 10004. Para verificar se esse objetivo foi atingido, após o processo de extração, a madeira resultante foi submetida ao processo de lixiviação para classificação da mesma. Os resultados encontram-se na Tabela 5.14.

Tabela 5.14. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado de madeira (poste retirado de serviço) após extração a 75 °C.

Amostra	Concentração (mg L^{-1})		
	Cobre	Cromo	Arsênio
Poste retirado de serviço (2982)	2,5	14,5	18,8
Limite (ABNT NBR 10004)	não consta	5,0	1,0

Como pode ser observado na Tabela 5.14, tanto para Cr quanto para As, os valores obtidos foram bem superiores aos limites estipulados pela NBR indicando

que, mesmo após o processo de extração, a madeira ainda é classificada como resíduo perigoso.

5.10. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 2 (Reator de Vidro/Agitação Mecânica – 30 g para 300 mL)

Com a utilização do reator 1 já foi possível obter uma alta remoção dos analitos, assim, o próximo passo foi aumentar a escala de trabalho em 3 vezes, ou seja, a quantidade de madeira passou de 10 para 30 g e o volume de extrator passou de 100 para 300 mL. Para este novo teste empregou-se o reator 2 (acoplamento de um sistema com agitação mecânica). Por questões de segurança, uma vez que o sistema teria que ficar em funcionamento durante a noite, o tempo de extração foi reduzido para 6 horas. Ainda em nível de comparação, neste teste foram mantidas as duas temperaturas anteriores, ou seja, 50 e 75 °C. Conforme o teste anterior, mesmo após a extração, os resíduos de madeira tratada com CCA ainda eram classificados como resíduos perigosos e, por isso, optou-se por realizar três etapas de lavagem por um período de uma hora para cada etapa (com o teste realizado a 50 °C, onde a remoção não atingiu 100%) após o processo de extração. Segundo a literatura (Janin, 2009), a lavagem é necessária para que os elementos que se encontram fixados nos poros da madeira sejam liberados para a fase líquida. Os resultados encontrados neste novo teste são apresentados na Tabela 5.15.

Ao se analisar a Tabela 5.15 observa-se que, novamente, na temperatura de 75 °C houve um aumento do percentual de remoção dos três elementos devido a maior solubilização dos mesmos. A redução do tempo de extração não parece ter afetado a remoção do Cr, demonstrando não ser necessário um tempo de 30 horas para uma efetiva extração desse metal. Apesar da redução do tempo de extração para 6 h ter diminuído o percentual de remoção do As, optou-se por este tempo menor e, a temperatura foi fixada em 75 °C para os próximos estudos.

Tabela 5.15. Concentrações de Cu, Cr e As no extrato de amostra de poste retirado de serviço, empregando-se o reator 2 em função da temperatura; razão sólido/líquido: 10%; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 6 horas seguido por três etapas de lavagem por 1 hora.

Temperatura	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)
50°C	1175,8	57,0	1165,9	56,5	1645,6	59,7
1ª lavagem^b	70,2	3,4	130,7	6,3	148,8	5,4
2ª lavagem	55,7	2,7	124,3	6,0	147,2	5,3
3ª lavagem	8,0	0,4	32,8	1,6	44,7	1,6
	Total (%)	63	Total (%)	70	Total (%)	72
75°C	1612,4	78	1893,2	92	2368,5	86

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cr, 3285 $\mu\text{g g}^{-1}$ e As, 2757 $\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS. ^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

A incorporação das etapas de lavagem favoreceu a remoção dos elementos que se encontravam dentro dos poros da madeira. Após 3 etapas de lavagem, foi possível obter uma remoção de 6, 14 e 12% para Cu, Cr e As, respectivamente. Observa-se ainda na Tabela 5.15 que na última etapa de lavagem os percentuais de remoção dos analitos diminuíram bastante indicando que, possivelmente, etapas subsequentes de lavagem não seriam necessárias.

O aumento do percentual de remoção (principalmente na temperatura de 75 °C) observado para o reator 2 se deve, possivelmente, às mudanças associadas ao mesmo. Cabe destacar a mudança do sistema de agitação e aquecimento e a diminuição do tempo de extração. Então, novamente, após o processo de extração e lavagem, a amostra sólida resultante (da extração a 50 °C) foi submetida ao teste de lixiviação para classificação da mesma, segundo sua toxicidade. Os resultados deste teste encontram-se na Tabela 5.16.

A Tabela 5.16 quando comparada com a Tabela 5.14 (extração a 75 °C sem lavagem) observa-se que houve uma redução considerável dos valores de concentração dos analitos (aproximadamente quatro vezes) ao se incorporar as etapas de lavagem. Observa-se que mesmo assim os valores de concentração para

As são superiores aos limites estipulados pela ABNT NBR 10004, caracterizando o resíduo ainda como perigoso.

Tabela 5.16. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado de amostra de poste de madeira retirado de serviço (2982) após processo de extração a 50 °C, seguido de três etapas de lavagem.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Cobre	Cromo	Arsênio
Poste retirado de serviço (2982)	0,6	3,2	4,2
Limite (ABNT NBR 10004)	não consta	5,0	1,0

Os resultados obtidos nos testes anteriores demonstraram que a temperatura de 75 °C favoreceu a extração dos elementos de interesse, porém o resíduo de madeira tratada com CCA ainda é classificado como perigoso. Desta forma, no passo seguinte efetuou-se descontaminação da madeira nesta temperatura, adicionando-se ao processo três etapas de lavagem. Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Extração de Cu, Cr e As de um poste retirado de serviço (2982) empregando-se o reator 2. Temperatura: 75 °C; razão sólido/liquido: 10%; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 6 horas seguido por três etapas de lavagem de 1 hora. As concentrações dos elementos no extrato foram determinadas por ICP-MS.

Temperatura	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
75°C	1523,2	73,8	2315,1	70,5	2155,7	78,2
1 ^a lavagem ^b	158,4	7,7	238,3	7,3	279,1	10,1
2 ^a lavagem	20,5	1,0	55,1	1,7	42,3	1,5
3 ^a lavagem	2,9	0,1	14,2	0,4	14,8	0,5
Remoção % total						
	Cobre		Cromo		Arsênio	
	83		80		90	

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu 2063 µg g⁻¹; Cr 3285 µg g⁻¹ e As 2757 µg g⁻¹) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS. ^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Observa-se na Tabela 5.17 que, realmente, as etapas de lavagem são necessárias para aumentar a retirada Cu, Cr e As no processo de extração ácida. Ao se comparar a Tabela 5.17 com os dados da Tabela 5.15 (extração a 75 °C sem lavagem) observa-se que houve uma redução no percentual de remoção, principalmente, do elemento Cr. Este fato pode estar associado a eventuais perdas envolvidas no processo de extração ou ainda a falta de homogeneidade da amostra empregada. Também, os elementos podem não estar uniformemente distribuídos na amostra e, ao se mudar de porção em cada processo de extração, quantidades dos elementos mais ou menos concentradas sejam amostradas. Devido a este problema, foram feitas três decomposições em separado da amostra 2982, sendo cada uma das três decomposições realizadas em triplicata. Os resultados mostraram que, realmente a amostra não é homogênea. Desta forma, os dados de concentração inicial de cada elemento investigado nesta etapa do trabalho, são uma média de três decomposições da amostra 2982 (cada uma em triplicata). Na literatura (Janin, 2009) há relatos da falta de homogeneidade na distribuição de Cu, Cr e As em amostras de postes retirados de serviço. Sendo assim, os autores utilizaram amostras de postes de madeira novos tratados com CCA para o desenvolvimento da metodologia de extração de Cu, Cr e As.

Então, novamente, após a extração a amostra resultante foi submetida à lixiviação. Os resultados encontram-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.18. Concentrações médias obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado da amostra de poste retirado de serviço após extração a 75 °C seguida de três etapas de lavagem.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Cobre	Cromo	Arsênio
Poste retirado de serviço (2982)	0,3	2,2	2,5
Limite (ABNT NBR 10004)	não consta	5,0	1,0

Os resultados que constam na Tabela 5.18 demonstram que, em relação a As, o resíduo ainda é considerado perigoso, mesmo após a extração com três lavagens consecutivas. Ao se fazer uma comparação com a Tabela 5.16 (lixiviação a 50 °C e três lavagens), observa-se que houve uma diminuição da concentração dos três analitos em, aproximadamente, 50%, uma vez que as quantidades

restantes de Cu, Cr e As a 75 °C foram menores, de acordo com Tabela 5.17. Para os dados mostrados na Tabela 5.16, a lixiviação foi feita na amostra que continha uma quantidade remanescente de 37%, 30% e 28% de Cu, Cr e As, respectivamente, enquanto que para os dados da Tabela 5.18 a lixiviação foi feita na amostra contendo 17%, 20% e 10% de Cu, Cr e As, respectivamente, estando, desta forma, coerente a diminuição.

Segundo Janin, (2009), para assegurar a completa solubilização e extração dos elementos de interesse, três etapas curtas de extração são mais eficientes, ao invés de uma única etapa. Neste trabalho, o autor também recomenda uma única etapa de lavagem. Desta forma, o próximo passo foi dividir o processo em três ciclos de extração de 2 horas e uma etapa de lavagem de 1 hora. Para tanto, a adição de extrator (300 mL) foi feita em cada ciclo. Em seguida, foi feito teste de lixiviação. Os resultados assim obtidos são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19. Extração de Cu, Cr e As de uma amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; razão sólido/líquido: 10%; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm por um período de 2, horas totalizando 3 ciclos de extração seguidos por uma etapa de lavagem durante 1 hora. O resíduo resultante foi lixiviado seguindo a norma ABNT NBR 10004.

Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1245,2	60,4	1527,7	46,5	1825,0	66,2
2 ^o ciclo	576,9	28,0	868,2	26,4	748,0	27,1
3 ^o ciclo	160,9	7,8	274,1	8,3	161,4	5,9
Lavagem ^b	11,9	0,6	230,6	7,0	14,9	0,5
Remoção %	97		88		100	
Lixiviação (mg L ⁻¹)	0,1		1,8		1,1	
Limite NBR (mg L ⁻¹)	não consta		5,0		1,0	

^a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu 2063 µg g⁻¹; Cr 3285 µg g⁻¹ e As 2757 µg g⁻¹) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS. ^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Observa-se na Tabela 5.19 que ao se utilizar três etapas curtas de extração, ao invés de somente uma mais longa, houve um aumento no percentual de remoção dos três analitos. A remoção de Cu passou de 83% para 97%, a de Cr de 80% para

88% e a de As de 90% para 100%. Provavelmente, estes aumentos estão relacionados às quantidades adicionais de extrator, uma vez que o mesmo é repostado em cada novo ciclo, totalizando 900 mL. Observa-se também, na referida tabela, que as maiores remoções acontecem no primeiro e no segundo ciclo de extração e que, apesar de restarem quantidades pequenas de arsênio (0,5%), o resíduo pode ser classificado como perigoso. Desta forma, optou-se por realizar três etapas de lavagem nos próximos estudos (efeito da concentração de sólidos totais).

5.10.1. Efeito da Concentração de Sólidos Totais

A razão sólido/líquido (concentração de sólidos totais) usada nos testes preliminares foi 10%. Este fator foi também avaliado, uma vez que, do ponto de vista econômico, é bem mais vantajoso a obtenção de uma maior quantidade de madeira descontaminada com o emprego de uma quantidade mínima de extrator. As concentrações testadas foram 15% e 20%. Os resultados desta comparação são apresentados na Tabela 5.20.

Observa-se na Tabela 5.20 que os resultados obtidos para as concentrações de sólidos totais de 10 e 15% foram bastante semelhantes, ocorrendo um pequeno aumento no percentual de remoção de Cu e Cr para concentração de sólidos de 15%.

Observa-se que para uma concentração de sólidos totais de 20%, a remoção foi superior a 100% para os três analitos. Isto, possivelmente está associado a efeitos de matriz no plasma ou a falta de homogeneidade da amostra. Durante a realização da extração, empregando-se essa concentração de sólidos totais (20%), foi observado que não era possível a imersão total da amostra na solução extratora, além de ocorrer o travamento consecutivo da pá de agitação, provavelmente, devido ao excesso de sólidos. Na literatura (Janin, 2009), isto também é relatado e um teor de sólidos superior a 15% nem chegou a ser testado. Neste mesmo trabalho, os autores relatam que a eficiência de extração não depende do teor de sólidos totais. Em contrapartida, em outro trabalho (Clausen, 2004) os autores observaram que houve uma diminuição no desempenho de extração (empregando ácido oxálico como extrator) quando o teor de sólidos foi aumentado. Com o intuito

de verificar se esse comportamento se repetia, esse mesmo estudo (razão sólido/líquido) foi repetido (Tabela 5.21).

Tabela 5.20. Extração de Cu, Cr e As de amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1M, agitação mecânica: 500 rpm.

Razão sólido/líquido a 10% ^a						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^b		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1245,2	60,4	1527,7	46,5	1825,0	66,2
2 ^o ciclo	576,9	28,0	868,2	26,4	748,0	27,1
3 ^o ciclo	160,9	7,8	274,1	8,3	161,4	5,9
Lavagem ^c	11,9	0,6	230,6	7,0	14,9	0,5
Remoção total (%)		97		88		100
Razão sólido/líquido a 15%						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1090,7	52,9	1414,5	43,1	1598,2	58,0
2 ^o ciclo	828,7	40,2	1169,5	35,6	1077,7	39,1
3 ^o ciclo	170,0	8,2	257,9	7,8	173,7	6,3
1 ^a Lavagem	33,9	1,6	52,4	1,6	30,6	1,1
2 ^a Lavagem	5,5	0,26	11,8	0,4	7,1	0,3
3 ^a Lavagem	1,6	0,08	5,9	0,2	3,3	0,1
Remoção total (%)		103		89		105
Razão sólido/líquido a 20%						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1442,3	69,9	1836,5	55,9	2056,2	74,6
2 ^o ciclo	874,3	42,4	1208,3	36,8	1292,9	46,9
3 ^o ciclo	319,3	15,5	484,3	14,7	432,1	15,7
1 ^a Lavagem	47,7	2,3	80,8	2,5	78,3	2,8
2 ^a Lavagem	44,8	2,17	89,2	2,7	52,2	1,9
3 ^a Lavagem	10,2	0,50	31,0	0,9	19,9	0,7
Remoção total (%)		133		114		143

^aos dados referem-se ao teste anterior realizado com três ciclos de extração e uma única etapa de lavagem. ^ba remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 µg g⁻¹; Cr, 3285 µg g⁻¹ e As, 2757 µg g⁻¹) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS. ^cas etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Tabela 5.21. Extração de Cu, Cr e As de amostra de poste retirado de serviço empregando-se o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1M, agitação mecânica: 500 rpm.

Razão sólido/liquido a 10%						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1180,5	57,2	1384,2	42,1	1517,7	55,0
2 ^o ciclo	429,9	20,8	738,7	22,5	705,9	25,6
3 ^o ciclo	58,0	2,8	381,7	11,6	235,4	8,5
1 ^a Lavagem ^b	52,2	2,5	44,0	1,3	25,9	0,9
2 ^a Lavagem	9,5	0,46	33,0	1,0	17,1	0,6
3 ^a Lavagem	5,3	0,26	12,7	0,4	7,6	0,3
Remoção total (%)		83		78		90
Razão sólido/liquido a 15%						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1426,6	69,1	1903,3	57,9	1689,0	61,3
2 ^o ciclo	334,5	16,2	1001,6	30,5	804,3	29,2
3 ^o ciclo	172,6	8,4	401,2	12,2	301,9	10,9
1 ^a Lavagem	20,0	1,0	56,6	1,7	42,0	1,5
2 ^a Lavagem	4,0	0,2	14,7	0,4	10,7	0,4
3 ^a Lavagem	0,7	0,0	6,7	0,2	4,7	0,2
Remoção total (%)		95		102		103
Razão sólido/liquido a 20%						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	957,8	46,4	1137,6	34,6	1271,1	46,1
2 ^o ciclo	500,9	24,3	877,9	26,7	796,3	28,9
3 ^o ciclo	21,0	1,0	532,4	16,2	212,0	7,7
1 ^a Lavagem	119,5	5,8	97,0	3,0	62,5	2,3
2 ^a Lavagem	15,0	0,7	29,0	0,9	15,5	0,6
3 ^a Lavagem	1,5	0,1	18,5	0,6	7,5	0,3
Remoção total (%)		78		81		85

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 µg g⁻¹; Cr, 3285 µg g⁻¹ e As, 2757 µg g⁻¹) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS.^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Pode ser observado na Tabela 5.21 que a repetição do teste da influência da razão sólido/líquido na extração dos elementos proporcionou uma melhor distinção entre as diferentes razões empregadas. A razão sólido/líquido de 15% foi a que proporcionou os melhores percentuais de remoção dos elementos de interesse. Observou-se que realmente, a falta de homogeneidade da amostra foi a responsável pelos percentuais de remoção superiores a 100% no teste anterior (Tabela 5.20), uma vez que no último teste os valores obtidos foram inferiores para todos os elementos com respeito à razão sólido/líquido de 20%. Devido às constatações acima, para os estudos posteriores, optou-se por escolher uma concentração de sólidos totais de 15%.

Aplicou-se, então, novamente nessas mesmas amostras de madeira descontaminadas, que foram submetidas ao processo de extração com H₂SO₄, o teste de lixiviação para classificação do resíduo gerado. Os resultados obtidos neste teste são apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22. Concentrações obtidas por ICP-MS para Cu, Cr e As no lixiviado da amostra de poste retirado de serviço, após 3 ciclos de extração por 2 horas a 75 °C, seguido de três etapas de lavagem. Razão sólido/líquido: 15%.

Amostra	Concentração (mg L ⁻¹)		
	Cobre	Cromo	Arsênio
Poste retirado de serviço (2982)	0,04	0,4	0,3
Limite (ABNTNBR 10004)	não consta	5,0	1,0

De acordo com a Tabela 5.22, as concentrações dos elementos que possuem limites estabelecidos pela ABNT NBR 10004, ficaram abaixo do valor estipulado pela mesma. Desta forma, o resíduo é considerado não perigoso e a madeira foi efetivamente descontaminada. Em comparação com o teste anterior (extração e uma única etapa de lavagem – Tabela 5.19), observa-se que realmente foram necessárias três etapas de lavagem para que o resíduo deixasse de ser considerado perigoso.

5.10.2. Balanço de Massa

Com o objetivo de verificar a eficiência do processo de extração de As, Cr e Cu na madeira tratada com CCA, foi feito balanço de massa, avaliando-se os fluxos de entrada e saída de madeira, água e concentração dos elementos em cada ciclo de extração e lavagem. Para tanto, em cada um dos ciclos envolvidos foram medidos os volumes de efluente gerado, a massa resultante e as concentrações de Cu, Cr e As nos extratos e nos filtros empregados durante a filtração. O balanço de massa também é um indicativo da precisão envolvida nas análises e na quantificação das massas e volumes de todas as correntes envolvidas no processo. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 5.8.

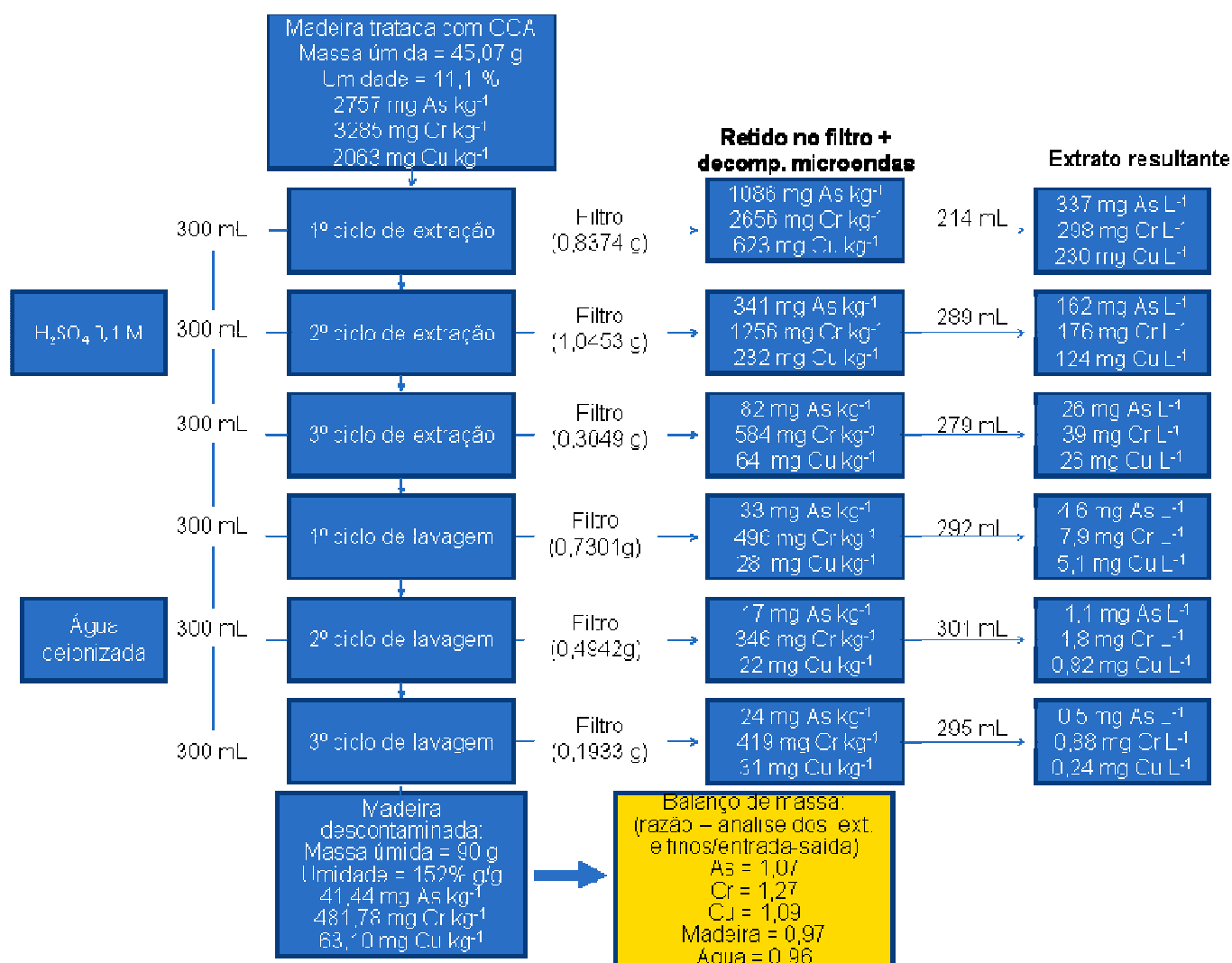


Figura 5.8. Balanço de massa, utilizando-se o reator 2. Condições de extração: razão sólido/líquido: 15%; extrator: H₂SO₄ 0,1 M; temperatura de extração 75 °C; tempo de extração 2 horas; tamanho de partícula: 9,5 mm; agitação: 500 rpm.

De acordo com a Figura 5.8, observa-se que o teor de água na madeira aumentou de 11 para 152% e, conseqüentemente, o peso da madeira passou de 45 para 90 g. Observa-se ainda que, como nos estudos anteriores, as maiores concentrações de Cu, Cr e As foram obtidas no primeiro ciclo de extração, representando uma remoção percentual superior a 50% para os três analitos neste ciclo. Nos ciclos subseqüentes, houve uma redução na concentração dos mesmos, de, aproximadamente, 40% no segundo ciclo e 7% no terceiro. Em relação às etapas de lavagem, observa-se que apesar de serem removidas quantidades pequenas dos analitos na segunda e na terceira etapa, as mesmas são necessárias para garantir que o resíduo seja considerado não perigoso. A remoção nessa etapa chega a aproximadamente 2% para os três elementos. Após o processo de extração, a madeira descontaminada contém 41, 482 e 63 mg kg⁻¹ de As, Cr e Cu, respectivamente. Em comparação com a amostra de madeira inicial, estes valores representam extrações de 98, 85 e 97% para As, Cr e Cu a partir da madeira tratada, respectivamente.

Com relação ao balanço de massa para As, Cr e Cu, as razões entre as quantidades encontradas mediante análises químicas (extratos e parte fina retida nos filtros) e pelo balanço (entrada – saída), foram de 1,07, 1,27 e 1,09 para As, Cr e Cu, respectivamente. Esses valores correspondem a diferenças percentuais de 7, 27 e 9% para os mesmos elementos. Esses resultados indicam que foi recuperado mais material pelas análises químicas do que pelo balanço de massa. Em termos do balanço feito para a madeira e para a água, as razões encontradas para as mesmas foram de 0,97 e 0,96, respectivamente. Janin et al (2009) fizeram um estudo semelhante e as razões encontradas pelos autores para As, Cr, Cu, para madeira e água, foram 1,22, 1,18, 1,20, 0,94 e 1,00, respectivamente. A comparação entre os resultados indica que, com exceção de Cr e água, os valores obtidos neste estudo foram melhores que os obtidos pelos autores citados. Em relação ao fluxo de madeira, os autores não consideraram a quantidade retida nos filtros que, nesse estudo representa, aproximadamente, 8% da massa de madeira que entrou, ou seja, durante a etapa da filtração 8% da madeira deixa de ir para o efluente. Em relação ao fluxo de água, tem-se uma perda aproximada de 4%.

As diferenças encontradas entre balanço de massa e análise química, possivelmente, estão associadas às incertezas nas medidas, erros nas medições de volume, massa, quantificação dos elementos, pesagens e umidade, além da possível heterogeneidade da amostra, discutida anteriormente. Cabe ressaltar que os autores mencionados no parágrafo anterior, não apresentam nenhuma explicação pelas diferenças encontradas no balanço de massa obtido.

De maneira geral, o esquema ilustrado pela Figura 5.9 mostra, finalmente, os parâmetros propostos para a extração ácida da madeira tratada com CCA, levando em consideração o balanço de massa feito.

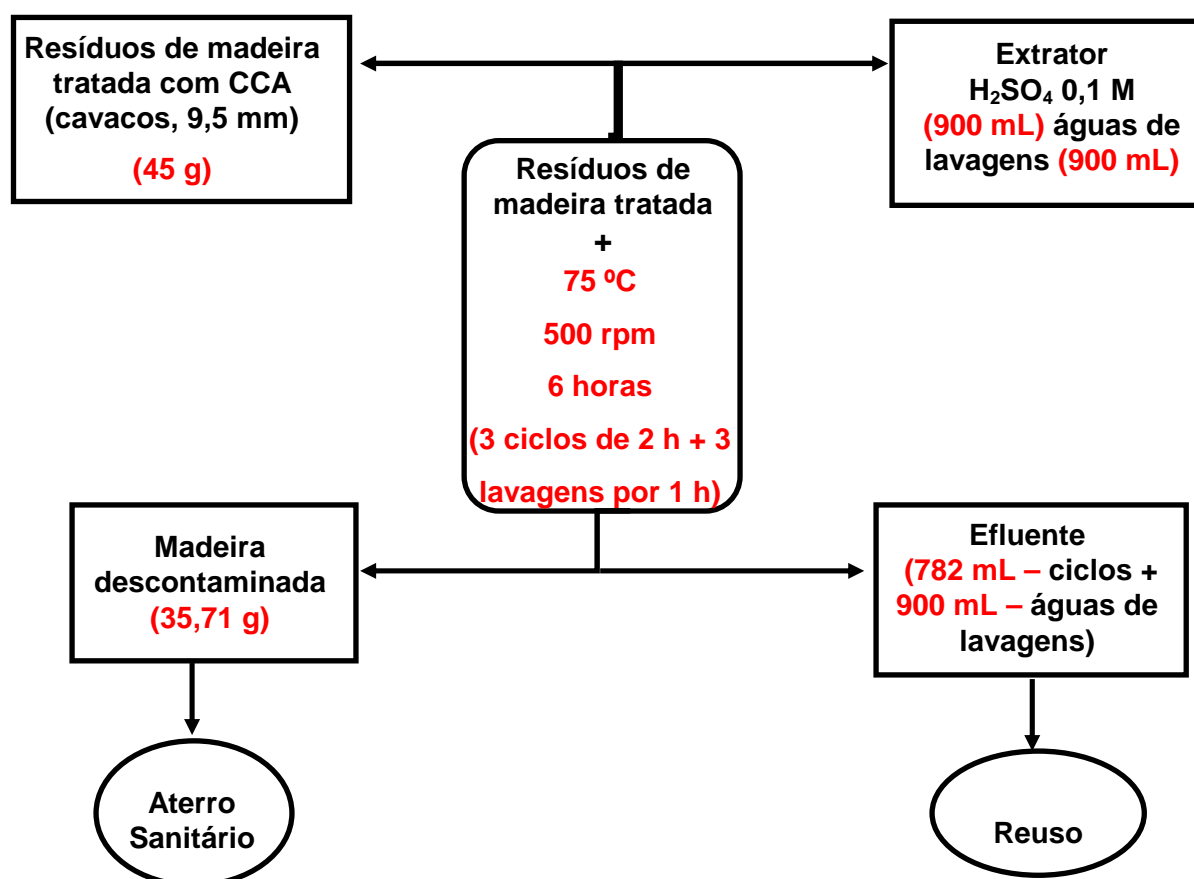


Figura 5.9. Esquema ilustrativo do método de descontaminação de madeira tratada com CCA proposto.

5.11. Remoção de Cu, Cr e As de Resíduos de Madeira Tratada com CCA – Reator 3 (Reator de Vidro/Agitação Mecânica – 450 g para 3 L)

Com a melhor condição definida no estudo anterior (razão sólido/líquido de 15%), investigou-se a possibilidade de ampliar a escala de trabalho para uma escala piloto, ou seja, a massa de madeira passou de 45 g para 450 g e a quantidade de extrator passou de 300 mL para 3 L. Os resultados obtidos neste novo estudo são apresentados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23. Extração de Cu, Cr e As de amostra de um poste retirado de serviço empregando-se o reator 3. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica: 500 rpm.

Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)	(%)
1 ^o ciclo	1469,4	71,2	2060,6	62,7	1811,3	65,7
2 ^o ciclo	464,9	22,5	936,9	28,5	766,5	27,8
3 ^o ciclo	103,2	5,0	415,3	12,6	104,0	3,8
1 ^a Lavagem ^b	26,6	1,3	80,7	2,5	21,2	0,8
2 ^a Lavagem	1,5	0,1	11,0	0,3	3,1	0,1
3 ^a Lavagem	0,1	0,0	2,8	0,1	0,8	0,0
Remoção %	100		106		98	

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Cu, 2063 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cr, 3285 $\mu\text{g g}^{-1}$ e As, 2757 $\mu\text{g g}^{-1}$) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS, ^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Na Tabela 5.23 pode ser observado que a mudança de escala e reator não proporcionaram mudanças significativas nos resultados, ou seja, há bastante semelhança nos percentuais de remoção de Cu, Cr e As, comparando-se com a escala menor, reator 2 (Tabela 5.21). Estes resultados indicam que ao se passar para uma escala semi-industrial, possivelmente, a metodologia de extração proposta será também eficiente na remoção dos três elementos de madeiras tratadas com CCA.

A lixiviação da amostra após a extração, nesta escala ampliada, foi realizada e os resultados mostraram, como já esperado, que o resíduo deixou de ser considerado perigoso, ou seja, os valores de concentrações obtidas para As e Cr ficaram abaixo dos limites estipulados pela ABNT NBR 10004.

5.11.1. Caracterização do Efluente

A caracterização do efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As foi feita medindo-se parâmetros básicos de caracterização do efluente como pH, condutividade, demanda química de oxigênio – DQO, carbono orgânico total – COT e absorvância em 254 nm (absorvância característica da matéria orgânica). As medidas foram feitas nos extratos resultantes do primeiro, segundo e terceiro ciclo de extração e também no efluente gerado nas três etapas de lavagem. Os resultados deste estudo são apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24. Caracterização do efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As em amostras de madeira tratada com CCA.

Efluente	Parâmetro				
	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)	DQO (g L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	Absorvância 254 nm
1 ^o ciclo de extração	1,15	40,0	2,45	1637	13,7
2 ^o ciclo de extração	1,08	47,7	2,90	2040	8,1
3 ^o ciclo de extração	1,05	45,8	1,87	1246	5,5
1 ^a etapa de lavagem	1,51	7,3	0,54	244	0,9
2 ^a etapa de lavagem	2,00	2,4	0,088	-	0,3
3 ^a etapa de lavagem	2,40	0,9	0,085	-	0,3

Observa-se na Tabela 5.24 que, em relação ao pH, há uma leve diminuição do mesmo para cada ciclo de extração, ou seja, ocorre um aumento de acidez da solução. Isto pode ser devido à solubilização de compostos orgânicos da matriz, além das quantidades adicionais de ácido incorporadas em cada novo ciclo. Nas etapas de lavagem, no entanto, ocorre um aumento do pH, possivelmente devido à remoção do excesso de ácido retido na madeira descontaminada. Espera-se que com lavagens sucessivas, o pH do extrato fique próximo ao pH natural da água utilizada.

Em relação à condutividade, observa-se que com exceção do segundo ciclo de extração, ocorre uma diminuição da mesma ao longo dos ciclos. Esta mesma tendência também é observada com a DQO e com o COT. Esses resultados estão relacionados, provavelmente, à solubilização de elementos da matriz da madeira que se solubilizam. Possivelmente, no primeiro ciclo de extração, não se consegue a máxima extração, que só vai ser atingida no segundo ciclo.

O efluente gerado (principalmente no 1^o e no 2^o ciclo) no processo de extração de Cu, Cr e As da madeira tratada não somente é rico em metais e outros elementos, mas também tem carga orgânica elevada e pH ácido. Desta forma, não poderá ser descartado na maneira como se encontra. Assim, após um processo de recuperação, por exemplo, dos elementos tóxicos presentes neste efluente, a correta avaliação dos parâmetros apresentados na Tabela 5.24 é essencial, uma vez que o controle da maioria deles, é recomendada em resoluções de órgãos ambientais (Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA 128/2006, Resolução do CONAMA 357/2005), como padrões de emissão a serem atendidos para um correto descarte do efluente.

5.12. Influência de B e F na Remoção de Cu, Cr e As e na Qualidade do Efluente Gerado

Neste estudo, empregou-se duas amostras de madeira tratada com CCA e, posteriormente, retratadas com preservantes à base de B e F. Como o retratamento ocorre na região mais interna da madeira (cerne), utilizou-se as regiões cerne e alburno. Para uma melhor comparação, a amostra 2982 (empregada em todos os estudos anteriores de extração) também foi submetida à extração, porém nas regiões cerne e alburno. Como o objetivo do estudo foi verificar se os elementos B e F exerceriam alguma influência na remoção de Cu, Cr e As, as três amostras foram submetidas ao mesmo processo de extração desenvolvido, porém empregando-se o reator 2 para uma escala de 30 g em 300 mL de extrator. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.25.

Tabela 5.25. Extração de Cu, Cr e As de amostras de postes retratados com B e F empregando-se as regiões cerne e alburno e o reator 2. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica a 500 rpm.

Poste 8423 ^a						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1857,0	83,3	3959,9	83,7	1264,0	83,6
2 ^o ciclo	227,6	10,2	596,3	12,6	152,3	10,1
3 ^o ciclo	31,5	1,4	117,5	2,5	24,5	1,6
1 ^a Lavagem ^b	1,9	0,1	10,0	0,2	2,3	0,2
2 ^a Lavagem	0,2	0,0	1,6	0,03	0,4	0,0
3 ^a Lavagem	0,0	0,0	0,5	0,01	0,1	0,0
Remoção total (%)		95		99		95

Poste 2944 ^b						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1775,0	84,5	2894,6	82,5	2847,0	84,9
2 ^o ciclo	147,6	7,0	384,4	11,0	289,8	8,6
3 ^o ciclo	25,5	1,2	97,0	2,8	55,1	1,6
1 ^a Lavagem	6,6	0,3	29,7	0,8	24,1	0,7
2 ^a Lavagem	0,2	0,0	2,1	0,1	1,5	0,0
3 ^a Lavagem	0,4	0,0	3,1	0,1	1,6	0,0
Remoção total (%)		93		97		96

Poste 2982 ^c						
Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1304,7	82,1	1897,2	78,1	1994,3	83,1
2 ^o ciclo	124,7	7,8	221,4	9,1	192,2	8,0
3 ^o ciclo	69,1	4,3	166,6	6,9	75,9	3,2
1 ^a Lavagem ^d	13,1	0,8	38,7	1,6	12,7	0,5
2 ^a Lavagem	1,6	0,1	8,3	0,3	2,8	0,1
3 ^a Lavagem	0,9	0,1	4,2	0,2	1,4	0,1
Remoção total (%)		95		96		95

^a concentrações iniciais de Cu, 2230 ug g⁻¹; Cr, 4730 ug g⁻¹; As, 1512 ug g⁻¹; ^b concentrações iniciais de Cu, 2100 ug g⁻¹; Cr, 3510 ug g⁻¹; As, 3354 ug g⁻¹. ^c concentrações iniciais de Cu 1590 ug g⁻¹; Cr 2430 ug g⁻¹; As 2400 ug g⁻¹. As concentrações iniciais foram obtidas através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS; ^d as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

Comparando-se os dados de concentrações iniciais de Cu, Cr e As na amostra 2982 na Tabela 5.25 (extração na região cerne + alburno) com os dados da Figura 5.8 (extração na região cerne) observa-se que ao se empregar a mistura cerne + alburno, ocorreu uma redução média de aproximadamente 20% nas concentrações dos três analitos. Como já discutido anteriormente, essa diminuição é coerente, pois, ao se empregar a mistura cerne + alburno ocorre uma “diluição da amostra” uma vez que, o tratamento preservante atinge a região mais externa da madeira, ou seja, o alburno.

Como pode ser observado na Tabela 5.25, a presença de B e F no meio reacional parece não exercer influência sobre a remoção de Cu, Cr e As, uma vez que, há bastante semelhança nos percentuais de remoção desses elementos ao se fazer uma comparação dos resultados encontrados em amostras de madeira onde B e F estão presentes com amostras onde estes elementos não estão.

Como se verificou que a presença de B e F parece não exercer influência na remoção de Cu, Cr e As, o próximo passo foi verificar se esses mesmos elementos afetam de alguma forma a qualidade do efluente gerado. A verificação foi realizada no efluente gerado a partir da extração do poste 8423, na região do alburno, para comparação com o poste sem retratamento (amostra 2982, Tabela 5.24). Os resultados são mostrados na Tabela 5.26.

Tabela 5.26. Caracterização do efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As em amostras de postes de madeiras tratados com CCA e retratados com preservantes a base de B e F.

Efluente	Parâmetro			
	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)	DQO (g L ⁻¹)	Abs 254 nm
1 ^o ciclo de extração	1,17	24,9	3,47	26,56
2 ^o ciclo de extração	1,08	27,9	3,74	12,18
3 ^o ciclo de extração	1,02	33,9	2,31	8,07
1 ^a etapa de lavagem	1,44	6,5	0,63	1,64
2 ^a etapa de lavagem	1,96	1,3	0,17	0,70
3 ^a etapa de lavagem	2,51	0,3	0,090	0,47

Na Tabela 5.26 pode ser observada a mesma tendência para o efluente gerado na extração de Cu, Cr e As de postes tratados com CCA (Tabela 5.24), ou seja, em relação ao pH, há uma leve diminuição do mesmo para cada ciclo de extração. Nas etapas de lavagem, no entanto, ocorre um aumento do pH. Em relação à condutividade, observa-se que, com exceção do segundo ciclo de extração, ocorre uma diminuição da mesma ao longo dos ciclos. Esta mesma tendência também é observada com a DQO. As diferenças de condutividade, possivelmente, podem ser atribuídas à presença de B e F no efluente gerado no processo de extração. Essa diminuição é, em média, 35% nos três ciclos de extração. Em contrapartida, a DQO e, conseqüentemente, a absorvância em 254 nm aumentam.

Conforme já discutido no item 5.11.1, para um adequado descarte do efluente gerado no processo de remoção de Cu, Cr e As, seja em postes de madeira tratados com CCA ou em postes que receberam tratamento curativo após o tratamento preservante, é essencial uma minuciosa avaliação dos parâmetros contidos na Tabela 5.26 para, desta forma, dar um destino adequado para o mesmo com base nas resoluções de órgãos ambientais específicos.

5.13. Destinação para o Efluente Gerado no Processo de Extração de Cu, Cr e As

Como discutido nos itens 5.11.1 e 5.12, o efluente gerado no processo de remoção de Cu, Cr e As é um efluente não só rico em metais e outros elementos, mas também com carga orgânica elevada e pH ácido. Desta forma, propor um adequado destino para este efluente é bastante importante uma vez que, ao tornar a madeira tratada com CCA um resíduo não perigoso, transfere-se o problema para o efluente e, ao propor um destino para o mesmo, elimina-se essa polêmica questão ambiental.

As maiores quantidades de Cu, Cr e As concentram-se nos extratos resultantes do 10, 20 e 30 ciclos de extração e representam 50% do efluente gerado. A recuperação desses elementos nesse efluente e o correto destino do efluente resultante, já são tema de uma tese de doutorado do Laboratório de

Química Analítica Ambiental da PUCRS. Assim, resta propor um destino adequado para as águas de lavagem. Inicialmente, pretendia-se incorporar essas águas no processo de preservação de postes nas usinas de tratamento, porém uma análise inicial desta solução demonstrou que as quantidades de Cu, Cr e As presentes são insignificantes frente à real concentração dos referidos elementos em uma solução industrial de CCA, inviabilizando assim o processo. A incorporação dessas águas de lavagem na preparação da solução extratora, utilizada no processo de remoção dos analitos, é outra alternativa encontrada. Os resultados para este estudo encontram-se na Tabela 5.27.

Tabela 5.27. Extração de Cu, Cr e As de amostra de um poste retirado de serviço empregando-se o reator 2 e uma razão sólido/líquido de 15%. Utilização das águas de lavagem no preparo da solução extratora. Temperatura de extração: 75 °C; extrator: H₂SO₄ 0,1 M, agitação mecânica: 500 rpm.

Etapa	Cobre		Cromo		Arsênio	
	Remoção		Remoção ^a		Remoção	
	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)	(ug g ⁻¹)	(%)
1 ^o ciclo	1201,7	58,2	1603,8	48,8	1781,3	64,6
2 ^o ciclo	381,3	18,5	770,5	23,5	657,7	23,9
3 ^o ciclo	83,1	4,0	234,5	7,1	159,7	5,8
1 ^a Lavagem ^b	15,5	0,7	42,1	1,3	28,1	1,0
2 ^a Lavagem	2,5	0,12	8,2	0,2	6,5	0,2
3 ^a Lavagem	0,9	0,05	5,0	0,2	3,5	0,1
Remoção %	82%		81		95%	

^a a remoção foi calculada tomando-se como base valores iniciais (Fig. 5.8) obtidos através de decomposição da amostra em forno microondas e determinação dos elementos por ICP-MS; ^b as etapas de lavagem foram realizadas a temperatura ambiente sob agitação.

A comparação da Tabela 5.27 (extração utilizando as águas de lavagens no preparo do H₂SO₄) com as Tabelas 5.20 e 5.21 (extração utilizando água desionizada no preparo do H₂SO₄) mostra que, ao empregar as águas de lavagem no preparo da solução extratora, ocorreu uma redução no percentual de remoção, principalmente, de Cu e Cr. Para As, a redução foi menor. A aplicação do teste de lixiviação foi realizada e os resultados, em mg L⁻¹, para Cu, Cr e As foram 0,02; 0,11 e 0,16, respectivamente. Esses resultados mostram que ao se utilizar as águas de lavagem, o percentual de remoção dos elementos foi menor e, mesmo assim, o resíduo deixou de ser considerado perigoso e a madeira considerada efetivamente

descontaminada. Desta forma, o emprego das águas de lavagem no preparo da solução de extração pode ser considerado um meio promissor para a eliminação de 50% dos efluentes gerados no processo de extração de Cu, Cr e As de madeiras tratadas com CCA.

5.14. Considerações finais

As considerações finais desse estudo em relação ao desenvolvimento da metodologia analítica mostraram que:

Na análise do material de referência certificado “Pine Needles” - SRM 1575a, demonstram que a decomposição em bomba de PTFE com aquecimento em estufa foi adequada para a determinação de Cu e Cr pela técnica de ICP-MS. Vários fatores influenciaram na extração destes elementos, como o tempo de decomposição, a quantidade de amostra, a temperatura e a granulometria. Um tempo de decomposição de 24 horas, utilizando-se uma mistura de HNO₃ e H₂O₂ aquecida a 95 °C e uma massa de amostra de 0,25 g com granulometria < 425 µm, possibilitaram a obtenção de valores de concentração concordantes com os valores certificados para Cu e Cr.

Para As, a decomposição em bomba de PTFE com aquecimento em estufa não foi eficaz. Para este elemento, só foi possível obter resultados concordantes com o valor certificado, quando as amostras foram submetidas à decomposição em forno microondas. Esta metodologia também foi adequada para a determinação de Cu e Cr.

Na comparação entre a decomposição em bomba de PTFE em estufa e a decomposição em forno microondas a aplicação de teste estatístico comprovou que, para a grande maioria dos elementos, nas diferentes amostras de postes de madeira analisadas, os resultados foram significativamente diferentes para um nível de confiança de 95% mostrando, desta forma, que, possivelmente, apenas a decomposição em forno microondas poderá ser empregada na quantificação de Cu, Cr e As em amostras de madeiras tratadas com CCA.

Os resultados obtidos mediante a comparação de duas técnicas instrumentais ICP-MS e FAAS, mostraram que ambas poderão ser empregadas na quantificação de Cu e Cr em amostras de madeira, uma vez que testes estatísticos mostraram que os valores obtidos por ambas as técnicas são estatisticamente equivalentes no intervalo testado (95% de confiança). Para As, no entanto, os resultados obtidos por ICP-MS e HG AAS foram estatisticamente diferentes, sugerindo que uma otimização de parâmetros relacionados à HG AAS é necessária para que a mesma possa ser empregada neste tipo de quantificação.

Em relação à quantificação de Cu, Cr e As em madeira tratada, a metodologia de decomposição em estufa se mostrou eficiente para Cr e Cu, uma vez que a comparação com os resultados fornecidos por outro laboratório (IPT), tido como referência, para este tipo de análises, demonstrou bastante semelhança entre os resultados, com um erro relativo, na maioria dos casos, igual a zero. Entretanto, para As (expresso como As_2O_5), os erros relativos variaram de 10 a 20%.

Para os estudos que envolvam a descontaminação da madeira tratada com CCA, a decomposição em forno microondas e a técnica de ICP-MS devem ser empregadas. A primeira, por ter sido eficiente na decomposição das amostras para a determinação de Cu, Cr e As e, a segunda, por possibilitar a determinação de destes elementos em baixas concentrações nas amostras de madeira descontaminada.

Os resultados obtidos na aplicação de teste de lixiviação em resíduos de madeiras tratadas com CCA mostraram que esses resíduos podem ser classificados como resíduos classe I – perigosos, de acordo com a regulamentação da ABNT NBR 10004, uma vez que os valores de concentrações obtidos para As em 12 amostras de postes de madeira analisadas, foram superiores ao limite máximo permitido (1 mg L^{-1}). Para Cr, o limite estabelecido pela mesma norma (5 mg L^{-1}) foi ultrapassado apenas em 1 das 12 amostras, caracterizando também, em função deste elemento, o resíduo como perigoso.

Os resultados obtidos com o teste de lixiviação em resíduos de madeira contendo F (postes que receberam tratamento curativo), não classificaram esse tipo

de resíduo como perigoso. O mesmo foi classificado como não perigoso classe II. Das 9 amostras testadas, o limite estabelecido pela NBR 10004 (150 mg L⁻¹) não foi ultrapassado em nenhuma delas.

A aplicação do teste de solubilização em postes de madeira que receberam tratamento curativo com preservantes contendo F mostrou que esses resíduos foram considerados resíduos classe II A – não inerte, por apresentarem concentrações de F⁻ superiores aos padrões de potabilidade de água. A concentração de F⁻ obtida foi aproximadamente 17 vezes maior que o limite estabelecido pela ABNT NBR 10006 (1,5 mg L⁻¹). Desta forma, esse tipo de resíduo não pode ser descartado de qualquer forma ou em qualquer lugar, ele precisa necessariamente ser enviado para um aterro apropriado.

Com a aplicação de um planejamento fatorial completo, foi possível reduzir consideravelmente, o número de experimentos para se chegar à condição ideal de remoção de Cr e As de amostras de madeira tratada com CCA. Os fatores que exerceram influência significativa na extração desses elementos foram a temperatura de extração, a concentração do extrator e o tempo de contato. O fator razão sólido/líquido não exerceu influência significativa na extração dos analitos.

Com o aperfeiçoamento da metodologia de extração ácida, foi possível obter um método de extração onde a madeira tratada com CCA tornou-se um resíduo não perigoso.

Os resultados obtidos com a mudança de escala para uma escala piloto (aumento de 10 vezes) mostraram a eficácia do método de extração proposto, uma vez que, os resultados foram bastante semelhantes aos obtidos na escala menor. O teste de lixiviação comprovou a descontaminação da madeira, indicando a possibilidade de aplicação do método em escala industrial.

A presença dos elementos B e F na amostra de madeira não exerceram influência significativa na remoção de Cu, Cr e As. Os resultados obtidos com respeito à extração dos analitos em um poste tratado com CCA foram, praticamente, os mesmos aos obtidos com a extração para poste que recebeu tratamento curativo.

A utilização das águas de lavagem (resultante do processo de extração em ciclos) na preparação da solução extratora demonstrou ser uma excelente alternativa para reduzir o efluente gerado neste processo. Desta forma, apenas 50% do efluente gerado precisa ser tratado.

6. CONCLUSÕES

A extração da madeira tratada com CCA com H_2SO_4 (0,1 M), realizada em 3 ciclos com aquecimento a 75°C por 2 horas, para cada ciclo e após, a 3 etapas de lavagem por 1 hora cada, possibilitou a remoção de 98, 85 e 97% do As, Cr e Cu, respectivamente. Esses resultados demonstram que a metodologia de extração ácida desenvolvida foi eficaz para remoção de Cu, Cr e As de amostras de postes de madeira.

Desse modo, o resíduo sólido de madeira deixou de ser considerado perigoso podendo ser empregado para fins industriais como fonte de energia, na produção de composto para uso agrícola, como mistura para a obtenção de outros produtos ou ainda, ser enviado para um aterro sanitário sem necessitar de maiores cuidados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Penetração e Retenção de Preservantes em Postes de Madeira, NBR 6232. Rio de Janeiro, 1973.

_____ Projeto de Estruturas de Madeira, NBR 7190. Rio de Janeiro, 1997. 107p.

_____ Resíduos Sólidos – Classificação, NBR 10004. Rio de Janeiro, 2004. 71p.

_____ Postes de Eucalipto Preservado para Redes de Distribuição de Energia Elétrica, NBR 8456. São Paulo, 1984. 31p.

_____ Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos, NBR 10006. Rio de Janeiro, 2004. 3p.

AES Sul – Distribuidora Gaúcha de Energia S/A. Dados e imagens da AES no Brasil, São Leopoldo, 2002. Disponível em: <<http://www.aessul.com.br>> Acesso em: abril 2010.

ALMEIDA, C. M. S. **Estudos sobre a origem e transformação de selênio e de suas espécies químicas ao longo do processo de refino do petróleo.** Rio de Janeiro. 2008. 155p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Pentachlorophenol, ASTM D 1272. EUA, 1996.

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

_____ Standard Methods for Determining Penetration of Preservatives and Fire Retardants, AWPA – A3-08. 2008.

_____ Standard Method for Inspection of Wood Products Treated with Preservatives, AWPA – M2-07, 2007.

_____ Standard Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil-Block Cultures, AWPA – E10-08, 2008.

_____ Standard Method for the Analysis of Wood and Wood Treating Solutions by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, AWPA – A21-08, 2008.

_____ Standard Method for the Analysis of Treated Wood and Treating Solutions by Atomic Absorption Spectroscopy, AWPA – A11-93, 2008.

BARROS NETO, B.; Scarmino, I. S.; Bruns, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. São Paulo: Editora da UNICAMP, 1995. 299p.

BECKER, J. S. **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 496p.

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

BRASIL. Instrução Normativa n. 132, de 10 de novembro de 2006. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA.

BRASIL, BRASÍLIA. Resolução n. 307, de 05 de julho de 2002. Gestão dos resíduos da construção civil. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

BRASIL, SÃO PAULO, Proposta de correção da Resolução CONAMA n. 307 de 05 de julho de 2002 referente à reclassificação da madeira industrializada. Conselho Brasileiro de Construção Sustentável – CBCS.

BRASIL, RIO GRANDE DO SUL, Resolução n. 128, de 24 de novembro de 2006. Fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA.

BRASIL. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

CHARTERM TREATED WOOD RECYCLING. A system for recycling old wooden poles and other treated wood. Disponível em: <<http://www.chartherm.com/english/chartherm/index.html>> Acesso em: março 2011.

CHU, W. K. et al. **Backscattering Spectrometry**, Nova York, EUA: Ac. Press, 1978. 384p.

CLAUSEN, C. A.; Kartal, S.N.; Muehl, J. Particleboard made from remediated CCA-treated wood: Evaluation of panel properties. **Forest Products Journal**, 51, p. 61-64, 2001.

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

CRUZ, M. A. O. **Avaliação de Método Instrumental de Inspeção de Postes de Madeira em Serviço na Rede de Distribuição de Energia Elétrica**. Porto Alegre. 2011. 164p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

EPA – Environmental Protection Agency United States. Toxicity Characteristic Leaching Procedure. EPA SW – 846 – Method 1311, 1992.

FLORES, E. M. M.; Welz, B.; Curtius, A. Determination of mercury in mineral coal using cold vapor generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomization. **Spectrochimica Acta Part B**, 56 (9), p. 1605-1614. 2001.

Forest Products Laboratory. Wood Handbook – **Wood as an Engineering Material**. General Technical Report FPL – GTR – 113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1999. 463 p.

GRANT, W. A. **Methods of surface analysis**, J. M. Walls (Ed), Cambridge, Cambridge University Press, 1989.

GENG, W. et al. Determination of total arsenic in coal and wood using oxygen flask combustion method followed by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, 176, p. 356, 2010.

GEZER, E. D.; Cooper, P. A. Factors affecting sodium hypochlorite extraction of CCA from treated wood. **Waste Management**, 29, p. 3009, 2009.

HAMULA, C. et al. Chromium on the Hands of Children After Playing in Playgrounds Built from Chromated Copper Arsenate (CCA)–Treated Wood. **Environmental Health Perspectives**, 114(3), p. 460, 2006.

HELSEN, L. et al. Low – temperature pyrolysis of CCA – treated wood waste: chemical determination and statistical analysis of metal input and output; mass balances. **Waste Management**, v.17, n.1, p. 79-86, 1997.

_____ Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermo chemical conversion processes. **Environmental Pollution**, 134, p. 301-314, 2005.

_____ Total recycling of CCA treated wood waste by low – temperature pyrolysis. **Waste Management**, 18, p. 571-578, 1998.

HEMOND, H. F.; Solo-Gabriele, H. M. Children's Exposure to Arsenic from CCA-Treated Wooden Decks and Playground Structures, **Risk Analysis**, 24(1). p. 51, 2004.

HILL, S. J. **Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications**. Ukraine: Blackwell, 2007. 427p.

HOSEIN, N. The Environmental Impacts of CCA-Treated Wood and the Implementation of an On-Line Sorting System for Its Separation from C&D Waste Piles. **Master of Science Thesis**, University of Miami, Coral Gables, FL, 2001.

HUMAR, M.; Pohleven, F.; Sentjure, M. Effect of oxalic, acetic acid, and ammonia on leaching of Cr and Cu from preserved wood. **Wood Science Technology**, 37, p. 463-473, 2004.

JANG, Y. C. et al. Leaching of Arsenic, Chromium, and Copper in a Contaminated Soil at a Wood Preserving Site. **Environmental Contamination and Toxicology**, p.808-816, 2002.

JANIN, A.; Blais, J. F.; Drogui, P. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. **Journal of Hazardous Materials**, 169(1), p. 136, 2009.

_____ Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. **Hydrometallurgy**, 96, pg. 318-326, 2009.

JARVIS, K. E.; Gray, A. L.; Houk, R. S. **Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**. London: Blackie & Son Ltd, 1992. 378p.

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

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

_____ Removal of copper chromium, and arsenic from CCA – treated Wood by organic acids released by mold and staining fungi. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 9, p. 33-37, 2006.

_____ Removal of copper, chromium and arsenic from CCA-treated wood onto chitin and chitosan. **Bioresource Techonogy**, 96, p. 389-392, 2005.

_____ Remediation of CCA-C treated wood using chelating agents. **Holz als Roh- und Werkstoff**, 61(5), p. 382, 2003.

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

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

KORMIENKO, M. Sorting Technologies for CCA-Treated Wood Waste. **Master of Science Thesis**, University of Miami, Coral Gables, FL, 1999.

KWON, E. et al. Arsenic on the Hands of Children after Playing in Playgrounds, **Environmental Health Perspectives**, 112(14), p. 1375, 2004.

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

LUNA, A. S. **Química Analítica Ambiental**. Rio de Janeiro: ed. UERJ, 2003. 162p.

MACHADO, G. O. et al. **Minerva**, v. 3, n. 1, p. 1-8, 2006

_____ Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurries using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 18 (4), p. 330-337, 2003.

MAIA, S. M. **Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica**. Florianópolis. 2001. 123p. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

MCMURRY, J. **Organic Chemistry**. Pacific Grove, CA, U.S.A: Brooks/Cole Publishing Company, 1992.

MILLER, J. C.; Miller, J. N. **Statistics for Analytical Chemistry**. 5^a ed. Londres: Horwood, 1988. 211p.

MOGHADDAM, A. H.; Mulligan, C. N. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal, **Waste Management**, 28(3), p. 628, 2008.

Montana Química S. A. Informativo Técnico: destinação final de madeira tratada com CCA. São Paulo, 2010.

MORREL, J. J. **Wood Pole Maintenance Manual**. 1996 ed. Forest Research Laboratory, Oregon State University, Corvallis. Research Contribution 15. 1996. 47p.

NAGATA, N.; Bueno, M. I. M. S.; Zamora, P. G. P. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NUNES, R. M. **Caracterização por Espectrometria de Retro-Espalhamento Rutherford de Filmes Finos de Nitrito e Óxido de Titânio**. Porto Alegre. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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

PAPASSIOPI, N.; Tambouris, S.; Kontropoulos, A. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. **Water, Air, and Soil Pollution**, 109, p. 1-15, 1999.

PEDERSEN, A.J. et al. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in pilot scale. **Engineering Geology**, 77, p. 331-338, 2005.

POZEBON, D. **Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no Plasma em ICP-MS**. Florianópolis. 1998. 193p. Tese (Doutorado em Química Analítica). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-Graduação em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

REED K. et al. Quantification of children's hand and mouthing activities through a videotaping methodology, **Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology**, 9(5), p. 513, 1999.

REVISTA DA MADEIRA. Madeira preservada – os impactos ambientais. São Paulo: n. 16, ano 100, nov. 2006.

_____ Madeira preservada e seus conceitos. São Paulo: n. 103, marc. 2007.

_____ Preservação. São Paulo: n. 68, ano 12, dez. 2002.

RIBEIRO, A. B. et al. Modeling of electro-dialytic and dialytic removal of Cr, Cu and As from CCA – treated wood chips. **Chemosphere**, 66, p. 1716-1726, 2007.

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

SANTOS, F. A. **Uso das Escamas da Pinha da *Araucária angustifolia* para Biosorção de Metais Pesados de Efluentes Industrial de Galvanoplastia**. Porto Alegre. 2007. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SANTOS, H. S. **Padronização de Ensaios para Identificação de Preservantes em Postes de Madeira e Solos de Áreas Controladas**. Porto Alegre. 2010. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

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** 34(5), p. 377, 2000.

SILVA, G. A. **A lixiviação de Cobre, Cromo, Arsênio e Boro em Madeira Recém Tratada com Preservantes Hidrossolúveis, Segundo Procedimentos da NBR 10005:2004**. São Paulo. 2008. 89p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

SIQUEIRA, M. E. P. B.; Fernicola, N. A. G. G. Exposição ocupacional ao pentaclorofenol. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 33, n. 9, p. 42-53, 1981.

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836p.

SOLO-GABRIELE, H. M. et al. Evaluation of XRF and LIBS technologies for on-line sorting of CCA – treated Wood waste. **Waste Management**, 24, p. 413-424, 2004.

_____ Environmental impacts of CCA treated wood: a summary from seven years of study focusing on the US Florida environment. In: **34th Annual IRG Meetings**: Brisbane. IRG/WP 03-50205. Australia.

_____ Disposal practices and management alternatives for CCA-treated wood waste. **Waste Management & Research**, 17, p. 378-389, 1999.

TABACNIKS, M.H.; Martins, J. V. Simultaneous PIXE and RBS analysis at LAMFI-USP. In: **International Workshop on Ion Implantation**: Porto Alegre. 26-30/4/93. Brazil.

TAKASE, I. et al. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p.1132-1144, 2002.

TCL – Madeira Imunizada. 2008. Disponível em: <www.tclmadeiraimunizada.com.br>. Acesso em: 8 junho 2009.

TEÓFILO, R. F.; Ferreira, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas Eletrônicas para Cálculo de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, 29 (2), p. 338-350, 2006.

TERTIAN, R; Claisse, F. **Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis**, Heyden & Son, London, 1971.

THOMAS, R. A. P. et al. Biodegradation of metal - EDTA complexes by an enriched microbial population. **Applied and Environmental Microbiology**, 64, p. 1319- 1322, 1998.

TW Brazil. Características e Recomendações de CCA para Impregnação de Madeira em Autoclave. Parana, 2008. Disponível em: <www.twbrazil.com.br/artigos.php>. Acesso em: 15 agosto 2009.

VARIAN. Operation Manual. **Vapor Generation Accessory VGA-77**. Publicação n. 85 101047 00, Abril, 1997.

VELIZAROVA, E. et al. Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA – treated wood waste Part I. Behaviour of Cu and Cr. **Journal of Hazardous Materials**, B107, p. 103-113, 2004.

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

WASAY, S.A.; Barrington, S.; Tokunaga, S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns. **Water, Air, and soil Pollution**, 127, p. 301-314, 2001.

WELZ, B.; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3^a Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941p.

WOODWARD, L. J. Effective Management of Timber Power Poles. Cheltenham: Preschem, 1998. Relatório de pesquisa.

8. ANEXOS

Anexo A:

Tabela A.1: Dados adicionais das amostras utilizadas no trabalho

Amostras	Umidade (%)	Densidade Aparente (kg m ⁻³)	Espécie provável	Classe	Idade	Data retirada	Preservante	Município
Poste 1	13,19	509	<i>E. grandis</i>	1	-	-	CCA	-
Poste 2	13,24	502	<i>E. grandis</i>	1	-	-	CCA	-
Poste 3	13,31	713	<i>E. saligna</i>	1	-	-	CCA	-
Poste 4	24,22	649	<i>E. grandis</i>	1	-	-	CCA	-
214 C29	-	-	-	2	-	06/10	CCA; B/F	Canoas 2
1765	-	-	-	4	20	07/08	CCA; B	Canoas 2
1868	8,87	969	<i>C. citriodora</i>	4	6	07/08	CCA; B	Canoas 2
1943	11,66	658	<i>E. saligna</i>	4	-	08/08	CCA; B	Canoas 2
1948	13,12	637	<i>E. grandis</i>	4	29	08/08	CCA; B	Canoas 2
2074	15,50	618	<i>E. grandis</i>	1	-	05/08	CCA; B	Canoas 2
2075	14,0	573	<i>E. grandis</i>	1	-	05/08	CCA; B	Canoas 2
2944	13,5	482	<i>E. grandis</i>	2	19	03/11	CCA; B/F	Estância Velha
2982	9,91	567	<i>E. grandis</i>	3	14	01/09	CCA; B/F	Estância Velha
4716	-	-	-	2	17	03/11	CCA; B/F	Santana do Livramento
8316	-	-	-	2	21	04/11	CCA; B/F	Santa Maria
8385	-	-	-	2	6	05/11	CCA; B/F	Santa Maria
8419	-	-	-	2	-	04/11	CCA; B/F	Santa Maria
8423	-	-	-	2	-	05/11	CCA; B/F	Santa Maria
m2	-	-	<i>Desconhecida</i>	-	-	-	CCA	-
m3	-	-	<i>Desconhecida</i>	-	-	-	CCA	-
m4 (B)	6,04	779	<i>C. Citriodora</i>	-	-	-	CCA	-
Moirão 3	15,32	953	<i>C. Citriodora</i>	-	-	01/09	CCA; B/F	Canoas
Moirão 10	14,30	909	<i>C. Citriodora</i>	-	-	01/09	CCA; B/F	Canoas

Anexo B:**Impregnação (Kartal, 2003) de amostras de eucalipto realizada em laboratório (espécie desconhecida)**

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

Para completa reação de fixação dos constituintes do preservante nos componentes da madeira, as amostras foram deixadas em repouso por um período de duas semanas em ambiente seco, com temperatura e umidade controladas ($23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 65% de umidade relativa). Após, as amostras foram moídas e submetidas ao processo de decomposição em estufa.

Anexo C:

Impregnação de amostras de eucalipto de diferentes espécies realizada em laboratório, utilizando bomba de vácuo (AWPA, E10 – 08, 2008)

Para esta impregnação, foram utilizadas amostras de postes novos de três espécies diferentes. Duas da espécie *Eucalyptus* e uma da espécie *Corymbia*: *E. saligna* e *E. grandis* e *C. citriodora*. Para cada uma das impregnações utilizou-se 14 amostras constituídas de blocos de dimensões 19x19x19 mm.

Para a espécie *C. citriodora*, 5 diferentes regiões do poste foram impregnadas (A, B, C, D e E) enquanto que para as outras duas espécies apenas 3 diferentes regiões foram selecionadas (B, C e D). Na Figura C1 é mostrado um desenho esquemático da região do poste onde foram retiradas as amostras (blocos).

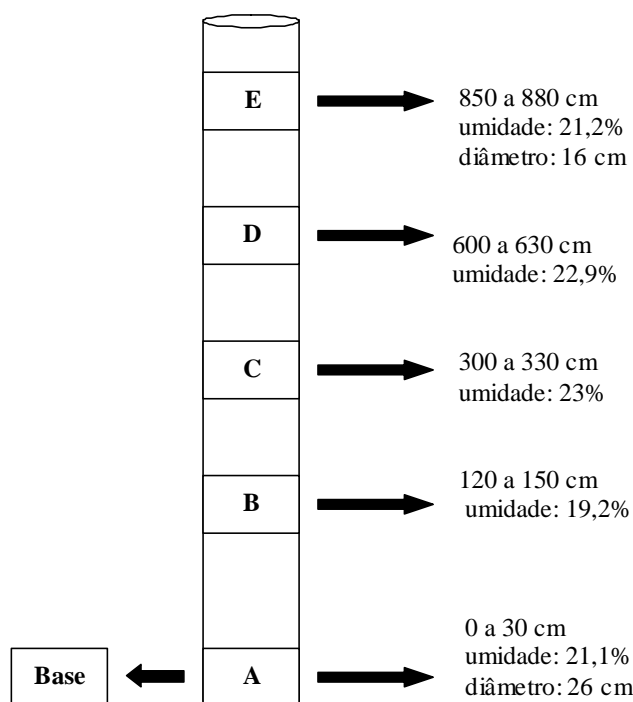


Figura C.1. Esquema destacando as regiões onde as amostras (blocos) foram coletadas em postes novos.

Antes da impregnação, as amostras foram deixadas em repouso para secar por um período de duas semanas à temperatura de 23 °C e umidade relativa de 65%. Após pesagem, cada um dos 11 grupos de blocos de amostras foram

submetidos à impregnação á vácuo, conforme indicado pela figura C2. Primeiramente, foi feito um vácuo inicial para que houvesse a abertura das fibras da madeira e a entrada da solução preservante fosse facilitada. Após, aos poucos, a solução de CCA (1%) foi introduzida até que todos os 14 blocos ficassem submersos. Quando todos os blocos estavam submersos, o vácuo foi lentamente quebrado, por um período de 15 minutos. Em seguida, o copo béquer contendo os blocos foi retirado e deixado 30 minutos em repouso. Após, com o auxílio de uma pinça, os blocos foram retirados e emborcados sobre papéis toalha para que o excesso de solução de CCA fosse retirado. Em seguida, as amostras foram pesadas e deixadas em repouso por um período de duas semanas para que as reações de fixação se completassem. Este mesmo procedimento foi repetido para os outros 10 grupos de blocos de amostras restantes.

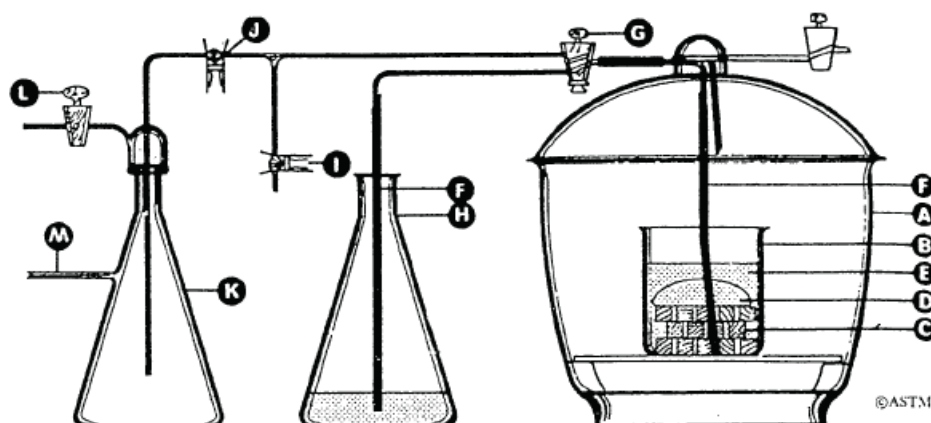


Figura C.2. Aparato para impregnação a vácuo; (A) dessecador para vácuo; (B) copo béquer, para tratamento da madeira; (C) blocos de madeira para teste; (D) contra peso; (E) solução de tratamento; (F) tubos de polietileno; (G) válvula de fechamento de três vias; (H) frasco contendo solução de tratamento; (I) válvula de controle de pressão; (K) frasco para armadilha de vácuo; (L) válvula de fechamento de ar; (M) linha para fonte de vácuo.